

В.Е.Лотош

**Фундаментальные основы
природопользования**

КНИГА ТРЕТЬЯ

**ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

ВЕЛ-94

**Екатеринбург
2007**

Уральский государственный университет путей сообщения

В.Е.Лотош

Фундаментальные основы
природопользования

КНИГА ТРЕТЬЯ

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Екатеринбург
2007

УДК 502.1(075.8)

ББК 20.18я73-1

Л 804

Рецензенты:

научно-проектная фирма «ЭКО-ПРОЕКТ»;

Е.В.Мигалатий – заведующий кафедрой водного хозяйства и технологии воды УГТУ-УПИ, д-р техн. наук, профессор

Лотош В.Е.

Л 804 Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.

Главное содержание предлагаемой книги составляет описание основных технологий и проблем переработки наиболее крупнотоннажных отходов, образующихся в первом переделе, промышленной инфраструктуре (энергетика), при бытовом и социальном обслуживании населения. В совокупности в ней рассматриваются, по существу, все основные технологии и общие вопросы переработки и утилизации промышленных и бытовых отходов.

«Переработка...», как и предшествующие ей книги 1 и 2, предназначена для студентов эколого-экономических и инженерных специальностей вузов и может быть полезна специалистам различных отраслей народного хозяйства, интересующимся проблемами общей и прикладной экологии.

Ил. 51, табл. 30, библи. 801 наим.

К 50-летию УрГУПС

Учебное издание

Лотош Валерий Ефимович

Фундаментальные основы природопользования

Книга третья

**Переработка отходов
природопользования**

В авторской редакции

Компьютерный набор, верстка и оригинал-макет:
Лотош Л.С., Лотош Е.В.

Подписано в печать 12.01.07. Формат 60 x 84¹/₁₆. Гарнитура «Академия».
Печать офсетная. Уч.-изд.л. 28,9. Усл.печ.л. 29,5.
Заказ 16. Тираж 250 экз. (1-й завод)

Отпечатано в цехе оперативной полиграфии
ОАО «Полиграфист»
620151, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 22.

Сведения об авторе

Окончание средней школы №9 г. Биробиджана с номинацией на золотую медаль (1955 г.), Иркутский горно-металлургический институт (1955-1960), Сталинский алюминевый завод, Красноуральский медеплавильный комбинат, институт «Унипромедь» в Свердловске (1960-1964), очная аспирантура УПИ по кафедре теории металлургических процессов (1964-1967), отдел окускования института «Уралмеханобр» (1969-1993), кафедра экономики природопользования Уральского государственного экономического университета (1993-2000), кафедра инженерной защиты окружающей среды (УрГУПС, с 2000 г).



Кандидат техн. наук (специальность «Металлургия цветных металлов», 1968), доктор техн. наук (специальности: «Металлургия черных металлов»; «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»; 1991). Ученое звание ст. научного сотрудника по специальности «Металлургия черных металлов» (1977); ученое звание профессора по кафедре экономики природопользования (1995); диплом университета марксизма-ленинизма по философскому отделению (1963).

Автор свыше 230 опубликованных работ, преимущественно в изданиях первого списка, включая 7 книг (суммарно — более 170 п.л.), 39 изобретений, в том числе патентов США и Швеции.

Некоторые приоритетные научно-технические разработки:

непрерывное одностадийное конвертирование медных штейнов до черновой меди в трехслойной ванне (1960);

принцип и метод ускоренного твердения безобжиговых окатышей (1970);

научные и технические основы безобжигового окускования тонкодисперсных материалов с применением минеральных вяжущих (1970-1991);

концепция попутной утилизации отходов различного состава в крупнотоннажных индустриальных технологиях (1992);

критериальный анализ и ранжирование эколого-технологических процессов и мероприятий (с 1993);

логический анализ научно-технических предложений (1996);

о недостижимости безотходных технологий (2001);

о принципиальной неисчерпаемости природных ресурсов (2005);

Человечество не причастно к повышению уровня Мирового океана (2006);

экономическая самодостаточность пенсионеров (2004);

механизм отторжения результатов НТР на советском и постсоветском пространствах (2006);

Национальная идея: обратить вспять катастрофу депопуляции (2004).

Оглавление

Предисловие	3
Глава первая. Общие сведения об отходах	5
1.1. Определение.....	5
1.2. Классификация и группы опасности отходов.....	8
1.2.1. Классификация.....	8
1.2.2. Определение класса опасности отходов.....	11
1.3. Масштабы образования и накопления.....	18
1.4. Способы переработки.....	21
1.4.1. Исходные положения.....	21
1.4.2. Классификация.....	22
1.5. Оборудование термических способов.....	26
1.5.1. Сжигание отходов.....	27
1.5.1.1. Твердые и пастообразные.....	27
1.5.1.2. Жидкие и газообразные.....	32
1.5.2. Газификация и пиролиз.....	40
1.6. Недостижимость безотходных технологий.....	44
Глава вторая. Отходы добычи и обогащения полезных ископаемых	48
2.1. Общие сведения.....	48
2.2. Рудные.....	50
2.2.1. Черная металлургия.....	50
2.2.1.1. Характеристика отвальных пород и хвостов обогащения.....	50
2.2.1.2. Производство вяжущих и строительных материалов.....	51
2.2.1.3. Получение других продуктов.....	53
2.2.2. Цветная металлургия.....	54
2.2.3. Горно-химические отходы.....	56
2.3. Нерудные.....	60
2.4. Топливные.....	63
2.4.1. Общая характеристика.....	63
2.4.2. Вскрышные породы угледобычи.....	64
2.4.3. Метановые выделения угольных шахт.....	65
2.4.4. Отходы углеобогащения.....	67
2.4.5. Нефтеотходы.....	69
Глава третья. Железосодержащие пыли и шламы черной металлургии	75
3.1. Количество, химический состав и свойства.....	76

3.2. Обезвоживание и обогащение.....	79
3.3. Гидрометаллургическая переработка.....	82
3.4. Окускование.....	84
3.4.1. Обжиговые методы.....	84
3.4.1.1. Агломерация.....	84
3.4.1.2. Обоженные и металлизированные окатыши и брикеты.....	85
3.4.2. Безобжиговое упрочнение.....	90
3.4.2.1. Технологии с применением вяжущих.....	90
3.4.2.2. Окускование без связующих.....	98
3.4.3. Сравнение различных способов окускования.....	99
3.5. Вельц-процесс.....	100
3.6. Плавка в жидкой ванне.....	102
3.7. Технологии с использованием нетрадиционных источников энергии.....	103
3.8. Пирометаллургические методы обогащения.....	107
3.9. Другие способы.....	110

Глава четвертая. Отходы обработки и амортизации

черных металлов.....	112
4.1. Окалина и шламы прокатного производства.....	112
4.2. Травильные растворы.....	119
4.3. Осадки стоков гальванических производств.....	122
4.3.1. Общие сведения.....	122
4.3.2. Направления утилизации.....	124
4.3.2.1. Цементы и безобжиговые строительные материалы	124
4.3.2.2. Обоженные строительные материалы.....	127
4.3.2.3. Сплавленные и окомкованные продукты.....	129
4.3.2.4. Metallургическая переработка и другие способы...	130
4.4. Металлолом.....	132
4.4.1. Образование, классификация, требования.....	132
4.4.2. Основные схемы и оборудование для утилизации.....	133

Глава пятая. Metallсодержащие материалы производства

цветных металлов.....	140
5.1. Краткая характеристика номенклатуры цветных металлов и ресурсов вторичного сырья.....	140
5.2. Metallургия тяжелых цветных металлов.....	142
5.2.1. Производство меди.....	142
5.2.1.1. Переработка рудного сырья.....	142
5.2.1.2. Утилизация вторичных материалов.....	146
5.2.2. Получение никеля.....	149

5.2.3. Metallургия свинца.....	153
5.2.3.1. Отходы первичного сырья.....	154
5.2.3.2. Вторичные материалы.....	157
5.2.4. Цинксодеpжащие отходы.....	160
5.2.4.1. Собственное производство.....	161
5.2.4.2. Ресурсы других отраслей.....	164
5.3. Metallургия легких металлов.....	166
5.3.1. Комплексная переработка нефелиновых концентратов... ..	167
5.3.2. Использование красных шламов.....	170
5.3.3. Утилизация отходов электролизного и криолитового производств, лома алюминия.....	172
5.4. Ртутьсодержащие отходы.....	176
Глава шестая. Metallургические шлаки.....	180
6.1. Общие представления.....	180
6.2. Грануляция шлаков текущей выдачи.....	182
6.3. Получение щебня и песка с извлечением металла.....	187
6.4. Выпуск других строительных материалов собственного производства.....	192
6.4.1. Шлаковая пемза.....	192
6.4.2. Минеральная вата и изделия из нее.....	195
6.4.3. Шлакоситаллы.....	197
6.4.4. Литые изделия.....	198
6.5. Использование шлаков в metallургических переделах.....	199
6.6. Получение вяжущих.....	201
6.6.1. Портландцемент и его разновидности.....	201
6.6.2. Шлакощелочные.....	202
6.6.3. Плавленные цементы.....	203
6.7. Изготовление бетонных и других изделий.....	205
6.8. Применение в сельском хозяйстве.....	207
Глава седьмая. Золо-шлаковые и кремнеземо-глинистые материалы.....	210
7.1. Общая характеристика.....	210
7.2. Утилизация зол и золо-шлаковых смесей.....	213
7.2.1. Вяжущие композиции.....	213
7.2.1.1. Зольно-известковые.....	214
7.2.1.2. Зольно-щелочные.....	215
7.2.1.3. Другие.....	216
7.2.2. Производство строительных материалов и изделий.....	217
7.2.2.1. Бетонные и железобетонные.....	217
7.2.2.2. Кирпич, керамика и другие обожженные материалы	224

7.2.3. Утилизация в металлургии.....	227
7.2.4. Использование в качестве адсорбента и наполнителя...	229
7.3. Применение кремнеземо-глинистых отходов.....	230
7.3.1. Горелые земли и отходы глин.....	230
7.3.2. Пыли и шлаки ферросплавного производства.....	233

Глава восьмая. Неорганические отходы вяжущих, строительных материалов и химических производств.....	235
8.1. Отходы вяжущих.....	235
8.1.1. Цементно-известковые и гипсовые.....	235
8.1.2. Асбестоцементно-магнезиальные.....	238
8.2. Строительные.....	241
8.2.1. Общестроительные.....	241
8.2.2. Огнеупорные.....	244
8.2.3. Стекольные.....	247
8.3. Химическое производство.....	249
8.3.1. Гипсодержащие отходы.....	249
8.3.1.1. Основные виды.....	249
8.3.1.2. Фосфогипс.....	250
8.3.1.3. Сернистый гипс.....	254
8.3.2. Пиритные огарки.....	255
8.3.3. Отходы содового производства.....	258

Глава девятая. Отходы переработки соединений простого органического синтеза.....	262
9.1. Классификация.....	262
9.2. Отходы нефти и нефтепродуктов.....	263
9.2.1. Топливные.....	263
9.2.2. Нефтешламы.....	265
9.2.3. Маслосодержащие.....	270
9.2.3.1. Общие сведения.....	270
9.2.3.2. Утилизационные технологии переработки.....	271
9.2.3.3. Индустриальные методы.....	278
9.2.4. Смазочно-охлаждающие жидкости.....	279
9.2.5. Кислые гудроны, битумы.....	282
9.3. Растворители.....	284
9.4. Жиры.....	287
9.5. Отходы коксохимии.....	290
9.6. Хлорорганические отходы.....	295

Глава десятая. Промышленные отходы высокомолекулярных соединений	302
10.1. Лакокрасочные материалы.....	302
10.2. Пластмассы.....	305
10.2.1. Общая характеристика.....	305
10.2.2. Переработка в изделия.....	306
10.2.3. Термические методы.....	310
10.2.4. Использование в других процессах.....	312
10.2.5. Захоронение и разложение не утилизируемых пластмасс.....	314
10.3. Резина и резинотехнические изделия.....	315
10.3.1. Резиновые и резино-тканевые отходы.....	316
10.3.2. Изношенные шины.....	317
10.3.2.1. Изготовление резиновой крошки.....	318
10.3.2.2. Производство регенерата.....	320
10.3.2.3. Термические способы.....	322
10.4. Отходы химической переработки древесины.....	328
10.4.1. Гидролизные заводы.....	329
10.4.2. Целлюлозно-бумажные комбинаты.....	330
10.5. Древесные отходы.....	333
10.6. Макулатура.....	339
Глава одиннадцатая. Отходы сельского хозяйства и мясопереработки	344
11.1. Краткая характеристика.....	344
11.2. Остатки уборки урожая.....	345
11.3. Переработка мелассы.....	347
11.3.1. Общие сведения.....	347
11.3.2. Перегонка и ректификация спирта.....	349
11.3.3. Утилизация отходов перегонки и ректификации.....	350
11.4. Использование сырья смешанного происхождения.....	352
11.4.1. Производство биогаза и сопутствующих продуктов.....	352
11.4.2. Получение компоста и удобрений.....	356
11.5. Непищевые отходы животного происхождения.....	359
11.5.1. Ресурсная база.....	359
11.5.2. Типовые технологические решения и новые тенденции.....	360
Глава двенадцатая. Канализационные осадки и стоки	364
12.1. Осадки.....	364
12.1.1. Состав, количество, направления утилизации.....	364
12.1.2. Области применения.....	366
12.1.2.1. Сжигание.....	366
12.1.2.2. Производство биогаза.....	372

12.1.2.3. Сельское хозяйство.....	374
12.1.2.4. Другие отрасли и стоимость обработки осадков.....	378
12.2. Сточные коммунальные воды.....	380

Глава тринадцатая. Твердые отходы селитебных

территорий	386
13.1. Твердые бытовые отходы.....	386
13.1.1. Общие сведения.....	386
13.1.2. Получение биогаза.....	389
13.1.3. Аэробная ферментация.....	391
13.1.4. Термические методы утилизации.....	395
13.1.4.1. Сжигание.....	395
13.1.4.2. Газификация и пиролиз.....	401
13.1.5. Комплексная переработка.....	404
13.1.6. Экономическая эффективность утилизации.....	407
13.2. Медицинские отходы.....	411

Глава четырнадцатая. Использование газовых

и энергетических выбросов промышленных технологий	415
14.1. Основные направления утилизации.....	415
14.2. Переработка газов.....	416
14.2.1. Сернистые.....	416
14.2.1.1. Основные источники и характер выбросов.....	416
14.2.1.2. Низкоконцентрированные.....	417
14.2.1.3. Концентрированные.....	422
14.2.2. Сероводородные.....	426
14.2.3. Аммиачные, углеродсодержащие и другие.....	428
14.3. Вторичные энергетические ресурсы.....	430
14.3.1. Общие сведения.....	430
14.3.2. Черная металлургия.....	434
14.3.3. Цветная металлургия.....	439
14.3.4. Другие отрасли.....	441
14.3.5. Особенности утилизации низкопотенциального тепла.....	443
14.3.6. Эффективность использования.....	448

Основные сокращения	450
----------------------------------	-----

Список литературы	452
--------------------------------	-----

**Памяти Учителя
Станислава Иосифовича Попея**

**Не было,
нет
и не будет
безотходных технологий**

Предисловие

«Переработка отходов...» — третья из серии книг о природопользовании, начатой в 1994 г.

Первая из них («Технологии основных производств в природопользовании») издавалась ранее в 1998, 1999, 2001-2002 гг. и одобрена УМО по образованию в области природообустройства в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по эколого-экономическим специальностям. Вторая из книг («Экология природопользования») издавалась в 2000 и 2001-2002 гг., одобрена УМО по образованию в области железнодорожного транспорта и транспортного строительства в качестве учебного пособия по дисциплине «Промышленная экология».

Выпуск каждой из книг решал определенные задачи. В первой из них основное внимание уделено описанию технологий разведки, добычи и непосредственной переработки природных ресурсов, или, иными словами, первого передела. В ней же рассмотрена промышленная инфраструктура (энергетика и транспорт). Такая направленность «Технологий...» обусловлена тем, что первый передел и промышленная инфраструктура индуцируют наибольшее количество загрязнений окружающей среды и подавляющую часть отходов материального производства.

В «Экологии природопользования» наряду с достаточно подробно рассмотренными проблемами общей экологии, стандартами качества и ведущими загрязнителями окружающей среды приоритет был отдан изложению технологий защиты окружающей среды от антропоного воздействия.

Главное содержание третьей книги ФОПП составляет описание основных технологий и проблем переработки отходов природопользования. Отходы образуются в любой области материальной деятельности человека, но прежде всего — в сферах технологий первого передела, промышленной инфраструктуры (энергетика), бытового и

социального обслуживания населения. При этом, чтобы удержать объем книги в разумных пределах, в ней рассмотрены только те проблемы и технологии переработки, которые прошли проверку большую, чем в лабораторных масштабах.

Как и в предыдущих книгах ФОПП, в «Переработке...» в основном излагаются хорошо известные положения наук о природопользовании. Однако в ряде случаев дано авторское видение проблем. В первую очередь это касается таких понятий, как «отходы» и, особенно, «безотходные технологии».

Миф о возможности создания безотходных технологий, всерьез принимаемый в средствах массовой информации и научно-популярных изданиях, в принципе можно объяснить «эффектом попугая», механически повторяющего понравившееся выражение и, применительно к человеку, понимающего его буквально.

Более серьезно то, что «безотходные технологии» присутствуют на страницах научных и учебных изданий. Ответственные наука и просвещение не должны указывать обществу ложные цели, какими бы благими намерениями это ни диктовалось.

Вместе с тем именно потому, что не было, нет и не будет безотходных технологий, всегда будут необходимы технологии переработки отходов и потребность их систематизированного рассмотрения. Как «Переработка...» справилась с последним, автор хотел бы узнать от читателей.

Общие сведения об отходах

1.1. Определение

Отходы являются следствием процесса природопользования, создающего материальную базу для нормального воспроизводства и интеллектуально-духовного развития человечества в течение неопределенно долгого времени на базе ограниченных природных ресурсов, без деградации окружающей среды. Для удовлетворения потребностей людей ежегодно извлекается до 30 млрд т полезных ископаемых, перемещается 100-150 млрд т земных недр. При последующей переработке значительная часть ископаемых не входит в конечные товарные продукты, образуя отходы. Это создает проблемы их складирования, захоронения, защиты окружающей среды и т.п. Так, товарная медь, полученная из руд с обычным ее содержанием 1,0-1,5%, составляет порядка 0,1% от перемещенной для ее производства горной массы. В 1000 раз большее количество материалов переходит в отвалы горно-обогатительных и металлургических предприятий, выбрасывается в атмосферу в виде оксидов серы и других газов. При переработке золотосодержащих руд с концентрацией золота 5 г/т отходы производства превышают массу товарного продукта в несколько сотен тысяч и даже в миллионы раз. Однако и готовые изделия (автомобили, станки, шины, печи, бытовая техника, мебель и т.д.) через определенное время вырабатывают свой ресурс или снимаются с хранения в связи с истечением его сроков, т.е. превращаются в отходы. В них переводится также потребляемое или с просроченным сроком годности продовольствие. Можно констатировать, что в своей материальной деятельности человечество не производит практически ничего, кроме текущих и будущих отходов, ими неизбежно заканчивается жизненный цикл любых материальных объектов, включая живое вещество.

Важно отметить, что, несмотря на частое употребление, понятие «отходы» трактуется неоднозначно, неполно и нечетко.

В Западной Европе с 1988 г. отходами считают вещества, растворы, смеси или другие предметы, для которых не находят прямого применения, но которые можно подвергнуть переработке, сбрасыванию на свалки, сжиганию или уничтожению и удалению другими способами (Печеникова...).

Это определение содержит логическую ошибку «скачок в делении». Из курсов логики известно, что деление понятия должно быть непре-

рывным, т.е. члены деления следует иметь однопорядковыми и ближайшими по отношению к делимому понятию видами. Если же в одном ряду с видами первого порядка называют виды иных порядков, то возникает упомянутая ошибка. Неверно, например, делить леса на лиственные, еловые, пихтовые и другие, поскольку лиственные деревья — это вид первого порядка, а ель и пихта — виды второго порядка (первый порядок здесь — хвойные деревья) по отношению к понятию «леса» (Гетманова).

В рассматриваемом определении понятия «отходы» скачок в делении обусловлен тем, что на одном уровне деления расположены вещества (один из видов материальной субстанции, включающей и энергию), а также растворы, смеси и другие примеси, являющиеся видами вещества. Для устранения скачка в делении из определения следует исключить понятия «растворы, смеси и другие примеси».

Недавно появилось понятие отходов, данное Федеральным законом Российской Федерации (Об отходах...). В соответствии с последним, «отходы производств и потребления (далее — отходы) — остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий или продуктов, которые образовались в процессе производства или потребления, а также товары (продукция), утратившие свои потребительские свойства». Однако и оно содержит логическую ошибку (деление с «неполными членами»). Как известно, необходимо соблюдать соразмерность деления, т.е. объем делимого понятия должен быть равен сумме объемов членов деления. Требуется также, чтобы ни один из членов деления не был пропущен. Такую ошибку содержит, например, деление людей по образовательному уровню на имеющих начальное, среднее и высшее образование, так как пропущены те, у кого нет никакого образования. Во избежание ошибки деления с неполными членами при большом числе членов деления используют выражения «и др.», «и т.д.», «и т.п.».

Ошибка неполного деления понятия «отходы» в законе РФ состоит в том, что в нем не перечислены все возможные группы веществ, к ним принадлежащие. Действительно, к отходам отнесены: 1) некондиционные, т.е. не отвечающие необходимым требованиям (размер, количество и т.п.) *остатки* сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся в процессе производства или потребления; 2) товары (продукция), утратившие свои потребительские свойства. Однако очевидно, что к отходам принадлежат также продукты производства, которые образованы в нем попутно с товарной продукцией, не являются его конечной целью (*нецелевые продукты*), но при наличии определенных условий (экономических, экологических, социальных и др.) возможно их использование в качестве сырья, материалов, полуфабрикатов в данном и/или других производствах. В качестве примера ука-

жем, что в первом из рассматриваемых здесь случаев к отходам можно отнести остатки пряжи, металлическую обрезь, во втором — отработавшие ресурс или морально устаревшие машины и оборудование, продовольствие с истекшим сроком хранения. К нецелевым продуктам принадлежат шлаки, пыли, шламы, осадки сточных вод, отвалы породы, хвосты обогащения, отходящие газы, их тепловой ресурс и т.д.

Из изложенного следует, что отходы производства могут быть остатками сырья, материалов, полуфабрикатов, но не остатками «иных изделий и продуктов», как утверждает в законе. Скорее речь должна идти об «останках» товарной продукции, полностью или частично утратившей свои потребительские свойства в процессе использования или хранения. Тем более остатками не являются нецелевые продукты производства. По массе они зачастую превосходят товарную продукцию в сотни, тысячи и более раз. Неучет целевых продуктов производства в качестве одного из видов отходов приводит к еще одной логической ошибке рассматриваемого закона РФ — ошибке слишком узкого определения, когда объем определяющего понятия меньше объема определяемого.

Таким образом, понятие отходов, если исключить очевидные логические неточности в законе РФ, можно свести к следующему: «отходы производства и потребления (далее — отходы) — некондиционные остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся в процессе производства и потребления товарной продукции, или товарная продукция, полностью или частично утратившая свои потребительские свойства в процессе использования или хранения, или нецелевые продукты производства, образованные попутно с товарной продукцией, которые при наличии определенных социально-эколого-экономических условий могут быть использованы в качестве сырья, материалов, полуфабрикатов».

В некоторых случаях из понятия отходы вычлениют *отбросы* и *мусор*. К первым относят отходы производства и потребления, применение которых в народном хозяйстве в настоящее время невозможно или экономически нецелесообразно. К мусору причисляют смесь твердых бытовых и строительных отбросов случайного состава.

В последние годы увеличился выход опасных отходов. К сожалению, формулировка и этого понятия, содержащаяся в Федеральном законе РФ, не приемлема. Закон гласит, что «опасные отходы — отходы, которые содержат вредные вещества, обладающие опасными свойствами (токсичностью, взрывоопасностью, пожароопасностью, высокой реакционной способностью) или содержащие возбудителей инфекционных болезней, либо которые могут представлять непосред-

венную или потенциальную опасность для окружающей природной среды и здоровья человека самостоятельно или при вступлении в контакт с другими веществами».

Очевидно, что данное определение алогично. Оно содержит распространенную логическую ошибку («круг в определении»), когда определяемое и определяющее понятия буквально повторяют друг друга в отличительных признаках (например, масло — это то, что масляное). Действительно, по мнению законодателей, опасные отходы содержат вещества, обладающие *опасными* свойствами либо могущие представлять непосредственную или потенциальную *опасность*. Автор придерживается логически выверенного определения: «опасные отходы — отходы, содержащие вещества, обладающие специфическими свойствами (токсичность, инфекционность, взрывчатость, пожароопасность и др.), превращающимися эти вещества при определенных их количествах, концентрациях и формах существования в непосредственную или потенциальную угрозу жизни и здоровью людей или окружающей среде самостоятельно или при вступлении в контакт с другими веществами».

К опасным относят прежде всего неиспользованные ядохимикаты и лекарственные вещества с просроченным сроком годности, отходы, содержащие канцерогенные, мутагенные, тератогенные вещества и др. Особую проблему представляют радиоактивные отходы, являющиеся обычно предметом специального рассмотрения.

В США 41% отходов классифицируют как особо опасные, в Венгрии — 33,5%, однако во Франции и Великобритании они составляют 3-6%, в Италии и Японии — только 0,3%. В России их масса достигает 5%.

1.2. Классификация и группы опасности отходов

1.2.1. Классификация

Классификация отходов проводится по ряду признаков. Наиболее общим является деление по форме материальной субстанции, в которой они находятся. По этому признаку отходы разделяют на *вещественные* и *энергетические*. К последним относятся механические колебания и волны, электромагнитные поля (Кн. 2, разд. 2.6.1).

Отходы в вещественной форме различают по:
агрегатному состоянию — газообразные, жидкие, твердые и условно твердые (пастообразные);
химическому составу — органические и неорганические;

генезису (происхождению) — бытовые и производственные (промышленные, сельскохозяйственные, промысловые);

возможности применения — вторичные материальные ресурсы, которые используются или пригодны к эффективному употреблению на данном этапе развития науки и техники; отбросы;

токсическому действию — первый класс (чрезвычайно опасные вещества), второй (высокоопасные), третий (умеренно опасные) и четвертый (малоопасные). Подробно классы опасности рассмотрены в разд. 1.2.2;

способности к самостоятельному горению — горючие и негорючие. Возможны и другие признаки деления отходов.

В области государственного управления при обращении с отходами для учета, контроля, нормирования и т.д. Госкомэкологией России был разработан Федеральный классификационный каталог отходов, который зарегистрирован в Минюсте России 29.12.1997 (рег. № 1445). Для формализации видов отходов, удобства передачи информации, ее сбора и обработки введена кодовая система Каталога отходов. Последний содержит перечень их видов, систематизированных по совокупности приоритетных признаков: происхождению, агрегатному состоянию, химическому составу, экологической опасности. Каждому виду присваивается шестизначный код.

Каталог имеет пять уровней классификации, расположенных по иерархическому принципу (блоки, группы, подгруппы, позиции и субпозиции). Высшим уровнем классификации являются блоки, сформированные по признаку происхождения отходов:

органического природного происхождения (животного и растительного);
минерального происхождения;
химического происхождения;
коммунальные (включая бытовые).

Каждый блок состоит из групп, которые делятся на подгруппы. В каждой подгруппе выделяются позиции и соответствующие им субпозиции. Разделение на группы, подгруппы, позиции и субпозиции основано на следующих признаках:

происхождение сырья;
принадлежность к определенному производству, технологии;
химический состав;
агрегатное состояние и другие свойства.

Позиция представляет собой полную характеристику вида отхода в отличие от верхних уровней классификации. Субпозиция включает в себе информацию об экологической опасности конкретного вида отхода. Название виду присваивается с учетом происхождения и химического состава отхода.

В Каталоге принято обозначение кодов арабскими цифрами, но в шестом разряде кода могут быть и буквенные символы некоторых видов отходов. Структура кодового обозначения построена по десятичной системе и включает в себя код блока, группы, подгруппы, позиции и субпозиции.

Блок обозначается цифровым кодом с одной первой значащей цифрой, отличной от нуля, например 100 000.

Группа обозначается цифровым кодом с двумя первыми значащими цифрами, отличными от нуля, например 110 000.

Подгруппа обозначается цифровым кодом с тремя первыми значащими цифрами, отличными от нуля, например 111 000.

Позиция обозначается цифровым кодом с пятью первыми значащими цифрами, отличными от нуля, например 111 110.

Субпозиция обозначается шестизначным цифровым кодом, например 111 111.

Блок, группа и подгруппа отражают развернутую характеристику происхождения отхода, а позиция и субпозиция — его состав и свойства. Шестая цифра кода обозначает уровень экологической опасности отхода в соответствии с установленным классом опасности. Для каждого отхода должен быть определен его вид (шестизначный код). При поиске вида отхода в Каталоге определяющим является код, а не наименование отхода.

Для наглядности ниже приведено расположение одного из видов отходов в Федеральном классификационном каталоге.

Коды отходов	Наименование
500 000	Отходы химического происхождения
510 000	Отходы оксидов, гидроксидов, солей
511 000	Гальванические шламы
513 000	Отходы оксидов и гидроксидов
515 000	Отходы солей
520 000	Отходы кислот, щелочей и концентратов
521 000	Отходы неорганических кислот
522 000	Отходы органических кислот
524 000	Отходы щелочей
527 000	Концентраты

Ведение Каталога (формирование и постоянное наполнение его конкретным содержанием) будет осуществляться на основе исходных данных, которые представляются по установленной форме производителями отходов. Принят следующий порядок учета отходов в Каталоге.

1. Учету подлежат все виды отходов, за исключением радиоактивных и захороненных на объектах размещения отходов до 31.12.1997 г.

2. Производитель отходов представляет в территориальный экологический орган России заявку на их учет в Каталоге, которая включает сведения о происхождении, агрегатном состоянии, химическом составе отходов (процентное содержание компонентов с указанием методов его определения), классе опасности.

3. Территориальный орган составляет региональный реестр отходов, классифицированный до уровня подгрупп, и направляет его вместе с исходными данными в Главное управление аналитического контроля экологической службы России (ГУАК).

4. После проведения государственной экологической экспертизы представленных материалов ГУАК осуществляет классификацию отходов по видам и представляет региональный реестр отходов с установленными кодами на согласование в экологическую службу России. Последняя направляет территориальному органу согласованный региональный реестр отходов с установленными кодами. Территориальный орган выдает производителю отхода «Паспорт отхода».

1.2.2. Определение класса опасности отходов

Порядок определения неоднократно менялся в соответствии с нормативными документами различных ведомств. Например, в СССР его находили расчетом в согласии с разработкой «Предельное содержание токсичных соединений в промышленных отходах, обуславливающее отнесение этих отходов к категории токсичности» № 3170-84. — М.: Минздрав СССР, 1985. В рекомендуемых методах расчета класса опасности используются значения ПДК химических веществ в почве, концентрации компонентов в общей массе отходов, растворимости химических компонентов в воде.

Для определения класса токсичности на основе ПДК химических веществ в почве рассчитывается индекс токсичности (K_i) по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_B)_i}, \quad (1.1)$$

где ПДК_i — предельно допустимая концентрация в почве i-го токсичного химического вещества, содержащегося в отходе; S — безразмерный коэффициент, отражающий растворимость его в воде; C_B — содержание данного компонента в общей массе отхода, т/т.

Величину K_i округляют до первого десятичного знака после запятой.

Рассчитав K_i для отдельных компонентов отхода, выбирают 1-3 ведущих компонента, имеющих минимальное значение K_i , причем $K_1 < K_2 < K_3$. Кроме того, должно выполняться условие: $2K_i > K_3$. Затем находят суммарный индекс токсичности (K) по формуле:

$$K_i = \frac{1}{n^2} \sum_1^n K_i, \quad (1.2)$$

где $n \leq 3$, после чего определяют класс токсичности с помощью вспомогательной табл. 1.1, в согласии с «Методическими указаниями по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами». М.: Минздрав СССР, 1987, № 4266-87.

Таблица 1.1

Классификация опасности химических веществ на основе их ПДК в почве

Расчетная величина К по ПДК в почве	Класс токсичности	Степень опасности
Менее 2	1	Чрезвычайно опасные
От 2 до 16	2	Высокоопасные
От 16,1 до 30	3	Умеренно опасные
Более 30	4	Малоопасные

В России в настоящее время действуют «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления» (СП 2.1.7.1386-03). Правила не распространяются на радиоактивные, взрыво- и пожароопасные отходы, а также на отходы, способные вызвать инфекционные заболевания (пищевых и лечебно-профилактических учреждений, осадки хозяйственно-бытовых СВ и т.п.). Отнесение к классам опасности перечисленных категорий отходов производится на основании иных нормативно-методических документов.

Как и загрязняющие вещества, отходы по степени воздействия на окружающую среду распределяются на четыре класса опасности. Первый класс — чрезвычайно опасные, второй — высокоопасные, третий — умеренно опасные и четвертый — малоопасные отходы.

Класс опасности может быть определен расчетным и/или экспериментальным методом. Первый применяется, если известен качественный и количественный состав отходов и в литературных источниках имеются необходимые сведения для определения показателей опасности компонентов отхода. В противном случае определение производится экспериментально.

Ниже излагаются основные положения расчетного метода определения класса опасности токсичных отходов по СП 2.1.7.1386-03.

Отнесение отхода к классу опасности расчетным методом осуществляется на основании величины суммарного индекса опасности К, оп-

ределенного по сумме показателей опасности веществ, составляющих отход (K_i). Результаты расчетного определения класса опасности отхода оформляют в виде табл. 1.2.

Перечень компонентов отхода и их количественное содержание устанавливаются по результатам качественного и количественного химического анализа или по составу исходного сырья и технологии его переработки.

Показатель опасности компонента отхода K_i рассчитывается как отношение концентрации компонента отхода C_i (мг/кг) и коэффициента степени опасности компонента W_i :

$$K_i = C_i / W_i \quad (1.3)$$

$$\lg W_i = 1,2 (X_i - 1), \quad (1.4)$$

где X_i — усредненный параметр опасности компонента отхода.

Алгоритм определения усредненного параметра опасности компонента отхода X_i производится следующим образом.

На основе качественного состава отхода проводится информационный поиск токсикологических, санитарно-гигиенических и физико-химических показателей опасности каждого его компонента.

Таблица 1.2

Показатели опасности и концентрации компонентов отходов

Показатели опасности	Наименование компонентов отхода и его концентрации С (мг/кг)						Ис-точ. инф.
	Компон. 1, С мг/кг		Компон. 2, С мг/кг		Компон. n, С мг/кг		
	Числ. знач.	балл	Числ. знач.	балл	Числ. знач.	балл	
ПДК _п							
X_i							
W_i							
K							

Показатели опасности выбирают из перечня табл. 1.3, а их значения — из нормативных документов и литературных источников, при этом приводятся полные библиографические данные использованного источника информации.

По значению показателя опасности компоненту отхода присваивается балл от 1 до 4, в соответствии с табл. 1.3. В расчете используются первые двенадцать показателей. При отсутствии в справочной литературе информации по ним, используются данные по остальным показателям.

Таблица 1.3.

Токсикологические, санитарно-гигиенические и физико-химические показатели компонентов отхода

№	Показатели опасности		Уровни и критерии опасности			
			1	2	3	4
1	ПДК _П (ОДК) химических веществ (мг/кг)	неорган.	<5	5-50	51-1000	>1000
		органич.	<1	1-9,9	10-99,9	>100
2	ПДК _В (ОДУ) (мг/л)		<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
3	ПДК _{Р.З.} (мг/м ³)		<0,1	0,1-1	1,1-10	>10
4	ПДК _{С.С.(М.Р.)} (ОБУВ) (мг/м ³)		<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
5	Класс опасности в воде		1	2	3	4
6	Класс опасности в раб. зоне		1	2	3	4
7	Класс опасности в атмосферном воздухе		1	2	3	4
8	Класс опасности в почве		1	2	3	4
9	DL50 (мг/кг) перорально		<15	15-150	151-5000	>5000
10	CL50 (мг/м ³)		<500	500-5000	5001-50000	>50000
11	Канцерогенность		Доказана для человека	Доказана для животных	Есть вероятность для животных	Неканцероген (доказано)
12	Lg(S, мг/л/ПДК _В)		>5	5-2	1,9-1	<1
13	Lg(C _{НАС} , мг/м ³ /ПДК _{Р.З.})		>5	5-2	1,9-1	<1
14	ПДК _{ВР} (мг/л)		0,001	0,001-0,01	0,011-0,1	>0,1
15	DL50(skin) (мг/кг)		<100	100-500	501-2500	>2500
16	CL50(w)(мг/л/96 ч)		<1	1-5	5,1-100	>100
17	Lg(C _{НАС} , мг/м ³ /ПДК _{С.С./М.Р.})		>7	7-3,9	3,8-1,6	<1,6
18	КВИО		>300	300-30	29-3	<3
19	Log Kow (октанол/вода)		>4	4-2	1,9-0	0

№	Показатели опасности	Уровни и критерии опасности			
		1	2	3	4
20	Персистентность: трансформация в окружающей среде	Образование более токсичных продуктов, в т.ч. об-ладающих отдаленными эффектами или новыми свойствами	Образование продуктов с более вы-раженным влиянием др. критериев вредности	Образование продуктов, токсичность которых близка к токсичности исходного веще-ства	Образова-ние менее токсичных продуктов
21	Биоаккумуляция: поведение в пищевой цепочке	Накопление во всех звень-ях	Накопление в нескольких звеньях	Накопление в одном из звень-ев	Нет накоп-ления
22	- мутагенность	Обнаружена	Есть возмож-ность прояв-ления для человека	Есть возмож-ность прояв-ления для жи-вотных	Отсутству-ет (доказа-но)
23	ПДК _{ГП} в продуктах питания	0,01	0,01-1	1,1-10	>10
	Балл	1	2	3	4

При наличии в источниках информации нескольких значений дан-ного показателя опасности (например, DL50 для разных видов живот-ных) выбирается величина, соответствующая максимальной опасности, т.е. наименьшее значение DL50 и т.д. При отсутствии ПДК допус-кается использование ОБУВ, ОДК и других расчетных нормативов.

При расчете величины X_i учитывается информационный показатель I, который зависит от числа используемых показателей опасности n и имеет следующие значения (в баллах): $I = 4$ при $n = 12-11$; $I = 3$ при $n = 10-9$; $I = 2$ при $n = 8-7$; $I = 1$ при $n \leq 6$.

Усредненный параметр опасности компонента отхода X_i вычисляет-ся делением суммы баллов по всем показателям, включая информаци-онный, на общее число показателей.

Компоненты отходов, состоящие из таких химических элементов как кремний, титан, натрий, калий, кальций, углерод, фосфор, сера в концентрациях, не превышающих их содержание в основных типах почв, относятся к практически неопасным компонентам с усредненным параметром опасности компонента X_i , равным 4.

При наличии в составе отходов веществ, продуктов с доказанной для человека канцерогенностью, данному компоненту отхода присваи-

вается значение $W_i = 1$, остальные показатели опасности не учитываются, т.е. $K_i = C_i/1 = C_i$.

Суммарный индекс опасности K равен сумме K_i всех компонентов отхода: $K = \sum K_i = K_1 + K_2 + K_3 + \dots + K_n$.

Ранжирование отхода по классам опасности по величине K проводится в соответствии с табл. 1.4.

Таблица 1.4.

Классификация опасности отходов для здоровья человека и среды обитания человека

Класс опасности	1 класс	2 класс	3 класс	4 класс
K	>50000	50000-1000	999-100	<100

Пример расчета класса опасности отхода приведен в табл. 1.5.

Подробные рекомендации по применению «Критериев...» содержит «Методическое пособие...» Минприроды России.

Пример расчета для отдельного компонента.

Цинк. Так как использовано 9 показателей, то информационный показатель $I = 3$; $X_i = 2,5$; $\lg W_i = 1,2 (2,5 - 1) = 1,8$; $W_i = 63$; $K_i = 58,5/63 = 0,92$.

Пример расчета для отхода представлен в табл. 1.6.

СП 2.1.7.1386-03, утвержденные Главным санитарным врачом России, не единственный официальный документ, регламентирующий порядок расчета класса опасности отходов. Минприроды России издало приказ №511 от 15.06.2001 г. «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды». Он предусматривает 5 классов опасности (пятый – практически неопасные отходы). Несогласованность действий правительственных структур приводит к гротескной ситуации, когда в ряде случаев приходится оформлять два проекта нормативов образования отходов: для согласования в территориальных органах МПР России и для территориальных органов Минздравсоцразвития РФ.

В последние годы для определения класса опасности отходов предлагается использовать также методы биотестирования. К их достоинствам относят доступность тест-объекта: возможно его культивирование в лабораторных условиях, несложно при этом поддерживать необходимые температуру, освещение, составы питательных сред, чистоту воздуха и т.д.

Таблица 1.5.

Показатели опасности и концентрации отдельных компонентов отходов

№	Показатели опасности	Наименование компонентов отхода и его концентрация С (мг/кг)							
		Цинк, 58,5 мг/кг		Медь, 1,7 мг/кг		Кадмий, 41,5 мг/кг		Свинец, мг/кг	
		Числ. знач.	балл	Числ. знач.	балл	Числ. знач.	балл	Числ. знач.	балл
1	ПДК _П	23	2	7 мг/кг	2			32	2
2	ПДК _В	5	4	1 мг/л	3			0,03	2
3	ПДК _{Р.з.}	0,5	2	1 мг/м ³	2			0,01	1
4	ПДК _{М.р.}	0,02	2	0,002 мг/м ³	1			0,003	1
5	Класс опасн. в почве	1	1	2	2			1	1
6	Класс опасн. в воде	3	3	3	3			2	2
7	Класс опасн. в раб. зоне	2	2	3	3			1	1
8	Класс опасн. в атм. возд.	4	4	2	2			2	2
9	LD50	47	2	43 мг/кг	2			217	3
10	Канцерогенность					Доказана для человека	1		
11	X _i		2,5		2,0		1,0		1,5
12	W _i		63		16		1		4
13	K _i		0,92		од		41,5		0

Таблица 1.6.

Расчет класса опасности отходов

Отходы	Концентрация, мг/кг												Класс опасности	
	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Sr	Co	Cd	Mg	K _i	расч.	эксп.
№1	1,5	58,5	1,7	0	28,7	434	2600	73	1,3	4,15	41,5	3039	2	2
№2	130,0	4,2	0	0,1	30,7	90	11,0	0	0	0	35,0	102	3	2
№3	146,3	21,1	10,9	0	26,2	67,8	1,0	0	11,8	0	17,2	74	4	3
W _i элемента	117	63	16	4	36	1	1	171	7	1	88			

В исследовательских целях, согласно данным Агентства охраны окружающей среды США, биотестирование осуществляется с использо-

ванием более 100 тест-объектов и около 5 тыс. тест-реакций. Теоретически возможно применение биологических систем любого уровня сложности: сообщества и популяции организмов, отдельные выборки, функциональные и структурные элементы целого организма, клеток или органы, биохимические системы и др.

Наиболее быстрые реакции на токсическое воздействие разных концентраций удается регистрировать у простых организмов: бактерий, водорослей и инфузорий (минуты или несколько часов). Сутки необходимы для реакций более крупных объектов — ракообразных (дафний). Так называемая хроническая токсичность оценивается в течение многих суток и даже недель.

Перечень наиболее распространенных в России биотестов, применяемых в природоохранных целях, включая методы с использованием ряда эвритопных, т.е. обитающих в разных условиях, видов: зеленые водоросли, ракообразные, простейшие и др.

Показателем токсического воздействия служит степень изменения определенных параметров живых систем, фиксируемых различными методами (биохимическими, биофизическими, микроскопическими, визуальным подсчетом и др.). Наиболее доступны методы, основанные на регистрации общебиологических характеристик (подсчет прироста или численности популяций).

При определении класса опасности обязателен анализ образцов не менее чем двумя тест-объектами из разных биологических таксонов (однородных групп). При наличии у разных тест-объектов неодинаковой реакции в окончательном результате следует учитывать ответ наиболее чувствительного тест-объекта.

Класс опасности отхода определяется по одной вытяжке из него, разведенной до такой степени, при которой ее вредное воздействие отсутствует. Для 1-го класса степень разведения — более 10000, для 2-го — 10000-1001, 3-го — 1000-101, 4-го — менее 100, 5-го — ноль (Терехова).

1.3. Масштабы образования и накопления

Объемы отходов весьма значительны. Так, их ежегодные количества в мире составляют: твердых — свыше 3 млрд т, промышленных и бытовых стоков — до 700 км³, газообразных веществ — более 25 млрд т, на 90% представленных углекислым газом. Данные табл. 1.7 показывают, что в развитых странах на одного жителя ежегодно образуется 300-750 кг коммунальных и 1,0-2,5 т промышленных отходов.

Таблица 1.7

Годовой выход отходов в некоторых странах мира

Страна	Отходы		
	Всего, млн т	На 1 чел., кг	На 1 км ² территории, т
США	178/628	762/2563	19,4/68
Япония	72/312	597/2578	191/829
ФРГ	22/56	365/933	105/229
Великобритания	18/50	313/909	73/207
Франция	22/50	399/909	40/91

Примечание. В числителе — твердые бытовые отходы, в знаменателе — промышленные отходы.

Наибольшую долю среди отходов составляют ТБО и ПО. Вещественный состав этих двух групп и схемы обращения с ними существенно различаются.

Таблица 1.8

Типичный состав ТБО, % (Исаева...)

Вид отходов	Россия	ЕС	США
Органические вещества			
Бумага, картон	37,0	16,0	42,0
Пищевые отходы	30,0	29,9	12,0
Деревья, листья	2,0	—	—
Текстиль	5,5	2,0	0,6
Шерсть	—	—	2,4
Кожа, резина	0,5	—	—
Полимерные материалы	5,5	5,4	1,6
Уличные отходы	—	—	15
Прочие	—	26,1	—
Итого:	80,5	79,4	73,6
Неорганические вещества			
Кости	1,0	—	—
Металлы черные	3,3	2,8	4,0
Металлы цветные	0,5	0,4	4,0
Стекло	4,0	9,2	6,2
Камни, керамика	1,0	—	11,0
Зола, шлак	9,7	—	—
Прочие	—	7,2	1,4
Итого:	19,5	20,6	26,4

Примечание: ЕС — европейские страны

Усредненный состав ТБО на начало 80-х гг. прошлого века (табл. 1.8) свидетельствует, что состав мусора, образующегося в разных странах, примерно одинаков, в частности близко соотношение между органическими и неорганическими веществами. По сравнению с 50-ми гг. в бытовых отходах уменьшилась доля золы и шлака, но возросла — бумаги и полимерных материалов. Содержание органических веществ достигло 80%. Это привело к увеличению их теплоты сгорания (в России в 60-х гг. 20 в. с 3000 до 6000-9000 кДж/кг).

Более подробные сведения по странам ЕС о количестве и составе муниципальных отходов, методах, стоимостных показателях их переработки содержит работа «Экономический анализ...».

Элементный состав ТБО также подтверждает преобладание в них органических материалов, %:

Элемент ТБО, %	С	Н	О	N	S	Влага	Зола	Летучие
Европа	26	3,5	21	0,6	0,1	28-40	21	37-65
Россия	19,2	2,6	15,3	0,5	0,2	54,7	10,5	65,9

Количественный и качественный спектры ПО гораздо обширнее, чем бытовых. Эти отходы в значительных объемах создаются на каждом участке, в каждом технологическом переделе многочисленных заводов и фабрик, ферм, свинарников, морских промыслов и т.п. На долю производственных приходится большая часть твердых и, особенно, газообразных отходов, загрязненных стоков. Необычайная пестрота химического состава и свойств исключает усреднение данных по этим и другим характеристикам ПО, по методам обращения с ними.

В Российской Федерации складировано более 85 млрд т твердых отходов, под размещение которых занято более 300 тыс. га. Их ежегодное увеличение составляет около 2,6 млрд т. Из используемой массы отходов ~80% приходится на долю вскрышных пород и отходов обогащения, направляемых для закладки выработанного пространства шахт и карьеров; 2% применяются в качестве топлива и минеральных удобрений; 18% перерабатывают как вторичное сырье, в том числе 10% — в стройиндустрии (*Протасов...*; Федеральная...).

Из изложенного следует, что основными продуцентами твердых отходов являются объекты горно-обогатительного комплекса и в целом первого передела. Они же — основные источники газообразных и жидких отходов, большая часть которых образуется на относительно небольшом количестве предприятий.

Так, по данным формы 2-ТП (воздух) за 1992 г., 142 наиболее крупных промышленных объекта определили 54,6% суммарных выбросов всех российских производств. Лидером являлся Норильский горно-металлургический комбинат (масса загрязнений 2208 тыс. т), однако и другие выбрасывали не менее 30 тыс. т/год загрязняющих веществ. Доля 69 первых продуцентов жидких отходов, по данным формы 2-ТП (водхоз), в 1992 г. достигала 54,2%. Список возглавлял Братский лесопромышленный комбинат (293 млн м³ сбросов) при нижнем уровне для предприятий этой группы 30 млн м³/год сточных вод.

Общий список 25 предприятий, попавших в число наиболее крупных загрязнителей как воздушного (22,4% всех выбросов), так и водного (14,3% всех сбросов) бассейнов возглавили четыре металлургических комбината (Норильский, Магнитогорский, Череповецкий, Новоліпецкий). В первую десятку вошли также Челябинский металлургический комбинат, Норильскникель (г. Мончегорск) и Печенганикель (Промышленные...).

Если учесть, что наряду с большим количеством выбросов и сбросов предприятия первого передела производят и самые опасные токсиканты (диоксины, фураны, бенз(а)пирен, цианиды, ртуть и т.п.), то решающая роль этих объектов в загрязнении окружающей среды становится очевидной. В связи с этим рассмотрение технологий переработки отходов таких предприятий определяет основное содержание данной книги.

1.4. Способы переработки

1.4.1. Исходные положения

Как уже отмечалось (разд. 1.2), номенклатура отходов весьма многообразна. Промышленные, сельскохозяйственные, промысловые предприятия выпускают десятки тысяч видов продукции. При производстве каждого из них обычно возникает несколько типов газообразных, жидких и твердых отходов. Так, например, комбинаты черной металлургии с полным циклом производства выпускают, по существу, только один вид основной продукции (сталь в виде слитков, изделий прокатных производств). Однако при этом в качестве отходов образуются отсеvy агломерата и окатышей, пыли, шламы и шлаки доменного и сталеплавильных переделов, шламы первичных и вторичных отстойников прокатных цехов, отходящие технологические газы (доменный, конвертерный, коксовый и др.), различные сточные воды и т.д.

В тех случаях, когда современный уровень развития производства делает экономически целесообразной переработку и/или утилизацию какого-либо отхода, для каждого из них зачастую предлагается несколько конкурентоспособных технологий. Отсюда следует, что возможные методы переработки и утилизации отходов еще более многообразны, чем номенклатура последних. Данное обстоятельство делает актуальной задачу выявления как общих черт методов, так и их существенных отличий друг от друга, т.е. классификации способов переработки отходов. В самом общем виде их можно разделить на две группы.

Значительная часть отходов перерабатывается по схемам и на оборудовании, аналогичных применяемым для получения товарной продукции из первичного промышленного, сельскохозяйственного и промыслового сырья. Примеры: использование металлолома в сталеплавильных агрегатах, металлургических шлаков и железосодержащих отходов в производстве портландцемента, получение серной кислоты из отходящих газов конвертерного, обжигового и других переделов медеплавильных заводов, товарной продукции из отработанных масел и отходов нефтехимии и т.д.

Технологии переработки отходов, аналогичные применяемым для первичного сырья, можно назвать *индустриальными*.

Вторая группа включает способы, получившие распространение только в процессах переработки вторичного сырья или защиты окружающей среды (воздушной, водной, почв). Таков, в частности, ряд технологий восстановления первоначальных свойств загрязненных земель. Методы этой группы можно назвать *утилизационными*.

Индустриальные технологии и их оборудование в основном рассмотрены в первой книге ФОПП. Здесь они освещаются лишь при отсутствии достаточных сведений о них в «Технологиях...» и «Экологии...». Характеристика утилизационных способов приводится ниже (разд. 1.4.2). Дополнительные сведения о них в ряде случаев даются также при рассмотрении методов переработки отдельных видов отходов.

1.4.2. Классификация

Все процессы переработки и обезвреживания отходов, в соответствии с принятой нами классификацией технологических процессов, можно разделить на физические, химические, физико-химические, биохимические и комбинированные (Кн. 1).

В *физических процессах* изменяются лишь форма, размеры, агрегатное состояние и некоторые другие свойства отходов при сохранении их качественного химического состава. Эти процессы доминируют, например, при дроблении и измельчении вскрышных пород, хвостов обо-

гащения, шлаков и зол, при окомковании тонкодисперсных материалов, брикетировании рудной мелочи, строительных отходов, в магнитных и электрических методах сепарации смешанных отходов, в процессах сушки и испарения.

Химические процессы изменяют физические свойства исходного сырья и его качественный химический состав. Взаимодействие веществ в них осуществляется в стехиометрических соотношениях, определяемых уравнениями протекающих реакций.

Важное место среди химических процессов занимают термические способы. Для ускорения обезвреживания загрязнителей или их извлечения во всех типах термических превращений могут быть использованы катализаторы.

Термические способы предусматривают тепловое воздействие на отходы, которое приводит к изменению их первоначального состава. Виды термического воздействия: сжигание, газификация, пиролиз, нагревание на воздухе, в вакууме и т.д. Их используют для удаления и обезвреживания органических веществ и некоторых цветных металлов, термической стабилизации грунтов, сжигания строительных отходов и т.п.

Наибольшее распространение получили первые три метода. Их существенное отличие друг от друга заключается в разной степени окисленности атмосферы, в которой они реализуются. Так, сжигание горючих отходов проводят в окислительной атмосфере, газификацию — в частично окислительной, пиролиз — в неокислительной (без доступа воздуха). Окислительная, нейтральная, восстановительная атмосфера или ее отсутствие (вакуум) характерны также и для термических способов переработки негорючих отходов.

Сжигание — весьма распространенный метод термической переработки отходов. Он реализуется при температурах не ниже 600°C и относится к окислительным термическим процессам автогенного характера. Автогенность означает, что теплоты, выделяемой при окислении, достаточно для поддержания горения и что дополнительного топлива для этого не требуется.

При сгорании органической части отходов образуются диоксид и оксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоли. Методы сжигания не нуждаются в организации шламового хозяйства, имеют компактное, простое в обслуживании оборудование, низкую стоимость очистки отходящих газов. Однако область их применения ограничивается свойствами продуктов реакции. Их нельзя использовать для переработки отходов, если последние содержат фосфор, галогены, серу. В этом случае могут образовываться продукты реакции, например диоксины и фураны, по токсичности во много раз превосходящие исходные газовые выбросы.

Твердые продукты сгорания отходов, как правило, в виде золы, накапливаются в нижней части печи и периодически вывозятся на захоронение или используются в производстве вяжущих веществ.

Основным полезным продуктом сжигания отходов является обычно тепло отходящих газов, используемых как ВЭР для выработки пара, электроэнергии, горячей воды для производственных и бытовых нужд.

Газификация как индустриальная технология применяется для переработки твердых, жидких и пастообразных отходов. В частности, она широко используется в металлургии для получения горючих газов из бурого высокозольного угля.

Сущность газификации заключается в обработке углеродсодержащего вещества (угля) при 600-1100°C водяным паром, кислородом (воздухом) или диоксидом углерода. В результате соответственно паровой, кислородной, углекислотной или комбинированной конверсии угля образуется равновесная смесь вновь образованных (водород, оксид углерода) и исходных газов. Эта смесь (генераторный газ, синтез-газ), включающая продукт неполного окисления угля (оксид углерода), а также водород, обладает восстановительным потенциалом и используется как газообразное топливо. Синтез-газ может содержать туман жидких смолистых веществ, однако его восстановительный потенциал практически исключает наличие в нем оксидов серы и азота.

Генераторный газ, полученный при газификации на воздушном или паро-воздушном дутье, вследствие значительного содержания азота имеет низкую (3,5-6 МДж/м³) теплоту сгорания. Он обычно используется по месту получения в низкотемпературных технологических процессах. Газ паро-кислородной конверсии более калориен (до 16 МДж/м³), поэтому может применяться как технологическое топливо для высокотемпературных печей и транспортируется на значительные расстояния от газогенераторной станции. Он является также ценным химическим сырьем (содержание H₂ и CO доходит до 70%).

Пиролиз как способ нагревания органических веществ до относительно высоких температур без доступа воздуха сопровождается разложением высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкую и газообразную, фракции, коксованием и смолообразованием. В индустриальных технологиях его используют при сухой перегонке дерева, коксовании угля, крекинге нефти и в других случаях.

В зависимости от температуры реализации, различают три вида пиролиза: низкотемпературный, или полукоксование (не более 450-550°C); среднетемпературный, или среднетемпературное коксование (до 800°C); высокотемпературный, или коксование (900-1050°C). С повышением температуры снижается выход жидких и увеличивается — газообразных продуктов. Поэтому низкотемпературный пиролиз обычно

проводят для получения первичной смолы — наиболее ценного источника жидкого топлива и различных химических продуктов. Основная задача высокотемпературного пиролиза — получение высококачественного горючего газа. Твердый остаток (пиролизный кокс) используют в качестве заменителя природных и синтетических углеродсодержащих материалов, сорбента при очистке питьевых и сточных вод и т.д.

Из других химических методов переработки отходов отметим осаждение и комплексообразование. Как правило, они предусматривают добавление химических реагентов к нейтрализуемой массе.

Методы осаждения основаны на обменных ионных реакциях с образованием малорастворимых в воде веществ, выпадающих в виде осадков. Они особенно эффективны при нейтрализации нерадиоактивных тяжелых металлов (Cr, Pb, Hg, Cd) и радионуклидов в грунте. В почве после ее обработки фиксируется более 90% указанных элементов. Осаждение также применяют для очистки грунта от полихлорированных бифенилов, хлорированных и нитрированных углеводородов.

Технологии комплексообразования используют для связывания (иммобилизации) тяжелых металлов, полициклических и ароматических углеводородов, хлорорганики, нефте- и радиоактивных отходов. Комплексообразователями служат неорганические вяжущие типа портланд-цемента, зольных, силикатов калия и натрия (жидкое стекло), извести, бентонита и др.

Недостаток метода — невысокая стойкость некоторых комплексообразователей к воздействию атмосферной и грунтовой влаги, изменению температурного режима, приводящая к разрушению композиционного материала.

Эти и другие способы химической переработки твердых отходов нашли широкое применение при стабилизации, очистке и восстановлении почв.

Физико-химические процессы и основанные на них методы являются пограничными между физическими и химическими, образуя совокупность взаимосвязанных физических и химических превращений, протекающих в вещественной субстанции. Однако, в отличие от химических методов, переходы одних веществ в другие в данном случае нестехиометричны. Значительное влияние на изменение свойств системы при протекании физико-химических процессов оказывают внешние условия (давление, объем, температура и др.), в которых они реализуются. При этом могут существенно изменяться поверхностные, межфазные свойства, развиваются другие явления смешанного (физического и химического) характера.

Физико-химические процессы переработки отходов широко применяются в промышленных технологиях металлургии, основных химических производств, органического синтеза, энергетики и особенно в

природоохранных технологиях (пыле- и газоулавливание, очистка сточных вод и т.п.). В утилизационных способах они образуют наиболее представительную группу методов, используемых в основном не столько для переработки и утилизации, сколько для обезвреживания промышленных и бытовых отходов. В этом плане можно назвать методы коагуляции и флокуляции, экстракции, сорбции, ионного обмена, флотации, ультрафиолетового излучения, радиационного воздействия и другие, подробно рассмотренные ранее (Кн. 2).

Биохимические процессы представляют собой химические превращения, протекающие с участием субъектов живой природы, выполняющих роль биологического катализатора. Они основаны на способности различных штаммов микроорганизмов разлагать и/или усваивать многие органические соединения. Биохимические превращения составляют основу жизнедеятельности живых организмов растительного и животного мира. Продуктом этих превращений являются вещества неживой природы. На использовании биохимических превращений построены многие технологии, например методы переработки сельскохозяйственной продукции, а также отходов с получением биогаза, биометаллургии, очистки сточных вод и др.

Реальные технологии редко могут быть сведены только к какому-либо одному виду превращений. Как правило, имеют место *комбинированные* процессы, являющиеся сочетанием двух и более типов превращений, один из которых может быть преобладающим.

Применительно к переработке и утилизации отходов невозможны как понятие *биологические* процессы. Действительно, конечный продукт биологического процесса — воспроизведенный субъект живой природы, например крупный рогатый скот в животноводстве, но отнюдь не неживое вещество биохимического процесса. По существу биологический процесс представляет собой совокупность множества физических, химических, физико-химических и биохимических превращений, одновременно протекающих в субъекте живой природы, которые в течение определенного времени обеспечивают жизнедеятельность этого субъекта, включающую и воспроизводство потомства.

1.5. Оборудование термических способов

Разнообразие промышленных и утилизационных технологий, схем переработки отходов обуславливает еще большее количество вариантов и типоразмеров оборудования. Их обстоятельное описание — задача отдельной работы. В данном курсе это частично делается при изложении промышленных и утилизационных технологий переработки конкретных видов отходов. Вместе с тем некоторые виды оборудования

достаточно универсальны. Прежде всего это относится к конструкциям термических методов переработки отходов, рассматриваемых ниже.

1.5.1. Сжигание отходов

Данный весьма распространенный способ термического обезвреживания осуществляется в устройствах различной конструкции. Они представляют собой технологические или энерготехнологические агрегаты, в которых тепло сожженного жидкого, твердого или газообразного топлива или электронагрева используется для технологических или отопительных целей.

Классификация сжигающих устройств обычно строится на различии их аэродинамических характеристик. По этому признаку их подразделяют на слоевые, камерные и шахтные.

Слоевые конструкции могут быть представлены агрегатами с *плотным* (*подовые, многоподовые, барабанные* печи) или *кипящим* слоем. Первые используются для сжигания кусковых, например неизмельченных твердых бытовых отходов, вторые — для тонкодисперсных и мелких (размер обычно не более 5 мм).

Камерные установки составляют *факельные*, обычно *прямоточные, циклонные (вихревые)* и *факельно-слоевые (комбинированные)* конструкции. Они предназначены для сжигания газообразных и жидких, а также твердых пылевидных и мелкораздробленных отходов.

Шахтные печи относятся к устройствам вертикального типа.

1.5.1.1. Твердые и пастообразные

Сжигание данных отходов может осуществляться во всех указанных выше типах печей, за исключением барботажных и турбобарботажных.

Подовые печи имеют достаточно разнообразные конструкции, одна из которых (с неподвижной ступенчатой колосниковой решеткой для сжигания отходов) представлена на рис. 1.1. В соответствии с ним отходы из бункера 1 попадают на наклонную ступенчатую колосниковую решетку 8. По ней слой отходов 9 сползает к месту выгрузки золы. Органические составляющие отходов сгорают и в слое, и над слоем 5. В надслоевое пространство через сопло 3 дополнительно подают вторичный воздух, однако основное количество 7 воздуха поступает под решетку. Несгоревшие органические вещества в составе дымовых газов проходят огнеупорную насадку 4, где турбулизируются и затем дожигаются в камере 6. Зола удаляют из печей вручную, но имеются конструкции с ее механизированным удалением.

Современный немецкий опыт утилизации сортированных отходов бытового мусора на 56 МСУ с колосниковыми топками показывает их

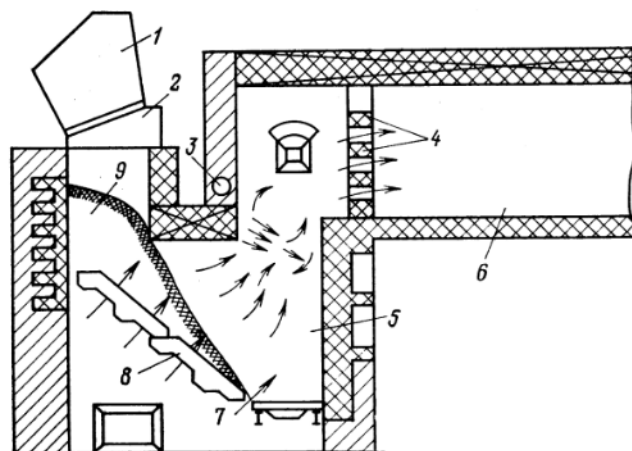


Рис. 1.1. Схема печи с неподвижной колосниковой решеткой:
 1 — бункер; 2 — шахта; 3 — сопло для подачи вторичного воздуха;
 4 — огнеупорная насадка; 5 — первая ступень топки; 6 — камера дожигания (вторая ступень топки); 7 — подача воздуха; 8 — наклонная колосниковая решетка; 9 — слой отходов

высокую эффективность. Так, в 2000 г. на них было сожжено 13 млн т отходов, получено 3 млн МВт-ч электроэнергии и 11,65 млн МВт-ч теплоты. Общее снижение выбросов CO_2 по сравнению с ископаемым топливом составило 3,4 млн т/год или 0,5% всей эмиссии этого газа в Германии (Johnke).

Недостатки подовых печей: низкие удельные нагрузки по перерабатываемым отходам, обуславливающие высокие капитальные и эксплуатационные расходы.

Многоподовые печи предложены в 1899 г. Херешофом для обжига пирита в производстве серной кислоты. С 20-х гг. 20 в. их начали широко использовать в США, ФРГ, Японии и других странах для сжигания осадков городских сточных вод.

Типовые подовые печи представляют собой вертикальные цилиндрические стальные камеры, футерованные огнеупорными материалами. При диаметре 1,5-9,0 м и высоте до 12 м они имеют 4-14 подовых полок. Через их центр проходит вертикальный пустотелый вал со скребковыми мешалками на каждом поду. Последние при частоте вращения вала 2-3 мин⁻¹ перемещают материал на одних полках к периферии, а на других — от периферии к центру. Это обеспечивает зигзагообразное движение сжигаемого материала с верхних подов на

нижние. Воздух для обжига подается в противоточном варианте (снизу вверх). Таким образом улучшается контакт между горячими дымовыми газами и загружаемым материалом, способствуя более полному сжиганию отходов (рис. 1.2).

В многоподовых печах выделяют четыре технологические зоны: первая (верхние поды) — сушки, где испаряется большая часть влаги; вторая (средние поды) — горения; третья — дожигания органических веществ в шлаке; четвертая — охлаждения шлака. Для поддержания автогенности сжигания при необходимости на все поды или часть их подают дополнительное топливо.

Показатели сжигания: производительность печи по твердому осадку 9-300 т/сут, коэффициент избытка воздуха $\sim 1,5$, температура отходящих газов 300-650°C. Относительно низкая температура последних приводит к их загрязнению органикой исходных осадков. Для ее обезвреживания можно использовать либо катализ, либо дополнительные дожигания.

Недостатки многоподовых печей: низкие коэффициенты использования полезного объема печи и удельной тепловой нагрузки; неоптимальные условия контакта перегреваемого осадка с воздухом; относительная недолговечность скребковых конструкций в зоне повышенных температур с агрессивной газовой средой; высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Барабанные печи — один из основных видов теплоэнергетического оборудования для сжигания твердых и пастообразных горючих промышленных отходов. Они представляют собой цилиндрическую вра-

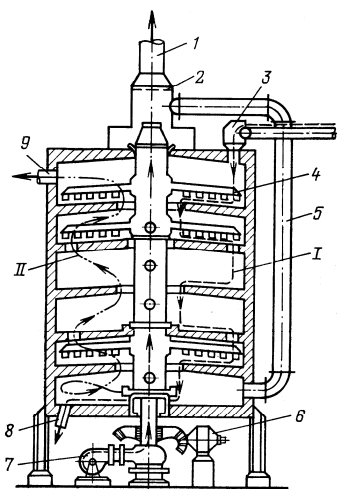


Рис. 1.2. Схема многоподовой печи для сжигания осадков городских сточных вод:

- 1 — вывод охлаждающего воздуха;
- 2 — заслонка;
- 3 — ввод сжигаемого осадка;
- 4 — скребковая мешалка;
- 5 — рециркуляционная труба;
- 6 — привод мешалки;
- 7 — воздуходувка подачи охлаждающего воздуха;
- 8 — выход золы;
- 9 — выход отработанных газов;
- I — сжигаемый осадок;
- II — газы

щающуюся конструкцию, монтируемую под небольшим ($1-2^\circ$) углом к горизонту. Обычно отношение длины барабана (10-25 м) к его диаметру равно $2:1 \div 10:1$, частота вращения $1-5 \text{ мин}^{-1}$. Температура горения составляет $850-1650^\circ\text{C}$, продолжительность пребывания материала в печи, в зависимости от характера сжигаемых отходов, - от секунд до нескольких часов. Температуру при необходимости поддерживают за счет дополнительного топлива, в том числе горючих жидких отходов (отработанных масел, растворителей и др.). В ряде случаев агрегаты укомплектованы регенераторами тепла отходящих газов для подогрева воздушного дутья, поступающего в печь.

Основной узел барабанной печи — цилиндрический корпус 1 — покрыт огнеупорной футеровкой 2. Бандажами 6 он опирается на опорные ролики 7. Вращение печь получает от привода 10 через зубчатый венец 9. Продольное смещение барабана устраняют боковые ролики 8. Отходы 12, перемешиваясь, подсушиваются, частично газифицируются и перемещаются в зону горения 13. Зола (шлак) зоны 14 разгружается в устройства для ее мокрого или сухого гашения (рис. 1.3).

Отходящие газы печи могут содержать несгоревшие примеси, поэтому обычно после барабана предусматривается камера дожигания. Для очистки газов используют скрубберы или электрофильтры, а при наличии в них кислых компонентов — циклонно-пенные аппараты.

Достоинство рассматриваемой конструкции состоит в том, что в ней нет вращающихся элементов в зоне высоких температур и агрегат в целом прост в эксплуатации.

Недостатки барабанных печей: низкие удельные тепловые и массовые нагрузки реакционного объема, обуславливающие высокие капитальные и эксплуатационные расходы.

Печи кипящего слоя относятся к числу наиболее эффективных агрегатов для сжигания отходов. Они широко используются в Японии, Франции, ФРГ, США и других странах в ряде отраслей промышленности (химической, строительных материалов, обогащения, металлургии и т.д.).

Принцип работы реакторов КС состоит в подаче газового потока под слой дисперсного или мелкодробленого материала, обычно с размером частиц $1-5 \text{ мм}$. В таком случае при определенной скорости газов слой переходит в режим витания (взвешенности), образуя псевдооживленное состояние. Это обеспечивает контакт газов со значительно большей поверхностью частиц, что существенно ускоряет сгорание отходов.

Псевдооживленный слой материалов может быть реализован в реакторах различных конструкций с горизонтальным подом, имеющим отверстия для подачи воздуха снизу вверх. Под (перфорированная перегородка) поддерживает материал до и после псевдооживления, а также

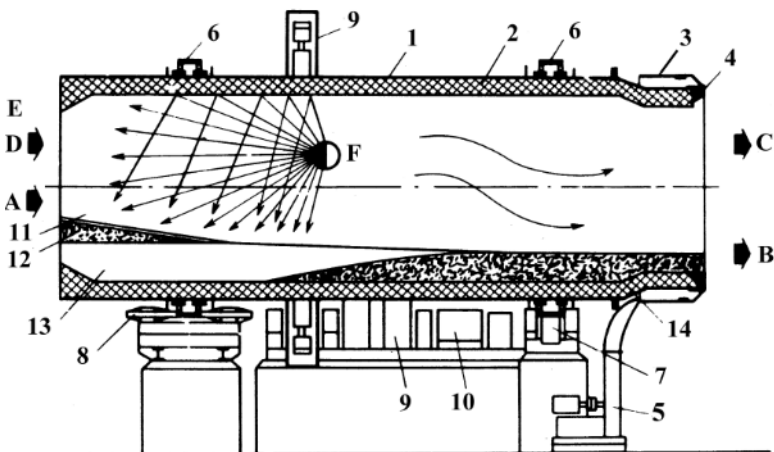


Рис. 1.3. Схема барабанной печи:

A — загрузка отходов; C — дымовые газы; B — выгрузка золы (шлака); D — дополнительное топливо; E — воздух; F — тепловое излучение; 1 — корпус барабанной печи; 2 — футеровка; 3 — разгрузочный торец; 4 — соединительные сегменты; 5 — вентилятор; 6 — бандажи; 7 — ролики опорные; 8 — ролики боковые; 9 — зубчатый венец; 10 — привод; 11 — зона испарения воды; 12 — отходы; 13 — зона горения; 14 — зола (шлак)

равномерно распределяет газовый поток по сечению аппарата (рис. 1.4). Рабочее давление газов составляет ~ 150 г/см².

Печи КС имеют диаметр 2,7-9 м при высоте в несколько метров. Сжигаемый отход подают либо в слой инертного материала (песка), либо над ним. Инертный материал служит тепловым аккумулятором, позволяющим сгладить колебания температуры в слое. Он же способствует более равномерному распределению отхода по сечению печи. Обычно температура слоя составляет 760-810°С. Для элиминирования запахов необходимо избегать работы на нижнем уровне температур. Верхний их предел ограничивается опасностью расплавления или спекания перерабатываемого материала, приводящей к расстройству процесса. Для связывания некоторых загрязнителей, например оксидов серы, в псевдооживленный слой добавляют известняк или доломит, переводящие их в нейтральный продукт (сульфат кальция). Отходящие газы печи очищают в циклонах и электрофильтрах.

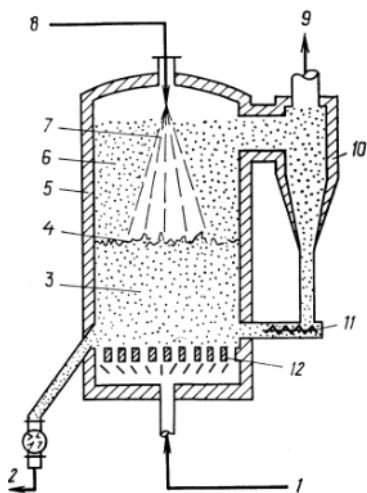


Рис. 1.4. Схема реактора с псевдоожиженным слоем:
 1 — воздух для псевдоожижения;
 2 — твердый продукт; 3 — слой инертного носителя (песок) в твердой фазе; 4 — граница псевдоожиженного слоя; 5 — корпус; 6 — унос золы; 7 — поток загружаемых отходов; 8 — загрузка отходов; 9 — отходящие газы; 10 — сепаратор; 11 — возврат пыли; 12 — решетка

Достоинства печей КС: уже отмеченные оптимальные условия для интенсивного перемешивания и взаимодействия воздуха и отходов с участием всей внешней поверхности последних; надежная работа агрегата, в рабочей зоне которого отсутствуют движущиеся механизмы; высокая удельная производительность единицы объема и площади печи.

Недостатки: капитальные затраты в 2-3 раза большие, чем для вращающихся печей; значителен пылевынос. Поэтому в Европе устройства КС там, где это технологически приемлемо, постепенно замещаются печами газификации.

1.5.1.2. Жидкие и газообразные

Сжигание данных видов отходов обычно осуществляется в камерных и шахтных печах.

Как уже отмечалось, камерные печи подразделяются на факельные, циклонные и факельно-слоевые.

В факельной камерной печи (с жидким впрыском) отходы, смешанные с воздухом, через специальные струйные или вращающиеся форсунки подаются в камеры сгорания. Простые струйные форсунки используются редко, поскольку часто засоряются. Размер распыливаемых капель не превышает 40 мкм. Отходы с большой вязкостью подогревают.

Факельная камерная печь для обезвреживания жидких отходов, оборудованная горелочными устройствами для сжигания жидкого или газообразного топлива, форсунками для распыления жидких и соплами

для подачи газообразных отходов представляет собой разделенную двумя перевальными стенками прямоугольную камеру из шамотного кирпича с тепловой изоляцией (рис. 1.5). Опыт эксплуатации печей этой конструкции показал, что минеральные вещества в них практически не улавливаются и в основном выносятся с отходящими газами. Система очистки продуктов сгорания включает предварительное их охлаждение в вертикальной отводящей камере со впрыском воды и скруббер Вентури. Воды скрубберной установки направляют в отстойник для осаждения твердых частиц.

Технические характеристики камерной факельной печи: производительность по твердым отходам до 900 кг/ч, по жидким — 650; расход природного газа до 260 м³/ч; высота 4-12 м, площадь пода до 50 м².

Недостаток этих печей обусловлен, главным образом, неудовлетворительным тепло- и массообменом между продуктами горения топлива и отходами вследствие их плохого перемешивания в отсутствие закрученного газового потока.

Циклонные камерные печи относятся к числу наиболее совершенных для сжигания жидких отходов. Их достоинство определяется главным образом аэродинамическими особенностями (вихревой структурой газового потока). Это обеспечивает высокую интенсивность и устойчивость сжигания топлива с очень малыми тепловыми потерями при минимальном избытке воздуха, создает наиболее благоприятные условия тепло-массообмена газовой среды с каплями (частицами) отхода. Как следствие, сконструированы малогабаритные реакторы с удельными тепло-массообменными нагрузками, в десятки раз превышающими их в многоподовых, барабанных, шахтных и других печах. Они позволяют сжигать не только жидкости и суспензии с размером частиц твердой фазы до 300 мкм, но и пылевые отходы.

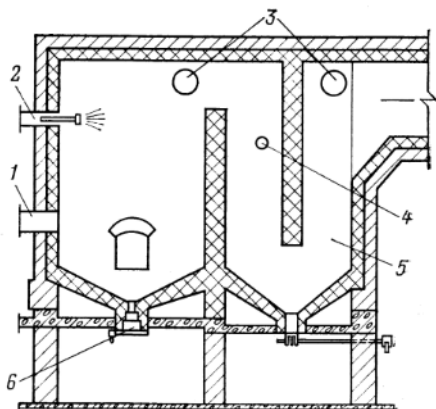


Рис. 1.5. Схема камерной факельной печи для огневого обезвреживания сточных вод:

1 — форсунка для подачи мазута; 2 — форсунка для распыливания стоков; 3 — взрывной клапан; 4 — лок для термопары; 5 — камера для осаждения летучей золы; 6 — затвор для удаления жидкой золы

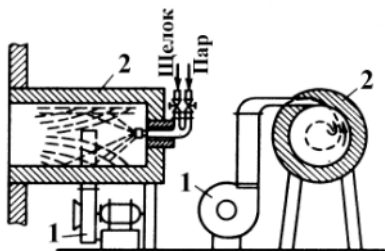


Рис. 1.6. Схема циклонной горизонтальной топки:
1 — вентилятор; 2 — циклонная печь

Вследствие этого выходящий из канала воздух приобретает вращательное движение и перемещается вдоль цилиндра по спирали. Одновременно с торца камеры паровой форсункой под давлением около 0,7 МПа распыляется щелок, который смешивается с движущимся навстречу тангенциально закрученным воздухом. Капли щелока высыхают и воспламеняются. Несгоревшие частицы за счет центробежной силы отбрасываются к стенкам циклона (в зону наибольшей концентрации кислорода) и там догорают.

В конструкциях циклонных печей с вертикальной организацией режима горения жидкие отходы с помощью модифицированных нефтяных горелок подаются в закрученный поток в нижней части объема горения (рис. 1.7), первоначально создаваемый с помощью вводимых в эту зону газа и воздуха. На более высоких уровнях камеры сгорания, по мере развития и завершения процесса горения, закрутка поддерживается дополнительным вводом по касательной воздуха. Типичный диапазон температур в циклоне составляет 850-1650°C. Их высокий уровень при наличии гарниссажа на стенах печи создает широкие возможности для переработки различных типов сточных вод и жидких промышленных отходов с образованием расплава минеральных веществ. Выпущенный из печи и затвердевший, он может быть использован в различных производственных процессах, в том числе получения вяжущего.

Технические характеристики циклонных печей: производительность по жидким отходам до 2800 кг/ч; топливо — керосин, газойль-соляровое масло, мазут и коксовый газ; высота до 9,3 м, площадь пода до 45 м².

Факельно-слоевые (комбинированные) конструкции. В ряде случаев сжигание отходов в безвихревых или вихревых факелах встречается

Конструкция камеры сгорания может предусматривать горизонтальный или вертикальный вариант организации горения.

Типичным примером циклонной печи с горизонтальной организацией режима горения является шведская установка (г. Лоддби) для сжигания сульфитных щелоков (рис. 1.6). В отличие от факельных конструкций подводящий канал вентилятора устанавливается здесь тангенциально к образующей цилиндрической камеры печи. Вследствие

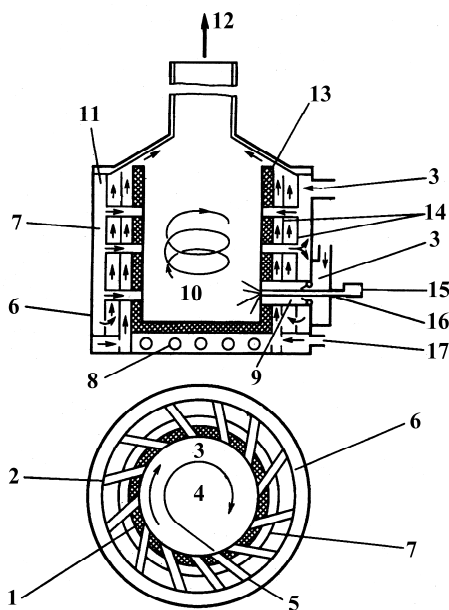


Рис. 1.7. Схема циклонной вертикальной топки:

1 — термостойкие стенки; 2 — воздушные сопла; 3 — подача воздуха; 4 — подача воды; 5 — топливное сопло; 6 — внешний корпус; 7 — внутренний корпус; 8 — охлаждающие воздушные каналы; 9 — подача газа; 10 — подача нефти; 11 — кольцевое пространство, заполненное воздухом под давлением, который подается в камеру сгорания; 12 — продукты сгорания, поступающие на очистку и в трубу; 13 — термостойкие стенки; 14 — воздух, охлаждающий термостойкие стенки; 15 — отходы; 16 — топливное сопло; 17 — охлаждающий воздух, подаваемый под наддувом

затруднения, связанные с наличием в отходах крупных твердых включений или волокнистых заиливающих высоковлажных материалов, засоряющих распыливающие устройства. Иногда количество сжигаемых отходов невелико. В таких случаях целесообразно использовать относительно простые, малочувствительные к загрязненности и обводненности факельно-слоевые установки с надслоевым сжиганием газифицируемых продуктов.

Надслоевые способы сжигания можно разделить на выполняемые без принудительной турбулизации слоя отходов и с его турбулизацией (перемешиванием) механическими или пневматическими устройствами.

Наиболее просты способы, основанные на сжигании отходов без принудительной турбулизации слоя.

Крупногабаритная установка без принудительной турбулизации слоя отходов, но с принудительной подачей воздуха в зону горения создана в США (рис. 1.8). Она представляет собой футерованную огнеупорным кирпичом камеру сгорания 3 с наклонным кирпичным днищем 2, лежащим на песчаном основании 1. Камера охлаждается воздухом через зазор 4. При работе установки отходы насосом 12 через отверстие 10 клапанной коробки 11 подаются в камеру сгорания, образуя слой 8, почти целиком закрывающий днище печи. Его поджигают с помощью воспламеняющейся жидкости (бензин, керосин и т.п.). Одновременно вентилятором 9 через сопла 5 коллектора 6 в камеру подают воздух для сжигания отходов.

Установки данного типа не требуют предварительной обработки отходов. Их недостаток — громоздкость, неуправляемость процесса при вскипании отходов.

Сжигание с механической турбулизацией слоя отходов более эффективно. Оно целесообразно, когда отходы сильно загрязнены и обводнены. В отсутствие перемешивания это приводит к низкому уровню тепло- и массообмена, образованию застойных зон, в которых возможно расслаивание эмульгированной воды. Последнее обуславливает ее внезапное вспенивание и гашение пламени. Кроме того, на днище печи с течением времени накапливаются несгоревшие твердые примеси, включая коксовые и зольные. Они требуют периодического удаления. Одна из возможных конструкций печей с механическим перемешиванием слоя отходов работает следующим образом (рис. 1.9).

На днище 5 относительно тонким слоем заливается отход, например отработанное масло, и поджигается. Необходимый для горения воздух подается в камеру 2 воздуходувкой 10 через отверстия 12 кольцевой полости 13. Одновременно с началом горения от механического привода 7 получает вращение пустотелый вал 8 с радиальными лопастями 4, снабженными скребками 11. Последние перемешивают и усредняют слой отходов. Дополнительное количество воздуха в зону горения подается от воздуходувки 9 через вал 8 и далее через отверстия лопасти 4. Этим воздухом вал и лопасти частично охлаждаются. Негорючие частицы, зола и кокс после прекращения подачи отходов лопастями 4 перемещаются к люку 6 и выгружаются.

Сжигание с пневматическим перемешиванием слоя отходов в последнее время получает распространение и в зарубежной, и в отечественной практике. Оно заключается в барботаже, т.е. в продувке, через слой жидких отходов газообразного агента, например воздуха. Это способствует повышению эффективности процессов тепломассообмена.

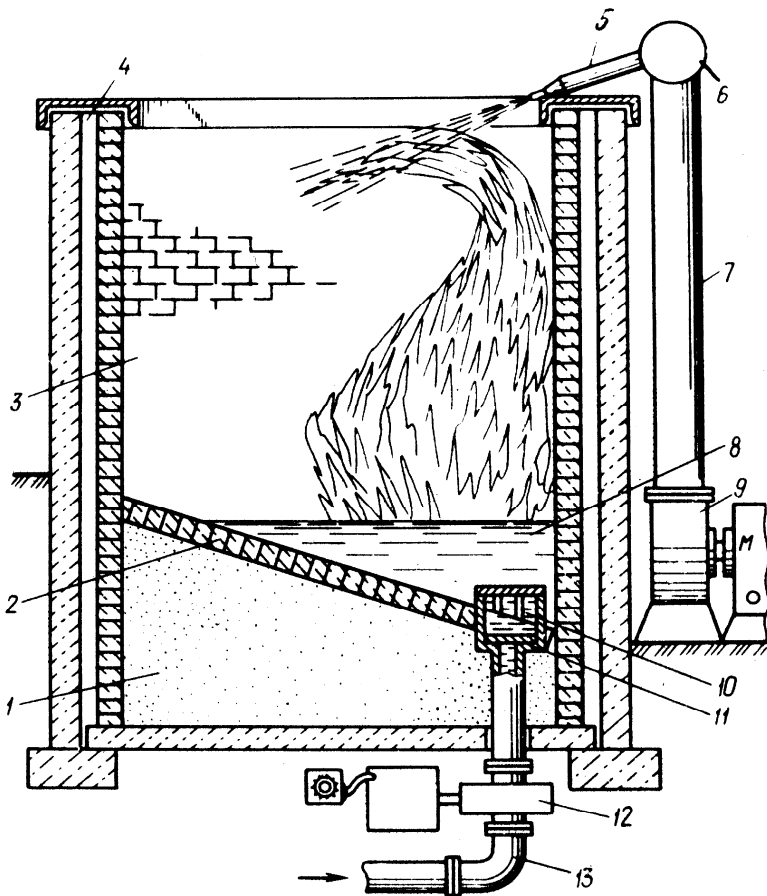


Рис. 1.8. Установка надслоевого горения без принудительного перемешивания слоя:

1 — песчаное основание; 2 — днище камеры сгорания; 3 — камера сгорания; 4 — воздушный зазор; 5 — сопло; 6 — коллектор; 7 — напорный воздухопровод; 8 — слой жидких отходов; 9 — вентилятор; 10 — отверстия клапанной коробки; 11 — клапанная коробка; 12 — насос; 13 — трубопровод

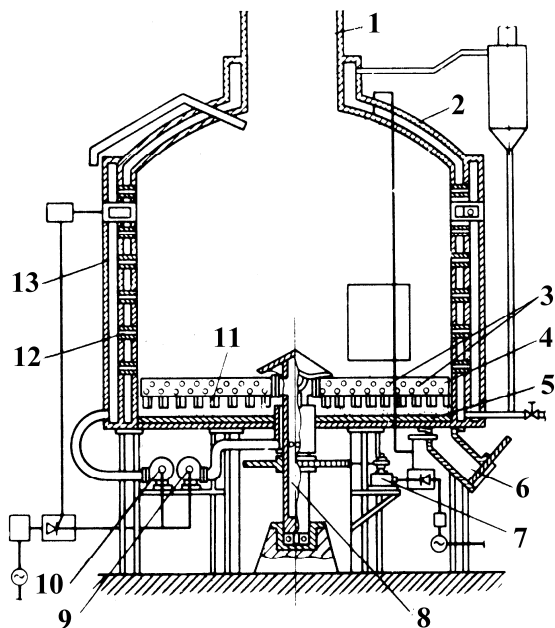


Рис. 1.9. Установка надслоевого горения с механическим перемешиванием слоя:

- 1 — газоход; 2 — камера сгорания;
- 3 — отверстия для воздуха; 4 — радиальные лопасти; 5 — днище; 6 — разгрузочный люк; 7 — привод; 8 — пустотельный вал; 9, 10 — воздуходувки; 11 — скребки; 12 — воздушные отверстия; 13 — кольцевая полость

Одна из *барботажных* конструкций, так называемая печь Катала, для сжигания малолетучих тяжелых топлив и других продуктов состоит из камеры 1 (футерованной или из жаростойкой стали), в которой расположена барботажная ванна 2 с перфорированным днищем 3 (рис. 1.10). Сжигаемый отход слоем 5-10 см заливают в ванну через впускной патрубок 5. Ванна отделена от стенки камеры перегородкой 12, образующей канал 13. Сверху камера закрыта куполом 10 из огнеупорного материала, окруженным воздушными рубашками 9 и 11. При работе печи через патрубок 4 подают предварительно подогретый газ (воздух). Он барботирует слой, перемешивая и газифицируя его. Окончательно топливно-воздушная смесь сгорает над слоем продукта в потоках «вторичного» и «третичного» воздуха, подаваемого в печь соответственно через патрубки 6 и 7. Газообразные продукты сгорания выходят из печи через горловину 8. В целом купол 10 выполнен в виде трубы Вентури, что способствует улучшению смесеобразования и полноте сжигания продукта.

Несомненно интенсифицируя процесс горения, барботажные установки имеют и недостатки: периодически зашлаковывается большое количество барботажных отверстий; образуются местные застойные зоны, в которых расслаивающаяся вода вскипает с выбросом пены; нестабильна работа печи из-за трудностей управления толщиной слоя.

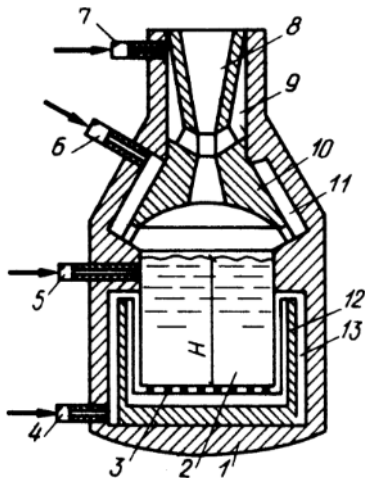


Рис. 1.10. Барботажная печь Катала (Австралия):

1 — камера сгорания; 2 — барботажная ванна; 3 — днище; 4 — воздушный патрубок; 5 — впускной патрубок; 6, 7 — патрубки; 8 — горловина; 9, 11 — воздушные рубашки; 10 — купол; 12 — перегородки; 13 — кольцевой канал

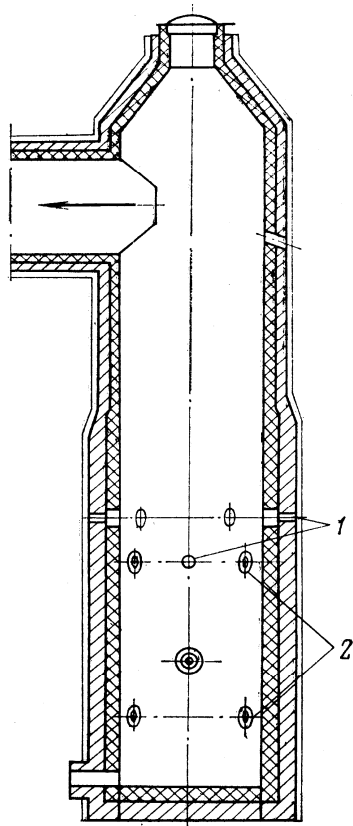


Рис. 1.11. Схема шахтной печи ГИАП:

1 — форсунки для подачи жидких отходов; 2 — горелки для жидкого и газообразного топлива

Перечисленных недостатков лишены *турбобарботажные* реакторы. Организация сгорания в них заключается в том, что тонкий слой жидкости приводится во вращательное турбулентное движение, например в

цилиндрической или узкой кольцевой камере, за счет направленной и рассредоточенной подачи к нему первичного воздуха с внутренней и наружной сторон камеры. Продукты газификации горючих жидких отходов турбулизируются и дожигаются вторичным воздухом, подаваемым выше барботажной ванны тангенциально с пересечением ее рабочего сечения. В указанных условиях слой топлива быстро прогревается и частично распыляется на более мелкие, чем при других способах, капли. Неиспарившиеся капли, вынесенные из слоя под действием центробежной силы, сепарируются на стенках камеры сгорания. Это исключает механическую неполноту сжигания. Процесс ведется при пониженном расходе первичного воздуха и большей его скорости при общем повышенном коэффициенте избытка дутья.

В России используют стационарные и передвижные турбобарботажные установки «Вихрь» производительностью до 10 т/ч при температуре сжигания 800-1100°С. Они снабжены системой утилизации тепла и очистки дымовых газов от аэрозолей и тумана жидких нефтепродуктов и смол (разд. 9.2.1).

Шахтные печи для огневого обезвреживания жидких и газообразных отходов представляют собой вертикальные цилиндрические камеры с горелочными устройствами в головной части для жидкого и газообразного топлива (рис. 1.11). Они эксплуатируются на некоторых химических предприятиях страны при удельных нагрузках печей 30-80 кг/(м³·ч). Различные модификации шахтных агрегатов применяются также за рубежом (ФРГ, Франция, США, Япония и т.д.).

Печи шахтного типа характеризуются низкими удельными нагрузками, что обуславливает их значительные габариты (высота до 20 м, внутренний диаметр 4 м и более) и большие капитальные затраты. В ряде случаев это делает неэффективным использование шахтных печей в чисто утилизационных технологиях. Однако эффективность переработки отходов резко возрастает при их подаче в шахтные печи в качестве одного из сырьевых компонентов при реализации промышленных технологий. Известна, например, утилизация пластмасс и ваграночных динксо-держающих пылей и шламов их вдуванием через фурмы соответственно в доменные печи и вагранки (Кн. 1).

1.5.2. Газификация и пиролиз

Известно несколько способов и аппаратов газификации отходов. Некоторые из них предусматривают переработку вторичного сырья с использованием расплавленных металлов и шлаков.

Фирма «Molten Technologies» создала процесс газификации сложных органических отходов, применяя расплавленный металл. Технологи-

гический реактор представляет собой герметичную емкость индукционного нагрева с огнеупорной футеровкой, вмещающую до 3-х т металла. Температура процесса 1650°C, производительность установки по отходам 22 тыс. т/год. Получаемый синтез-газ используют в производстве уксусной кислоты (Бельков).

Установки шахтного типа применяют для газификации остатков закалочных масел и ТБО (разд. 13.1.4.2).

Для переработки ТБО (разд. 13.1.4.1) опробован также барботажный способ плавки в жидкой ванне, разработанный в СССР и известный как «процесс Ванюкова», или процесс «Ромелт» (русская плавка).

Газификация в кольцевой камере сгорания и в сосудах, работающих под давлением, внедрена за рубежом (A process to...).

Процессы пиролиза отходов более распространены, чем газификация. Известно свыше 50 вариантов пиролиза, отличающихся видом вторичного сырья, температурой и конструктивными решениями технологических схем переработки.

Из оборудования в индустриальных технологиях пиролиза используют барабанные, шахтные и электрические печи. В утилизационных технологиях применяют многокамерные и шахтные агрегаты.

Многокамерные печи благодаря их простоте, надежности и легкости регулирования режимов горения встречаются чаще. Их стальной корпус изнутри футерован термостойким материалом. Твердые отходы или частично обезвоженный ил подаются в печь сверху, зола разгружается снизу. Рабочая температура в первой камере составляет обычно 800-900°C, возрастая до 1100°C в последующих. Ее необходимый уровень поддерживается в автоматическом режиме зональными горелками или форсунками. Используемые конструкции позволяют перерабатывать отходы в любом агрегатном состоянии, однако влажность твердых материалов не должна превышать 60%.

Одна из шахтных конструкций, применяемых в США при высокотемпературном пиролизе в утилизационном процессе «Торракс», принимает куски размером до 1 м (рис. 1.12). Высота ее до 15 м, внутренний диаметр около 3 м, производительность до 200 т/сут. В ней перерабатывают ТБО и близкие к ним по составу промышленные отходы, старые автомобильные покрышки, обезвоженные остатки сточных вод, отходы медицинских учреждений и т.п.

Отходы периодически загружаются в верхнюю часть реактора Торракс. Опускаясь вниз, они последовательно проходят зоны сушки, пиролиза, первичного сгорания и плавления. Горючий газ, поднимаясь по шахте вверх, попадает в кольцеобразный канал, откуда вместе с паром отсасывается вентилятором. Его основные компоненты — водород, оксид углерода, метан и азот, теплотворная способность составляет

6700-10500 кДж/м³. Часть газа (10-15%) используется для подогрева воздуха, подаваемого в реактор. Остальное его количество поступает потребителю (в виде газообразного топлива или пара). Твердые продукты пиролиза (коксовый остаток и инертные материалы), продвигаясь вниз, окисляются до оксидов углерода или оживаются в зоне плавления с температурами до 1650°С. Жидкий шлак выпускается через донное отверстие, подвергается водной грануляции и используется в промышленном строительстве.

В настоящее время пиролизные агрегаты достаточно производительны. Так, на заводе фирмы «Siemens» в Фюрте (ФРГ) имеется промышленная барабанная установка мощностью 100 тыс. т/год отходов по схеме низкотемпературного пиролиза (450°С). Получаемые продукты: масла, сухие горючие газы, пар, керамические материалы, металлы (разд. 13.1.4.2).

В табл. 1.9 приведены эколого-экономические показатели некоторых установок и технологий утилизации углеродсодержащих отходов. Они

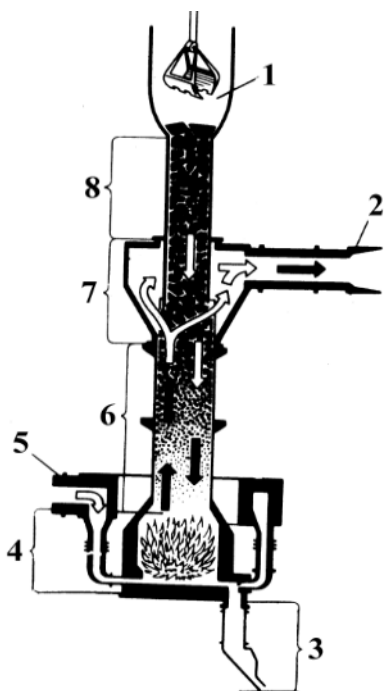


Рис. 1.12. Реактор высокотемпературного пиролиза Торракс:

1 — загрузка отходов; 2 — выход горючего газа; 3 — удаление и охлаждение шлака; 4 — зона сжигания и плавления; 5 — подача горячего воздуха в зону горения; 6 — зона пиролиза; 7 — зона сушки; 8 — загруженные отходы

Таблица 1.9

Эколого-экономические показатели установок и технологий термической утилизации углеродсодержащих отходов (Бельков)

№ п/п	Наименование установок/технологии обезвреживания отходов	Производительность, т/ч	Стоимость обезвреживания, дол.	Капазраты, дол./1 т утилизируемых отходов	Срок окупаемости, лет		Степень очистки	
					Без оплаты обезвреживания	С оплатой обезвреживания	От углеводородов	От солей тяжелых металлов
1	Печь сжигания (Нью-Джерси, США)	4,0	60-100	1300	∞	3-4	< ПДК	Н/о
2	Печь сжигания «Вихрь» (Россия)	1,0	25-40	450	∞	2	> ПДК	То же
3	Вращающаяся печь (Waste Utilization Tech-Nol., США)	1,0	100-200	1600	∞	2-3	> ПДК	– –
4	Вращающаяся печь (Duron, Франция)	0,5	100-200	1600	∞	2-3	То же	– –
5	Печь с псевдоожиженным слоем (Dort-Oliver GmbH, Германия)	50,0	100-200	4000	∞	4-6	– –	– –
6	Печь газификационная с каталитическим блоком (Берлин, Германия)	5,0	0	1600	2-3	–	– –	– –
7	Печь газификационная (Molten Metal Technol, США)	3,0	0	1100	2	–	– –	< ПДК
8	Печь РОМЕЛТ (Россия)	1,0	0	300	1	–	> ПДК	< ПДК
9	Печь газификационная (сверхadiaбатного горения), Россия	4,0	0	190	1	–	< ПДК	Н/о
10	Печь пиролизная (Alfa Laval, Австрия)	2,5	50-70	147	∞	1,5-2	< ПДК	То же
11	Печь пиролизная OFS (Германия)	1,0	0	200	4-7	–	То же	– –
12	Печь пиролизная (Map Guten.AG, Германия)	0,5-2,5	0	150	3-4	–	– –	– –
13	Печь пиролизная (ВНИИЖТ, Россия)	0,05	0	125	2-3	–	– –	– –
14	Инсинераторы ASI 402, ASWI 402, ASWI 402 AS фирмы ATLAS (Дания)	0,1	500	1500	∞	4	> ПДК	– –

Примечание. Н/о – не обезвреживает

отражают широкий спектр производительности (0,05-50 т/ч), стоимости переработки (0,0-500 дол./т отходов), капитальных затрат (21-4000 дол./т) и эффективности очистки различными устройствами. Чисто номинально наименьшие стоимость и капитальные затраты имеют российские установки. Необходимо учитывать, однако, что они носят демпинговый характер по отношению к издержкам зарубежных производителей, учитываемым по мировым ценам. Известно, в частности, что конкурентоспособность российского производства на мировых рынках в значительной степени поддерживается за счет весьма низкой оплаты труда. Так, в США она превышает российскую не менее чем в 10 раз. Затраты, связанные с ликвидацией загрязнения окружающей среды, в России, по оценке автора, природоохранными платежами покрываются лишь на несколько процентов в отличие от практически полного учета природоохранных издержек в стоимости продукции западных стран. Эти и другие особенности формирования затрат в российской и зарубежной экономиках необходимо учитывать при выборе технологий и оборудования отечественного и иностранного производства.

1.6. Недостижимость безотходных технологий

Очевидно, что из всех возможных направлений обращения с отходами наиболее предпочтительна их переработка (утилизация), особенно в рамках создания малоотходных технологий. Однако в ряде учебных и научно-технических изданий утвердилось также понятие о «безотходных технологиях» (Б.Н.Ласкорин, А.П.Цыганков, П.П.Пальгунов, В.А.Вронский, С.В.Белов и др.). Вместе с тем представление о безотходных технологиях не более, чем фантом. Ввиду особой гносеологической важности вопроса о реализуемости безотходных технологий остановимся на нем подробнее.

Термин «безотходная технология» впервые предложен единственным советским и российским лауреатом Нобелевской премии по химии акад. Н.Н.Семеновым и акад. И.В.Петряновым-Соколовым. Выдающиеся ученые использовали образное выражение, чтобы придать сильную эмоциональную окраску одному из основных направлений природопользования, обеспечить ему внимание и поддержку. Постепенно первоначальный смысл «безотходных технологий» отошел на задний план. Легко внушаемые адепты научных корифеев поняли и приняли эмоциональную формулировку «отцов-основателей» буквально.

Малоотходная технология рассматривается при этом как промежуточная ступень при создании безотходного производства. Отмечается, что при малоотходном производстве вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допускаемого санитарными органами, но по техническим, экономическим, организационным или другим при-

чинам часть сырья и материалов переходит в отходы и отправляется на длительное хранение или захоронение (Охрана... 1991).

Однако, наряду с представлениями о реальности создания безотходных технологий, часть специалистов по-прежнему понимает невозможность реализации этого намерения. В частности, Н.Ф.Реймерс отмечает, что достижение полной безотходности нереально, так как противоречит второму закону термодинамики. Термин «безотходность», по Н.Ф.Реймерсу, условен, метафоричен. Он же отмечает, что добиться малого количества энергетических отходов, а тем более энергетической безотходности невозможно даже теоретически, поскольку поток энергии однонаправлен и все ее количество в конечном счете переходит в тепло (Реймерс... 1992 г.).

Разовьем точку зрения о недостижимости безотходных технологий.

Мысль о создании безотходных технологий, действительно, противоречит второму началу термодинамики, допуская реализацию *вечного двигателя второго рода*. Под ним понимают такую периодически действующую машину, работа которой производилась бы только за счет охлаждения источника тепла, без каких-либо изменений в других телах. В согласии с этим принципом, тепло не только передается от тела с высокой температурой (теплоотдатчика) к телу с более низкой температурой (машине) с превращением в работу. Одновременно машина часть тепла выбрасывает в окружающую среду (теплоприемник, или холодильник). Следствием этого является КПД η машины менее 100%. В соответствии с циклом Карно он составляет:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot 100, \% \quad (1.3)$$

где T_2 — температура рабочего тела машины, К; T_1 — температура холодильника, К.

При теоретической недостижимости T_1 , равной абсолютному нулю, КПД не может составить 100%. Реальные его значения гораздо ниже и равны, например, для паровоза 8%, для энергетических установок — на уровне 50% и т.д. Таким образом, даже теоретически невозможно исключить тепловые потери и связанные с этим затраты части топлива. Эти потери есть принципиально неустранимый отход любой, без исключения, технологии.

Только одного термодинамического запрета на создание безотходных технологий достаточно для отказа от этого понятия как неосуществимого. Однако имеются и другие, менее строгие (на уровне здравого смысла) аргументы против возможности реализации безотходных технологий.

Одним из таких аргументов являются социально-эколого-этические ограничения. Очевидно, что отходы производства и потребления на

конкретном этапе развития науки и техники далеко не всегда можно эффективно переработать в товарный продукт. Часто это или экологически опасно, или социально не приемлемо. В последнем случае несложно, например, представить, что если бы общество считало это этически возможным, то трупы подвергали бы более экономически и экологически целесообразной переработке на мыло и изделия из кожи, а не захоронению. Об этом, кстати, свидетельствует нацистский опыт Германии в отношении узников концлагерей.

Второй аргумент заключается в том, что структура товарной продукции не соответствует структуре отходов. Кларки (содержание элементов в земной коре) показывают, что кислород (49%), кремний (28%), алюминий (8%) составляют до 85% всей ее массы. Содержание первых 9 по кларкам элементов (дополнительно к указанным — железо, кальций, натрий, калий, магний, титан) достигает в земной коре 99,6%. На долю других 80 с лишним дотрансурановых элементов, основы современной цивилизации, приходится не более 0,4%, включая углерод органических топлив. Следовательно, подавляющая часть отходов — это песчано-глинистые вещества (выход свыше 100 млрд т/год), которые в столь гигантских количествах человечеству не требуются. Основная область их применения — производство строительных материалов, мировой выпуск которых не превышает 11 млрд т/год. Более чем 10-кратное относительное увеличение человеком потребления песчано-глинистых материалов потребовало бы использования, взамен имеющейся, новой материальной базы существования человечества на Земле, возможно, за счет деградации ныне известной его формы.

Очевидно также, что установки, призванные перерабатывать отходы какого-либо производства, создают свои собственные отходы, для использования которых необходима новая установка, на которой также будут образовываться отходы, и т.д., до дурной бесконечности (по Ф.Энгельсу).

И последнее. Во все времена определенное количество продуктов одной стадии материального производства будет экономически целесообразным использовать в качестве сырья, материалов, полуфабрикатов на других стадиях производства. Таким образом, мечта о полной переработке отходов несостоятельна и экономически.

Абсурдность буквального понимания возможности достижения безотходных технологий становится столь явной, что нелепо и далее иметь в этом вопросе фигуру умолчания. Однако признание очевидного противоречия широко разрекламированного понятия фундаментальному термодинамическому принципу требует известного научного мужества. Отход от скомпрометированного понятия осуществляется исподволь.

В настоящее время, в соответствии с решением Европейской экономической комиссии ООН и Декларацией о малоотходных и безот-

ходных технологиях и использовании отходов, принята следующая формулировка, предложенная советскими специалистами: «*Безотходная технология* есть практическое применение знаний, методов и средств, с тем чтобы в рамках потребностей человека обеспечить наиболее рациональное использование природных ресурсов и энергии и защитить окружающую среду». Трактовка данной формулировки сводится к тому, что при безотходном производстве не должно происходить выбросов в окружающую среду, необходимо максимальное и комплексное использование сырья, достигается теоретически возможный минимум отходов всех видов и т.п.

Таким образом, безотходное производство по сути своей заменяется рациональным, максимально возможным комплексным использованием сырья и энергии при минимуме (т.е. при наличии — прим. авт.) отходов.

В последние годы наряду с понятиями безотходного и малоотходного начинают использовать понятие «экологически чистое производство» (ЭЧП). В соответствии с программой Организации ООН по промышленному развитию (ЮНИДО), принятой в 1992 г., а также конференцией по ЭЧП в Оксфорде (1996 г.), экологически чистое производство — это «непрерывное использование совокупной превентивной стратегии защиты окружающей среды от процессов и изделий с целью снижения рисков для человека и окружающей среды» (Юсфин...).

Применительно к *производственным процессам* ЭЧП означает сокращение материальных и энергозатрат, исключение из переработки токсичных сырьевых материалов, уменьшение количества и уровня токсичности всех выбросов и отходов еще до их выхода из производственного процесса. Применительно к *продукции* ЭЧП характеризуется уменьшением негативного воздействия изделия в течение всего его жизненного цикла.

На Западе эксперты сравнивают предлагаемые технологии с ВАТ (best available technology) — лучшей из доступных технологий. Существуют также показатели ВРТ (best possible technology) — лучшей из возможных технологий. Таким образом, в основу оценок ЭЧП заложен уровень приемлемых в настоящее время, а также лучших из достигнутых в производстве показателей.

Отходы добычи и обогащения полезных ископаемых

2.1. Общие сведения

Добыча полезных ископаемых — составная часть природопользования. Ее основная цель — обеспечение исходным сырьем базовых перерабатывающих отраслей народного хозяйства: черной и цветной металлургии, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, производства цемента, строительных материалов и др.

В начале 21 в. мировая добыча полезных ископаемых превышала 30 млрд т. Доля отдельных их видов ориентировочно составляла, %: 30-35 — каменные материалы, 20-25 — песок и гравий, 12-15 — уголь, торф и сланцы, 15-20 — руды металлов, 10-12 — карбонатное и цементное сырье, глины и известняки, 3-4 — сырье для производств основной химии.

Общий объем горных пород, перемещаемых в процессе геологоразведочных, горнодобычных работ, строительства дорог, плотин, каналов и других крупных объектов, в несколько раз превосходит объем перерабатываемого сырья и топлива, достигая, по оценкам некоторых авторов, 150 млрд т/год. Большую часть перемещаемых горных пород составляют отходы добычи полезных ископаемых. Они сопровождают в основном добычу топлива, руд (металлургических, химических, агрономических) и нерудных материалов (щебня, гальки, гравия, песка и т.п.).

По *генезису* (происхождению) отходы добычи полезных ископаемых подразделяют на вскрышные и вмещающие породы. И в тех и в других содержание полезного ископаемого значительно меньше, чем в среднем по месторождению (пустая порода). *Пустую породу* приходится отделять от добываемого полезного ископаемого, складировав значительную ее часть в отвалах (*отвальная порода*).

Вскрышные породы покрывают полезные ископаемые сверху. При толщине слоя не более нескольких десятков метров они удаляются с поверхности, открывая непосредственный доступ к месторождению (открытая добыча). При больших глубинах залегания разработка месторождения ведется подземным способом, без удаления вскрышных материалов.

Вмещающие породы разделяют отдельные пласты полезных ископаемых в горизонтальных, вертикальных и наклонных плоскостях внутри месторождения.

Соотношение вскрышных и вмещающих пород, открытого и подземного способов добычи полезных ископаемых зависит от ряда факторов. В целом можно отметить, что открытым способом на территории СНГ в настоящее время добывается около 50% руд черных и цветных металлов, до 70 — химических и агрохимических руд, до 30 — угля и почти 100% нерудных материалов.

Отходы обогащения образуются в одноименных процессах, которые обычно являются промежуточными между технологиями добычи полезных ископаемых и их глубокой химической, физико-химической или биохимической переработкой. Обогащение позволяет отделить значительную часть пустой породы и примесей, повысив в исходном сырье концентрацию ценных компонентов. Оно обычно применяется к рудному сырью.

При обогащении получают концентраты, «хвосты» и, иногда, промежуточные продукты. В *концентратах* содержание полезных компонентов выше, а вредных примесей ниже, чем в исходном сырье. В *хвосты* переходит пустая порода, вредные примеси и часть полезных ископаемых. *Промежуточные продукты* (промпродукты) содержат ценных компонентов меньше, чем в концентрате, но больше, чем в руде. В зависимости от экономической целесообразности, в некоторых случаях их объединяют с концентратами или хвостами, а иногда дополнительно обогащают, получая кондиционные концентраты и вторичные хвосты.

Отходы добычи и обогащения весьма крупнотоннажны. Значительная их доля, порядка 80%, направляется для закладки выработанного пространства шахт и карьеров в рамках исполнения промышленных технологий добычи полезных ископаемых (Кн. 1). Остальная их часть, также значительная (табл. 2.1), накапливается в отвалах пустых пород горных предприятий и хвостохранилищ обогатительных фабрик.

Ежегодно для складирования отходов добывающих и обогатительных комплексов отторгается более 2 тыс. га земель, в том числе пахотных. Рекультивация и возвращение последних в хозяйственное пользование значительно отстают от темпов их отчуждения. Масштабы вовлечения отходов в переработку невелики. Лишь 2% их применяется в качестве топлива и минеральных удобрений и только 18% используется как вторичное сырье, в том числе 10% - в строительной индустрии.

Таблица 2.1

Количественные характеристики отходов добычи и обогащения полезных ископаемых в Российской Федерации (Протасов...)

Тип отходов	Образование, млн т/год	Складирование, млн т	Использование	
			млн т/год	%
Вскрышные и вмещающие породы руд:	4200	65000	1600-1650	38
черной металлургии	800	15000	200-250	28
цветной металлургии	300	9000	70	23
химической промышленности	160	1200	80	50
Нерудных	1700–1800	10000	700-800	43
Добычи угля	900–1000	16000	400-500	47
Прочие	200–300	3000	50	20
Процессы обогащения:				
черной металлургии	320	3500	30	9
цветной металлургии	49	1300	1,4	3
химической промышленности	80	1000	9	11
угольной отрасли	60	1500	10-11	17

Рассмотрим приоритетные направления переработки основных отходов добычи и обогащения полезных ископаемых: рудных (черной и цветной металлургии, химической промышленности), нерудных, топливных.

2.2. Рудные

2.2.1. Черная металлургия

2.2.1.1. Характеристика отвальных пород и хвостов обогащения

Основными отходами при добыче и обогащении железных руд являются отвалы пустых пород и хвосты обогащения горно-обогатительных комбинатов.

В настоящее время коэффициент использования горной массы находится на уровне 0,15. В отвалы попадают в основном вскрышные и вмещающие породы. Содержание железа в них недостаточно для рента-

белой их переработки в железосодержащие продукты. Имеются также прямые потери железных руд с отвальными породами. При добыче открытым способом они составляют 3-4%, подземным — около 20%.

Отходы обогащения руд черных металлов складировать в хвостохранилищах и накопителях ГОКов. Многие из них уже заполнены сверх проектных отметок. Общая сумма необходимых капитальных вложений в строительство новых хвостохранилищ в 1990 г. оценивалась в 3,0-3,5 млрд руб. (цены 1984 г.). Это, а также разрушение ограждающих дамб и плотин переполненных хвостохранилищ, приводящее к экологическим катастрофам, в том числе с человеческими жертвами, усиливают внимание к переработке хвостов обогащения.

Состав отвальных пород и хвостов обогащения достаточно разнообразен.

Вскрышные породы содержат нерудные материалы (сланцы, кварциты, суглинки, глины, известняки, граниты, гнейсы), некондиционные бурые железняки, железистые кварциты ($Fe < 10\%$) и др.

Вмещающие породы насчитывают более 10 их видов, большую часть которых, как и во вскрышных материалах, составляют нерудные компоненты (сланцы, кварциты, амфиболиты, граниты, гнейсы, лессовидные суглинки, красно-бурые глины и др.).

Состав отходов обогащения в первую очередь зависит от такового в исходных рудах и способа их обогащения. Обычно он находится в следующих пределах, %: 10-12 $C_{\text{общ}}$; 1,0-3,5 CaO; 50-65 SiO_2 ; 0,5-3,0 Al_2O_3 ; 0,05-0,3 MnO; 0,1 SO_3 и т.д.

Судя по химико-технологической характеристике отходов добычи железных руд и хвостов обогащения, основное направление их использования должно быть связано с вовлечением в производство вяжущих и строительных материалов.

2.2.1.2. Производство вяжущих и строительных материалов

Важнейшим источником сырья для этих целей являются отвалы горнодобывающих предприятий. Значительная их часть представлена высокоосновными (маломергелистыми) с большим содержанием извести и кремнийсодержащими (кислыми) породами. Сказанное предопределяет основные направления переработки данных материалов.

Так, маломергелистые породы железорудных месторождений КМА содержат 90-93% $CaCO_3$ и могут быть использованы при получении белого цемента (до 80-85% запасов), строительной извести, минеральной ваты, стекла, а также резиновых изделий и в качестве пигмента.

Пески в составе вскрышных пород в большей части подходят для приготовления строительных растворов и бетонов, закладки горных

выработок, получения силикатного кирпича. Глинистая фракция может быть применена для выпуска минеральной ваты и керамзита. Некоторое количество кислой вскрышной породы используется в настоящее время. Так, Старооскольский цементный завод добавляет в сырьевую смесь пески, а также мел и глины Лебединского и Стойленского ГОКов. Добываемые при вскрышных работах на Сибайском карьере (Башкирия) чеганские глины являются сырьевой базой керамзитового завода. Керамзитовый и камнедробильный заводы работают на вскрышных породах Соколовско-Сарбайского ГОКа (Казахстан).

Весьма разнообразны содержащиеся во вскрышных породах каменные материалы, которые можно использовать в качестве нерудных заполнителей в бетонах и огнеупорах, добавок в асфальт, для получения строительного щебня, дорожных оснований, бутового камня и т.п. Кристаллические сланцы пригодны для производства облицовочных плит.

В черной металлургии из скальных пород получают несколько миллионов тонн щебня на Новокриворожском, Лебединском, Стойленском и Оленегорском ГОКах, в ПО «Кривбассруда».

Принимаемые методы изготовления строительных материалов практически не отличаются от соответствующих промышленных, рассмотренных ранее (Кн. 1). Это подтверждает, например, производственная схема первой очереди (1999 г.) завода по выпуску щебня из отвалов Гороблагодатского рудоуправления (г. Кушва Свердловской области). Она предусматривает трехстадийное дробление пустой породы от добычи железной руды с сортировкой щебня по фракциям. Первая стадия осуществляется на щековой, а вторая и третья — на конусных дробилках. Щебень используют в дорожном и промышленном строительстве.

Аналогичные получаемым из отвальных пород строительные материалы производят из отходов обогатительных предприятий.

Классифицированные по крупности отходы обогащения железосодержащих руд (щебень и пески) используют в основном в строительстве.

Щебень применяют для производства тяжелых бетонов, при строительстве автомобильных дорог, устройстве балластного слоя внутризаводских железнодорожных путей, создании искусственных оснований под фундаменты зданий, обратных насыпках, производстве холодного асфальта.

Пески крупностью +0,14 мм, т.е. большей, чем нежелательной илистой части компонентов при получении строительных материалов, используют: как мелкий заполнитель бетонов; для производства силикатного и шлакового кирпича и в качестве отошающей добавки для изготовления глиняного кирпича; как балластный материал; при выпуске деталей и конструкций широкой номенклатуры для жилищно-

гражданских, промышленных зданий и сооружений (стенные блоки, облицовочные керамические плитки и т.п.).

Пески крупностью $-0,14$ мм применяют как сырье для автоклавных и безавтоклавных изделий и конструкций из тяжелого и ячеистого силикобетонов, в качестве порошка в асфальтобетонных смесях, безобжиговых заполнителей, при выпуске шлаковых цемента.

Карбонатно-бариевые и кварцсодержащие хвосты обогащения железных руд используют в производстве цемента. При их получении применяют также некондиционные железные руды, например сидериты Бакальского рудоуправления (Катав-Ивановский цементный завод, Челябинская обл.).

2.2.1.3. Получение других продуктов

Следует прежде всего отметить технологии, направленные на извлечение из отвальных пород дополнительного количества черных металлов.

Для доизвлечения железа применяются различные способы обогащения (обратная флотация, флотация хвостов, прямая флотация руды, сухая магнитная сепарация, магнитно-флотационный способ и др.) Вместе с тем они не всегда эффективны для обогащения окисленных немагнитных руд. В настоящее время такой процесс освоен лишь на Центральном ГОКе (Украина).

Современная техника и технология извлечения цветных металлов из отвальных пород рудных месторождений и хвостов обычно основана на выделении при обогащении сопутствующих компонентов в отдельный концентрат.

Одним из наиболее интересных в этом направлении является проект Высокогорского ГОКа (г. Нижний Тагил). Ранее высокосернистые хвосты обогащения железной руды, содержащие до 0,2% Cu, вывозились в отвалы, где их скопилось более 100 млн т. В середине 80-х гг. 20 в. комбинат разработал и внедрил флотационный метод их обогащения с получением медного концентрата, имеющего до 25% Cu (обогачительные фабрики Урала производят из природного сырья более дорогой концентрат с 18-20% Cu). После вывода комплекса на полную мощность переработка отходов обогащения руды достигнет 2 млн т/год с получением 11 тыс. т медного концентрата (*Переработка... 2000*).

Из хвостов обогащения железных руд Ковдорского месторождения с 60-х гг. прошлого столетия извлекают апатитовый и бадделеитовый концентраты. Первый служит сырьем для производства фосфорных удобрений, второй — для получения высококачественных цирконовых огнеупоров (разд. 2.2.3).

Значительное количество цветных металлов может быть извлечено не только из отходов добычи и обогащения железных руд, но и при непосредственной комплексной переработке последних.

Так, при обогащении руд Волковского месторождения (Средний Урал) выделяют медный, железо-ванадиевый и апатитовый концентраты.

Переработка качканарских титано-магнетитовых руд с невысоким (в среднем 18%) содержанием железа рентабельна при извлечении в металлургическом переделе железа, ванадия и титана.

При обогащении ильменито-магнетитовых руд магнитно-флотационным способом получают железный (68% Fe) и ильменитовый концентраты с высоким содержанием диоксида титана.

Большое внимание использованию отходов добычи, обогащения и комплексной переработки железорудного сырья уделяют за рубежом.

Из хвостов обогащения северных месторождений железных руд Швеции с высоким содержанием фосфора выделяют апатитовый концентрат. Технологическая схема предусматривает сгущение хвостов, их обесшламливание, повторную магнитную сепарацию для доизвлечения магнетита, флотацию хвостов с шестью перечистными операциями. Апатитовый концентрат (~35% P_2O_5), подвергается контрольной магнитной сепарации, фильтрации, сушке.

Сульфидно-магнетитовые руды предприятия «Гроссмайнз» (США), содержащие 41,5-44,5% Fe, обогащают с получением железорудного (61-68% Fe) и пиритного концентратов. Последний используют для извлечения меди и производства серной кислоты.

В ФРГ из комплексных железных руд (57% Fe; 0,05% Cu; 0,02% Co) при обогащении и металлургической обработке указанные металлы выделяют в виде отдельных продуктов (*Комплексное...* 1988 г.).

Следует отметить, что утилизация отходов в принципе приемлема лишь в тех случаях, когда возможно получение продукта, соответствующего ГОСТам или техническим условиям.

2.2.2. Цветная металлургия

Выход отходов добычи и обогащения руд в цветной металлургии из-за небольшого содержания в них целевых продуктов относительно выше, чем в других добывающих отраслях. В крупнотоннажных производствах (медь, цинк, свинец, исключение — алюминий) получению 1 т цветных металлов сопутствуют 1-3 тыс. т вмещающих и вскрышных пород, 30-100 т хвостов обогащения. При извлечении редких элементов отходы добычи и обогащения превышают целевой продукт в миллионы раз.

По химическому составу отходы обычно представлены кислыми силикатными и алюминатными составляющими. Вскрышные породы и хвосты обогащения могут содержать, %: 45-88 SiO₂, 5-25 Al₂O₃, 1-15 оксидов железа, иногда десятые доли процента меди, цинка, свинца и др. В некоторых случаях пустая порода имеет основной характер (до 90% известняка).

Преобладающая масса утилизируемых пустых пород применяется для засыпки карьеров, разрезов, отсыпки дамб хвостохранилищ, балластирования дорог, производства закладочных материалов. Из них же организован выпуск щебня и песка, освоенный на десятках горнорудных предприятий и достигший в начале 80-х гг. 20 в. 5 млн м³.

Отходы обогащения используют в производстве силикатного кирпича, керамической плитки, черепицы, бетонов и других строительных материалов. Хвосты обогащения применяют также в сырьевой смеси для производства клинкера на Невьянском цементном заводе (Новосадов...).

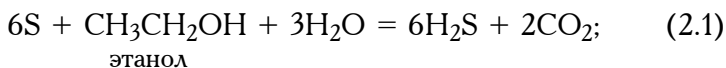
На некоторых предприятиях освоено извлечение из хвостов пиритных концентратов — сырья для производства серной кислоты.

В промышленных масштабах реализована технология флотационного доизвлечения металлов из хвостов меднообогатительного производства. Концентрат содержит 2,4% Cu, 5,5 г/т Au и 14 г/т Ag при извлечении этих элементов соответственно 39, 45 и 27% (Калиниченко...).

Наряду с переработкой твердых отходов некоторое распространение в цветной металлургии получили методы извлечения металлов из сбросных растворов и растворов очистки.

Предложена, например, технология осаждения металлов из водных растворов сероводородом. Его получают на месте био-способом из элементарной серы. Компания Raques реализовала около 500 проектов таких технологий, известных под торговой маркой ТНЮ RAQ. Система имеет два основных элемента:

биореактор генерации сероводорода. В него поступает концентрированный питатель серы и восстановитель (сернистый ангидрид, обработанная серная кислота, тиосоли, сульфатсодержащие сточные воды и т.п.). В результате сероводород может быть получен, например, по реакции:



контактную емкость, в которой поток жидкости реагирует с сероводородом, образующийся сульфид металла (твердый) отделяется от жидкой фазы, например:



Одна из последних установок извлечения цветных металлов из сбросных растворов внедрена на цинковом руднике в Карибу (Канада) при нейтрализации кислых шахтных вод (2001 г.). Сероводород получают либо из элементарной серы, либо из серной кислоты использованных аккумуляторов. Объем обрабатываемых вод установки составляет 700 м³/сут, концентрат содержит 52% цинка. Установка самокупаема (Небера).

В целом использование отходов добычи и обогащения руд в цветной металлургии заметно ниже, чем в черной (табл. 2.1).

2.2.3. Горно-химические отходы

Горно-химические отходы образуются при добыче и обогащении химических и агрохимических руд. Эти руды характеризуются сложным минеральным составом, комплексностью и низким содержанием основного компонента. Обычно они используются как сырье для производства минеральных удобрений с извлечением из него основных минералов — апатита, фосфата и т.д. Комплексной переработке в настоящее время подвергают лишь наиболее изученные руды, в частности хибинские апатито-нефелиновые, ковдорские апатитсодержащие, кингисеппские, егорьевские и вятско-камские фосфориты. Основные минералы в них — апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{FeOH})_2$, нефелин $\text{Na}\{\text{AlSiO}_4\}$, сфен CaTiO_3 , титано-магнетит $\text{FeFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3$.

Наибольшее количество горно-химических отходов, вовлеченных в переработку, поступает на апатито-нефелиновые обогатительные фабрики (ПО «Апатит», Мурманская обл.). На них при флотационном обогащении руды получают апатитовый концентрат. Часть хвостов апатитовой флотации направляют в отвал, остальное используют для получения нефелинового концентрата. Состав хвостов, %: 2,0-3,5 P_2O_5 , 19-23 Al_2O_3 , 4,5-6,0 Fe_2O_3 , 6-8 CaO , 41-43 SiO_2 , 12-19 $\Sigma\text{N}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Технологическая схема переработки хвостов предусматривает их двухстадийную классификацию в гидроциклонах. Пески последних (кл. +0,2 мм) направляют в отвал, а слив (кл. -0,2 мм) обесшламливается по кл. 0,02 мм, сгущается до 35% и поступает на обратную флотацию нефелина.

При обратной флотации в пенный продукт извлекаются остатки апатита, титано-магнетит, сфен и темноцветные минералы. В камерном продукте концентрируется нефелин, полевые шпаты и другие алюмосиликаты. Поскольку концентрация Al_2O_3 в продукте находится на уровне 28%, то его подвергают доводке методами пенной и магнитной

сепарации с получением нефелинового концентрата, содержащего не менее 28,5% Al_2O_3 и на 76-80% состоящего из нефелина. В виде порошка с влажностью 1,0-1,5% его отправляют потребителю для дальнейшей переработки на алюминий, цемент, кальцинированную соду, стройматериалы и т.д. (разд. 5.3.1).

Из хвостов производства нефелинового концентрата флотацией выделяют сфеновый концентрат. Его перерабатывают в пигментный диоксид титана и наполнители. Применяемая для этого схема включает следующие операции: доизмельчение концентрата до крупности -74 мкм, его химическую очистку от примесей апатита и нефелина разбавленным раствором серной кислоты; сульфатизацию, выщелачивание, фильтрацию титанового раствора; гидролиз, прокаливание титанового пигмента (содержит 50% TiO_2).

Сернокислотная технология переработки сфенового концентрата позволяет наряду с титановым получить кальциево-кремнеземистый пигмент-наполнитель. Он производится из кальциево-кремнеземистого твердого остатка, образующегося при трехстадийном сернокислотном выщелачивании двойного сульфата титана и кальция в процессе получения титанового пигмента. С этой целью отфильтрованный твердый остаток отмывают (отмучивают) водой. Как следствие, тяжелые фракции (эгирин $NaFeSi_2O_6$, титано-магнетит) оседают и удаляются. Отмученную суспензию отстаивают, фильтруют, высушивают и прокаливают 1,0-1,5 ч при 800-900°C. Полученный продукт представляет собой смесь тонкоизмельченного аморфного кремнезема, сульфата кальция и пигментного диоксида титана, который, как отмечено, применяют в качестве пигмента-наполнителя.

Технология переработки сфенового концентрата реализована на опытно-промышленной фабрике производительностью 1 т/сут по пигменту (*Комплексное...* 1988).

В промышленных масштабах утилизируют хвосты магнито-обогатительной фабрики (МОФ) Ковдорского ГОКа, использующего апатитовые руды одноименного месторождения. С этой целью построена апатито-бадделеитовая фабрика (АБОФ).

Хвосты МОФ крупностью 30% кл. -0,074 мм насосами подаются на АБОФ, где сгущаются в гидроциклонах. Слив последних обесшламливается в обезвоживающих гидроциклонах, а крупная часть песков доизмельчается до -0,3 мм в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с классифицирующим гидроциклоном. Готовый по крупности материал с 25% твердого поступает в радиальный сгуститель, из которого в слив удаляются шламы. Сгущенный продукт с 50-53% твердого направляется на флотацию апатита в механических

аппаратах. В результате основной, двух контрольных флотаций и четырех перечисток получают апатитовый концентрат с 36-38% P_2O_5 .

После извлечения апатитового концентрата хвосты АБОФ сгущаются и поступают на гравитационное обогащение в конусных сепараторах и на концентрационных столах. Промпродукт и концентрат стоков подвергаются мокрой магнитной сепарации в слабом поле с извлечением остатков магнетита и, частично, сульфидов. Немагнитная фракция направляется на доводочные столы, затем фильтруется, сушится и поступает на сухую магнитную сепарацию в сильном поле с выделением в немагнитную фракцию бадделейтового концентрата.

Достаточно разнообразно использование пустых пород и хвостов обогащения фосфоритовых руд Кингисеппского месторождения.

Его вскрышные породы применяют для заполнения выработанного пространства, при рекультивации земель. Различными сельскохозяйственными предприятиями ведется добыча воздушно-сухого торфа, запасы которого обнаружены в некоторых участках месторождения.

Переработке подвергаются также отходы обогащения руд этого же месторождения (ПО «Фосфорит»). Целевым продуктом здесь является фосфоритовый концентрат, содержащий не менее 28% P_2O_5 . Однако возникают и два отхода. Первый представляет собой отгрохоченный железисто-карбонатный материал (доломитизированные песчаники). Второй образован хвостами флотационного обогащения минусового класса отгрохоченной руды.

Доломитизированный песчаник используют для ремонта и строительства карьерных дорог.

Хвосты флотации представлены в основном кварцевым песком (93-97% SiO_2), незначительными включениями фосфата в виде обломков ракушек (1,5% P_2O_5), доломитом, глинистыми минералами и т.п.

Лежалые хвосты флотации применяют для строительных нужд.

Разработана технология выделения из флотохвостов кварцевого песка для стекольной промышленности, содержащего свыше 98,5% SiO_2 и не более 0,05% Fe_2O_3 . Она проверена на опытно-промышленной установке. Ее основные операции: доизвлечение фосфатов пенной сепарацией обесшламленных хвостов, двухстадийная классификация камерного продукта и последующая электромагнитная сепарация в сильном магнитном поле песковой части второй стадии классификации после ее глубокой отгирки в контактном чане при соотношении твердое/жидкое, равном 1:1.

Продукты обесшламливания хвостов флотации (фракция -0,1 мм), получаемые в процессе производства стекольного песка, используют для выпуска кварцевого абразива (ПО «Фосфорит»). Технология предусматривает обработку шламовой части серной кислотой для уда-

ления остатков флотореагентов, фильтрацию и сушку дисперсии, охлаждение готового продукта, его складирование и погрузку с последующим применением в качестве чистящего средства бытовой химии.

Мелкозернистый кварцевый песок используется не только для нужд бытовой химии, но и для выпуска стекловолокна, молотого пылевидного кварца, формовочного материала при литье в оболочки, силикат-глыбы (растворимого стекла), керамики, фаянса, фарфора, резиновых изделий и т.д.

Из флотационных отходов ПО «Фосфорит» возможно также получение формовочных песков. Качество образуемого продукта достаточно для его применения при производстве чугуна и стали в литейном переделе. Схема выделения песков предусматривает удаление из обесшламленных хвостов пенной сепарацией фосфата, доломита и известняка с последующим доведением продукта до требуемого (среднезернистого) класса крупности.

Как следствие выполненных работ, кварцевые пески Кингисеппского месторождения были утверждены в Государственном комитете запасов (ГКЗ) СССР в качестве формовочных.

Наряду с отходами Кингисеппского используются некоторые отходы переработки фосфоритов Егорьевского месторождения руд (подмосковное ПО «Фосфаты») и вятско-камских фосфоритов.

Технологическая схема ПО «Фосфаты» при переработке руды на обогатительных фабриках (рудомойках) предусматривает ее тщательную дезинтеграцию в промывочных аппаратах. При этом в кл. +0,5 мм концентрируется основная масса фосфорита. Фракция -0,5 мм (хвосты рудомоек) вмещает глинистые составляющие руды, кварцевый песок, глауконит (сложного состава водный алюмосиликат железа, магния, кальция из группы гидрослюд) и тонкие зерна фосфата.

Фосфат из хвостов рудомоек доизвлекают флотацией. Содержание P_2O_5 в концентрате достигает 19-20%. Последний представляет собой фосфорсодержащее минеральное удобрение, пригодное для непосредственного внесения в почву.

Кроме хвостов промывки, на ПО «Фосфаты» используют кварц-глауконитовые пески вскрыши и хвосты флотофабрики.

Кварц-глауконитовые пески применяют в качестве удобрений для повышения плодородия малопродуктивных сельскохозяйственных угодий, а также взамен природного почвенного слоя при рекультивации земель. Это стало возможным из-за наличия в песках микроэлементов и органических соединений, до 50% P_2O_5 и до 4% K_2O . Кроме того, промышленные запасы кварцевых материалов во вскрышных породах некоторых участков месторождения, содержащего до 60% высококачественных песков, были утверждены ГКЗ СССР как формовочные.

Хвосты фабрики флотации, содержащие в основном кварцевый песок и глауконит, можно использовать для производства облицовочной керамической плитки. Схема ее получения, прошедшая опытно-промышленную проверку, включает подготовку шихты, состоящей из 80% хвостов флотации, 5 — соды и 15% доломита, варку ее в стекловаренной печи при 1500°С, формирование жидкой стекломассы на прокатных машинах и отжиг изделия для снятия остаточных напряжений. Испытания показали хорошие эксплуатационные свойства материала: адгезию к бетону, механическую прочность, химическую и термическую стойкость, пригодность для гражданского, промышленного и сельскохозяйственного строительства.

Отходы переработки вятско-камских фосфоритовых руд (Верхнекамский рудник) аналогичны образующимся на ПО «Фосфорит».

Вскрышные породы рудника включают торф, глину, слабофосфатированный мергелистый гравий, кварцевый и кварц-глауконитовый песок. Особенно ценны глины, которые пригодны для производства высококачественного керамзита и частично используются для этих целей.

Фосфоритовые руды Вятско-Камского месторождения, как и Егорьевского, обогащают промывкой. Часть ее хвостов поступает на обогатительную фабрику, где из них доизвлекается фосфат по магнитно-флотационной схеме. Последняя включает следующие основные операции: обесшламливание хвостов рудомойки, оттирку поверхности от зернистого материала, вторую стадию обесшламливания, мокрую магнитную сепарацию в сильном поле песковой части с выделением в магнитную фракцию глауконитового продукта, классификацию по классу 0,3 мм немагнитной фракции сепараторов с доизмельчением ее крупной части, обесшламливание флотационной пульпы, флотацию фосфата по схеме основной, контрольной и двух перечистных операций, обезвоживание флотоконцентрата.

В целом, несмотря на большую, чем в черной и цветной металлургии, степень использования отходов добычи и обогащения руд химической промышленности, дальнейшее увеличение масштабов их утилизации ограничивается существенным превышением предложения продуктов их переработки над спросом в народном хозяйстве.

2.3. Нерудные

Данная группа отходов, образующихся при добыче, обогащении и использовании нерудных материалов, относится к числу наиболее крупнотоннажных (табл. 2.1). Основная их масса возникает при работе карьеров и шахт, добывающих полезные ископаемые преимущест-

венно строительного назначения. Отходы этих предприятий составляют вскрышные породы, хвосты обогащения и некондиционная продукция.

Необходимость обогащения нерудных ископаемых обусловлена тем, что в естественной форме большая их часть не удовлетворяет требованиям дальнейшей переработки и использования из-за наличия в них различных примесей, пустой породы и кусков, существенно различающихся по размерам. При этом применяют практически все наиболее известные способы обогащения: гравитационные, магнитные, электрические, флотацию, а также рудоразборку и обогащение по крупности.

К распространенным нерудным материалам относятся известняк, магнезит, доломит, мрамор, граниты, вермикулит, асбест, каолин, графит и т.п.

Известняк — один из известных представителей осадочных карбонатных пород химического происхождения. Его ведущий компонент — минерал *кальцит* (CaCO_3).

Выветренный известняк вскрыши используется в сельском хозяйстве для раскисления почв. Отходы известняка применяются при изготовлении различных строительных материалов. Так, при производстве асфальтобетона успешно утилизируют отсеvy дробления известняка крупностью менее 5 мм, получаемые при фракционировании известнякового щебня. При этом они могут полностью заменить песчаный заполнитель асфальтобетона.

Значительное количество известняковых отходов, достигающее 40% объема горной массы, образуется при добыче стенового камня. Ежегодно в отвалы, выработанные пространства шахт поступает около 2 млн т бута, сколов и штыба, содержащих 88-93% кальцита. Они пригодны для производства минеральных удобрений, известкования кислых почв и как добавка к минеральным кормам.

Магнезит — кристаллическая горная порода на основе углекислого магния (MgCO_3). При его обогащении образуются доломитсодержащие отходы с примесью карбонатных и глинистых компонентов, кварцитов и т.п. Большая их часть используется при изготовлении огнеупорных и строительных материалов, получении хлоридов магния.

Доломит — осадочная горная порода, представленная одноименным минералом $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ и 5-10% примесей. При обогащении доломита основную массу хвостов составляет силикат: диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_5]$. Как и отходы обогащения магнезита, они применяются при изготовлении огнеупорных и строительных изделий, получении хлоридов кальция и магния, а также как известняковый компонент при производстве портландцемента.

Мрамор — кристаллическая горная порода, состоящая из зерен кальцита и образовавшаяся вследствие метаморфизма (превращения)

осадочных известняков и доломитов под воздействием высокой температуры и значительного давления.

В настоящее время отсеvy дробления мраморов используют в качестве строительного песка и известнякового компонента портландцементной сырьевой смеси. Освоен выпуск из бетона на заполнителях из отходов мрамора облицовочных плит с повышенными эстетическими и эксплуатационными свойствами. Обрезки и обломки мраморных изделий применяют для изготовления плиток и как песчаный заполнитель в асфальтобетонах.

Граниты — глубинные магматические силикатные породы, состоящие из полевых шпатов, кварца, слюд и отличающиеся высокими механическими свойствами. Практически используют пока лишь отсеvy дробления гранитов при получении щебня и заполнителей бетона.

Вермикулит — гидроалюмосиликат магния и железа из группы гидрослюд с переменным содержанием воды. При нагревании он способен вспучиваться, увеличиваясь в объеме в 20 раз. Минерал обладает высокими теплоизоляционными и звукоизоляционными свойствами, огнестойкостью. Его состав, %: 37-42 SiO_2 ; 10-13 Al_2O_3 ; 3,5-4,5 TiO_2 ; 6-20 оксидов железа; 14-23 MgO ; 8-18 H_2O .

Отходы вспучивания вермикулита в виде мелкой фракции с размером частиц до 1,2 мм используют в огнестойких композициях для покрытий металлургических строительных конструкций или теплоизоляционных материалов с объемной массой 800-1000 кг/м^3 и максимальной температурой применения 1150-1200°C. Фракция минерала менее 0,5 мм утилизируется при производстве инсектицидов.

Асбест — волокнистый материал, представленный гидросиликатами магния (разд. 8.1.2). Основными отходами его добычи и обогащения являются отвалы пустой породы и хвостов. Частично их вовлекают в хозяйственный оборот. Так, на комбинате «Ураласбест» в 1990 г. внедрена линия обогащения отвальной массы с доизвлечением асбеста и получением из хвостов щебня различных фракций для строительства.

Каолин — белая или светлоокрашенная глина. Его отходами являются вскрышные породы добычи, хвосты сухого и мокрого способов обогащения. В настоящее время используют в основном отходы сухого обогащения каолина (для рекультивации нарушенных земель).

Графит — наиболее устойчивая в земной коре разновидность чистого углерода. Большинство отходов, получаемых при добыче и обогащении графитсодержащих пород, пока не находит промышленного применения. Только частично они привлекаются для заполнения горных выработок и подсыпки дорог.

2.4. Топливные

2.4.1. Общая характеристика

Топливные отходы включают твердые отходы добычи угля и его обогащения, метановые выделения угольных шахт, а также твердые, жидкие и газообразные отходы нефтедобычи.

Доминирующими по массе являются твердые отходы. Их выход составляет, т/т угля: 3-5 при открытой добыче; 0,2-0,3 при шахтной, 0,15-0,35 при обогащении.

Основная доля (~90%) отходов образуется при открытой добыче угля (вскрышные породы), остальная их масса примерно в равных количествах возникает при подземной добыче и обогащении углей. Все эти материалы состоят из неорганической части и органического вещества (остаточного углерода).

Вскрышные породы угольных разрезов обычно представляют осадочные материалы:

конгломераты (сцементированная обломочная горная порода, преимущественно галька различного состава, величины и формы);

алевролиты, или сцементированные алевриты (рыхлые породы, промежуточные между песчаными и глинистыми, с размером зерен от 0,01 до 0,1 мм. К ним относят лесс, лессовидные породы, ил);

аргиллиты — породы, образовавшиеся вследствие уплотнения, обезвоживания и цементации глины. При одинаковых с глинами минералогическом и химическом составе они отличаются значительно большей твердостью и не размокают в воде.

Помимо названных, вскрышные породы включают песчаники, а также пески, суглинки, супеси (рыхлые почвы, содержащие песок и глину с преобладанием первого), гравийно-песчаные и глинистые породы, иногда карбонаты.

В отходах углеобогащения преобладают аргиллиты и углистые аргиллиты (37-79%), песчаники, алевролиты и карбонаты (по 3-6%). Как следствие, зольная часть этих отходов состоит преимущественно из оксидов кремния, алюминия и железа, сумма которых превышает 90%. Доля золы в хвостах углеобогажительных фабрик составляет 70-88% при ее сернистости 1,0-4,5%.

В целом отходы добычи и обогащения углей можно разделить на три группы: глинистые (более 50% глин), песчаные (свыше 40% песчаника и кварца), карбонатные (не менее 20% карбонатов). Последняя группа встречается в подчиненном количестве.

2.4.2. Вскрышные породы угледобычи

Крупный недостаток данных пород заключается в нестабильности их физико-химических свойств, существенно затрудняющих использование. Поэтому масштабы переработки вскрыши невелики, с преобладанием технологий обогащения.

Известным методом Haldex (Венгрия) перерабатывают породные отвалы, содержащие не менее 18% угля, что обеспечивает рентабельность процесса. Производительность установок по исходному сырью составляет 50-300 т/ч. Кроме Венгрии, такие установки имеются в Польше, Великобритании, Турции и других странах.

В соответствии с методом Haldex отвальная порода проходит грохочение и дробление, а затем размывается гидромониторами. Взвесь воды и породы подвергается контрольному рассеиванию, обычно по кл. 60 мм. Надрешетный продукт после дополнительного дробления возвращается на повторное размывание. Подрешетный продукт разделяется на несколько фракций (+20; 20-0,5; -0,5 мм). Наиболее крупную из них дробят. Среднюю (кл. 20-0,5мм) отправляют в гидроциклоны на обогащение в тяжелой суспензии (с разделением по плотности 1,6-1,7 г/см³). В качестве утяжелителя суспензии используется подрешетный продукт (кл. -0,5 мм). Сливы гидроциклонов (в них переходит уголь) обесшламливаются, их хвосты перечищаются в классификаторах. Затем один из продуктов классификации (уголь) соединяют с углем сливов. Выход концентратов составляет около 20% при его зольности 8-13%. Безугольная часть переработанной породы, состоящая из песчаников, глин, аргиллита, пирита, известняка и т.п., может быть использована для производства строительных материалов и изделий.

Известна также более простая технология обогащения угольных отходов в гидроциклонах, применяемая в Верхней Силезии (Польша). Дробленую породу обрабатывают в тяжелой суспензии с плотностью 1,8 г/см³, затем ее обезвоживают и гидроклассифицируют по классам 30-6 и 6-0 мм. Углистые сланцы (30-6 мм) направляют для гидрозакладки и частично для производства клинкера, а выделенный уголь — для энергетических целей.

При более низком (менее 18%) содержании угля в отвальной породе ее переработка рентабельна на установках в комплексе с цехом по утилизации безугольной части отходов. Такая схема, реализованная в Польше, наряду с установкой для извлечения угля предусматривает утилизацию безугольной части в заполнители (производительность комплекса 375 тыс. м³/год). Отвальная порода после извлечения угля дробится до кл. -10 мм, окомковывается в барабанном грануляторе

диаметром 2,8 м и спекается на агломашине при 1100-1150°C. Агломерат дробят, охлаждают и рассеивают на фракции 20-10, 10-5 и 0,5-0 мм. Полученные заполнители используют в производстве легкого бетона с плотностью 1400-1800 кг/м³ (Комплексное... 1988 г.).

Определенное распространение за рубежом и в России получили и другие методы обогащения вскрышных пород угледобычи с выдачей кондиционного энергетического топлива (крутонаклонные сепараторы, флотация, воздушная классификация, гравитационные методы и т.д.).

Одним из новых направлений утилизации угольсодержащих отходов является их переработка с получением наполнителей-пигментов. Технология предусматривает окисление породы при 350-750°C в течение 4-6 ч с последующим ее измельчением до 63-1 мкм. Эти наполнители применяют в производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, резин, чистящих бытовых средств, различных керамических и строительных материалов, органо-минеральных удобрений. Мощность установки по пигментным наполнителям, построенной на шахте «Каменецкая», составляет 4 тыс. т/год (Алексеев...).

Показана также возможность использования «горелой» земли, или пустой породы, подвергающейся самопроизвольному окислению при ее хранении в шахтных терриконах. Она пригодна для производства стеновых блоков, получения портландцемента.

Значительная часть отвалов и терриконов без их существенной переработки утилизируется при отсыпке дорог, дамб, засыпке провалов и отработанных пустот в шахтах и разрезах, для устройства дорожной одежды, в других случаях проведения местных строительных работ.

2.4.3. Метановые выделения угольных шахт

Из недр земли в пространство угольных шахт мира ежегодно поступает до 23 млрд м³ метана и 8-10 млрд м³ углекислого газа. В шахтах бывшего СССР выделялось до 7 млрд м³ СН₄. В мире насчитывается более 3 тыс. метанобразующих шахт, в которых может выделяться до 150-200 м³ метана на 1 т угля. В ряде случаев природное давление метана в угольных месторождениях достигает 10-14 МПа.

Объем общих ресурсов метана в угольных бассейнах России оценивается в 72-79 трлн м³, в том числе в эксплуатируемых месторождениях примерно 20 трлн м³. Это составляет около 17% природного газа России. В мировых угольных пластах предполагается до 80 трлн м³ СН₄, в частности по странам: КНР — 30-40; США — 10-12; Австралии — 6; ФРГ — 3-4 и т.д.

Для утилизации метана угольных шахт предлагается несколько проектов.

В соответствии с одним из них ее осуществляют следующим образом.

Метаносодержащий угольный пласт вскрывают скважиной. Затем последовательно тампонируют затрубное пространство, перфорируют обсадную колонну и образуют призабойную полость подачей воды. После этого пласт расчлениют гидравлическим воздействием воды, закачиваемой под давлением 10-12 МПа.

После образования системы трещин инициируют метан угольного пласта. Для этого в последний через скважину подают сжатый воздух. После завершения инициирования производят съём метана через скважину на дневную поверхность. Через 5-10 лет дегазации угольного пласта дебит скважины по метану резко снижается.

Дополнительное количество метана в рассматриваемой технологии получают нарушением сплошности метаносодержащих вмещающих пород под угольным пластом, за счет их взрывов. По открывающимся в них каналам и трещинам метан нарушенной зоны, находящийся преимущественно в свободном состоянии, мигрирует в угольный пласт. В результате в нем образуется техногенная залежь метана. Только после этого приступают к его добыче через скважину. Положительный эффект предложенного технического решения состоит в повышении степени извлечения метана за счет перераспределения газа, рассеянного во вмещающих породах, в угольную залежь.

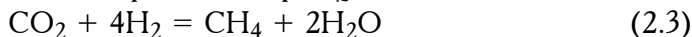
Данная технология может быть использована при промышленной добыче метана из угольных пластов, не тронутых горными работами (Воробьев...).

Эффективность получения метана из угольного пласта повышается его микробиологическим воспроизводством (Пат №2166072 России). В этом случае метан угольного пласта инициируют, подавая в последний углекислый газ под давлением 10-12 МПа. Диоксид углерода замещает в угле метан и впоследствии на поверхность практически не извлекается. По завершении инициирования производят съём метана по описанной выше технологии, когда он постепенно выходит через скважину на дневную поверхность. Далее проработанный участок угольного пласта экранируют от непроработанного массива, затем в него подают микроорганизмы, разлагающие свободный кислород. Вводятся также продукты, обеспечивающие их жизнедеятельность, т.е. являющиеся для них питательной средой. После разложения кислорода в угольный пласт подают водородобразующие бактерии.

В данном случае используется известный в природе, но не применявшийся ранее в технологиях процесс микробиологического восстанов-

ления метана. Оно протекает при взаимодействии углекислого газа с водородом. Условия многих шахт (температура 15-20°C, рН 6,4-7,5) способствуют таким процессам. Поскольку при этом метан образуется в анаэробной среде, то для развития этих процессов и требуется понижение концентрации кислорода в угольном пласте.

Образование метана протекает по реакции:



В результате сорбции синтез-газа возникает техногенная залежь метана в угольном пласте, разрабатываемая далее через скважину.

Указанная технология микробиологического воспроизводства метана не единственная. Можно использовать, например, микроорганизмы, разлагающие свободный кислород и образующие уксусную кислоту (CH_3COOH), а затем бактерии, переводящие ее в метан. Следствием является восстановление метана до промышленных значений. После этого продолжают его извлечение по традиционной схеме.

2.4.4. Отходы углеобогащения

Данные отходы образуются при подготовке рядовых углей к обогащению и непосредственно в этом процессе. В последнем выделяется практически вся масса пустой породы, выдаваемая обогатительной фабрикой.

Размер частиц пустой породы составляет 100-0,7 мм. По этому параметру их можно разделить на крупные (более 13 мм), средние (менее 13 мм) и мелкие (отходы флотации крупностью ниже 0,1 мм). Химический состав хвостов, %: 45-53 SiO_2 , 17-23 Al_2O_3 , 5-10 Fe_2O_3 , 10-31 ПМПП. В подчиненных количествах встречаются также оксиды титана, кальция, магния, калия, натрия, марганца, фосфора, серы.

Теплотворная способность Q породы зависит от ее гранулометрического состава и зольности:

Размер частиц, мм	>80	80-60	60-40	40-10	10-5	5-0
Зольность, %	82,8	78,7	77,0	79,0	77,6	73,7
Q , кДж/кг	2830	3421	4155	4063	4368	7298

Еще более высока теплотворная способность тонкодисперсных отходов флотации (8360-10450 кДж/кг).

Опыт утилизации рассматриваемых материалов достаточно разнообразен. Так, отходы, содержащие значительное количество горючей

массы, могут дополнительно обогащаться с получением кондиционного по зольности топлива, использоваться для сжигания или газификации.

Для сжигания применяют топочные устройства с кипящим, фонтанирующим, фонтанирующе-псевдооживленным слоем, плазменные печи и др. В ряде стран (ФРГ, Греция, Финляндия, Россия) на некоторых крупных электростанциях высокозольные отходы сжигают в пылевидном состоянии. Опыт показал, что в этом случае при зольности материала более 60% и его влажности 30-35% сокращаются затраты на топливо, выбросы оксидов серы и азота в окружающую среду.

Имеются данные по эксплуатации в Германии установки для газификации породы с содержанием углерода свыше 10% (фирма «Отто»). Ее производительность составляет 40 т/сут по исходному материалу. По высоте установка разделена на три зоны: верхнюю — подсушки сырья, среднюю — газификации, нижнюю — дожигания. При работе на паро-воздушном дутье синтезируемый газ имеет теплоту сгорания 5,5-7,3 МДж/м³, при добавлении в него 3 и 8% кислорода она повышается соответственно до 6,4 и 8,5 МДж/м³. Коэффициент полезного действия процесса газификации превышает 80% (*Комплексное... 1988 г.*).

Одним из заметных направлений утилизации породы углеобогащения в России и за рубежом является производство строительных материалов: глиняного кирпича обыкновенного и пустотелого, искусственных керамических пористых заполнителей (аглопорита, керамзита и др.) для легких бетонов, стеновых керамических изделий, строительных камней, дренажных труб. В большинстве из перечисленных случаев отходы углеобогащения частично замещают традиционные компоненты шихтовых смесей для получения этих материалов.

Известно использование отходов углеобогащения при строительстве низконапорных гидротехнических сооружений. Такой опыт имеется в Германии (Рейнская дамба Альзум, 1926 г.) и на Украине (дамба длиной 350 и высотой 7 м хвостохранилища Днепродзержинского коксохимического завода, 1969 г.). Однако следует отметить значительное изменение во времени механических свойств породы, которое может сопровождаться деструктивными явлениями в возведенных объектах.

Промышленные испытания выявили применимость отходов обогащения как сырьевого глинистого компонента при производстве шлакопортландцемента с одновременным снижением расхода топлива порядка 10% (*Переработка... 2000 г.*).

Другие направления утилизации — добавление высушенных отходов, прежде всего флотации, в тампонажные растворы при бурении газовых и нефтяных скважин, использование в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Промышленные испытания показали, что для приготовления 1 м³ тампонажного раствора необходимо по 500 кг цемента и отходов флотации, 550 л воды. Таким образом, отходы заменяют практически равное количество цемента.

Полевые опыты, выполненные Харьковским сельскохозяйственным институтом в 1973-1974 гг., выявили, что внесение отходов флотации в количестве 5-10 т/га улучшает плодородие почв легкого механического состава (глинисто-песчаных, супесчаных, песчаных, торфяников), повышая урожайность.

2.4.5. Нефтеотходы

Добыча нефти сопряжена с существенным загрязнением окружающей среды. Ведущими загрязнителями атмосферы в районах нефтедобычи являются углеводороды, сероводород и оксид углерода. Кроме того, в СНГ ежегодно происходит до 700 крупных разрывов нефтепроводов, потери достигают, по разным данным, 7-20% добываемого сырья. Выброшенная нефть перемешивается с грунтом, образуя нефтешламы. При этом, помимо почвы, загрязняются также поверхностные хозяйственные и подземные водоносные горизонты, в них увеличиваются жесткость воды, содержание сульфатов, хлоридов, нитратов.

Методы очистки поверхности от нефти вне районов нефтедобычи рассмотрены ранее (Кн. 2 разд. 5.3.2.4). Здесь приводится информация о способах утилизации отходов нефтедобычи. Их можно разделить на жидкие, твердые и газообразные.

Источники *жидких* нефтеотходов:

промежуточный слой, образующийся при хранении нефти в резервуарах установок по ее предварительной подготовке и откачиваемый из них в виде нефтезагрязненного слоя воды. Состав слоя, %: 80-90 органического вещества, до 10 — механических примесей, 1 воды;

прорыв трубопроводов в зимнее время с образованием смеси нефти и газа. В последней содержится 2-10% органических веществ, 40-60 — органических примесей, 28-50% воды;

сбор с территорий предварительной подготовки нефти в места размещения отходов ливневых нефтезагрязненных стоков.

Источники *твердых* нефтеотходов:

отходы ремонта, включающие асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) и нефтегрунт. Они содержат 25-35% органических веществ, 20-45 — механических примесей, 30-45% воды. Образуются при ремонте скважин, зачистке резервуаров хранения нефти;

АСПО, возникающие при ремонте скважины с ее пропаркой, насосно-компрессорных труб. Их состав, %: 50-93 органических веществ, 5-49 механических примесей, 1-5 воды. Органическая часть АСПО содержит 3-8% асфальтенов, 13-20 смол, 34-65 масел, 20-49 механических примесей, 1-5% воды;

нефтегрунт. Образуется при очистке территории после прорывов трубопроводов в летнее время и при их аварийном прорыве в любой период года. Состав нефтегрунта, %: 15-20 органических веществ, 45-65 механических примесей, 20-35 воды.

Структура конденсированных нефтеотходов нефтедобывающих предприятий, %: жидкие — 74, отходы ремонта — 15, АСПО — 9, нефтегрунты — 2 (Ручкинова...).

Газообразный отход нефтедобычи — попутный нефтяной газ.

В настоящее время накоплен определенный опыт промышленного использования отходов нефтедобычи. Известно, например, что в Татарстане к концу 70-х гг. 20 в. имелось около 1 млн т нефтяных шламов. Для их переработки СП «Татойлгаз» построило установку, которая через 1,5 года эксплуатации стала приносить прибыль. Из 600 тыс. т жидких шламов получили 250 тыс. т нефти экспортного качества. Другими продуктами переработки нефтешламов являются вода и твердый шлам. Последний содержит до 5% нефти, остальное — сухой черный порошок, который используется в качестве дорожного покрытия (Мазус).

В 2001 г. компанией «Туймазанефть» запущена установка фирмы «DALSTON ASSOCIATED SA». Она предназначена для переработки нефтешлама в районе нефтедобычи с получением товарного нефтепродукта, сточной воды, возвращаемой в производство, и твердого остатка. На нее поступают ловушечные нефти из шламовых амбаров, нефтешламы после зачистки резервуаров и оборудования, нефтезагрязненные грунты послеаварийных разливов нефти. Общая производительность установки 10 м³/ч при двух независимых параллельных потоках. Полученные нефтепродукты по своим физико-химическим показателям соответствуют мазуту и в этом качестве реализуются (*Опыт... 2003*).

Нефтешламы могут применяться также в качестве компонента (20-50% от сырьевой смеси) при производстве легкого заполнителя, шламобетона (*Сырьевая..., 1995; Ягудин...*).

Наибольший интерес для утилизации представляют жидкие отходы, содержащие до 90% нефти. Их перерабатывают в существующей схеме подготовки нефти с возвратом в ресурсооборот.

В целом потери нефти оцениваются в 3% от ее годовой добычи. В зависимости от процесса образования, нефтеотходы относятся ко 2, 3 классам опасности.

Заметную долю отходов составляют химические реагенты и другие материалы многоцелевого назначения, используемые при нефтепереработке. Их количество в мировой практике достигает 4 т на 1 т извлекаемой нефти. Среди них выделяются буровые растворы, используемые для «смазки» и промывки стволов скважины во время бурения (Кн. 1 разд. 4.2.3.2).

Буровые растворы отличает высокая степень минерализации и щелочность, наличие в составе жидких углеводородов, что обуславливает их отрицательное влияние на почвенный покров. Вместе с тем разработаны и осваиваются технологии детоксикации водных глинистых отработанных буровых растворов (ОБР) и буровых шламов (БШ) с помощью гумино-минерального концентрата (ГМК). Последний содержит собственно гуминовую (органическую) и минеральные части. И та и другая эффективно связывают тяжелые металлы, сорбируют углеводороды нефти и нефтепродуктов, снижают токсичность легкорастворимых солей, уменьшают щелочность отходов бурения, активизируют деятельность нативной микрофлоры, стимулируют рост и развитие растений. ГМК ускоряет протекание биохимических процессов, в результате которых нейтрализуется большое количество органических и неорганических экотоксикантов. Смесь ОБР и БШ с ГМК образует гумино-минеральный мелиорант или ГММ, внесение которого в почву значительно улучшает ее основные агрофизические и агрохимические свойства (Узбеков...).

Установлено также, что удобрительными свойствами обладают собственно буровые отходы. Выявлено, например, что выращивание сеянцев кедра, сосны, пихты и клена на песчаных субстратах с добавлением в грунт 5-30% этих отходов протекает с лучшими показателями по всхожести, выживаемости и интенсивности роста. Угнетающе действуют только их высокие концентрации (40% и более). Кроме того, показано, что внесение до 20 т отходов бурения на 1 га почвы приводит к повышению урожайности сельскохозяйственных культур (Седых).

Неутилизируемая часть отходов нефтедобычи, особенно Западной Сибири, размещается в шламовых амбарах. Последние (рис. 2.1) представляют собой копаные в теле буровых площадок или примыкающие к ним ямы, заполненные нефтеотходами, отходами бурения (буровыми растворами, нефтегрунтами текущего и капитального ремонта скважин, горными породами, глиной, цементом, водой и пр.).

Можно отметить следующие основные стадии жизненного цикла шламовых амбаров: снятие плодородного слоя почвы и складирование

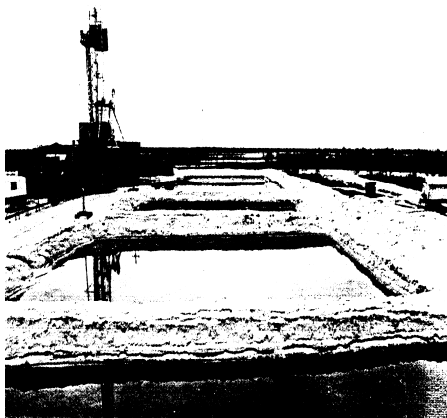


Рис. 2.1. Шламмовые амбары

обычно привозным, грунтом; возврат из временных отвалов и равномерное распределение плодородного слоя почвы на минеральный грунт.

К изложенному добавим, что консолидирующий материал должен обладать определенными вяжущими свойствами, обеспечивающими прочность на сжатие отвержденной смеси до 0,2 МПа через 28 суток. Засыпка минеральным грунтом отвержденных отходов производится на высоту, превышающую слой плодородной почвы в районе строительства скважины не менее чем на 1,0 м. Необходимо при этом соблюдение безопасного расстояния между дном амбара и наивысшим уровнем грунтовых вод (Безродный).

Применяют также упрощенную технологию захоронения отходов. В данном случае содержимое неотвержденных загущенных шламовых материалов амбара засыпают привозными грунтами. Однако, вследствие выжатия грунтами, загущенные материалы технологически невозможно захоронить в один прием. Через год, после подсушки, их приходится засыпать песком вторично.

Материалы в нефтешламовых амбарах относят преимущественно к четвертому классу опасности. Однако их значительное количество, а также технологические резервы и емкости, трубопроводный транспорт (доля в производственных объектах 15-20%) создают до 50% негативного воздействия на окружающую среду, обусловленного отходами нефтедобычи.

Рассмотренная технология рекультивации шламовых амбаров не всегда считается экономически оправданной. Взамен нее предлагается эколого-экономически выгодная, по мнению некоторых специалистов,

ее во временных отвалах на период строительства скважины; отрывку земляного котлована; возведение периметра обвалования котлована; гидроизоляции дна и стенок котлована; складирование отходов в образовавшемся амбаре; расслоение в амбаре отходов на загущенную и осветленную фазы; удаление из амбара осветленной жидкой фазы; введение в загущенную фазу консолидирующего материала и их перемешивание; отверждение загущенной фазы; засыпку загущенной фазы минеральным,

технология так называемой «лесной рекультивации», предложенная Западно-Сибирским филиалом леса им. В.Н.Сукачева (Седых).

Новый метод рекультивации уже с конца 20 в. применяется на всех месторождениях нефти ОАО «Сургутнефтегаз» в Ханты-Мансийском автономном округе. Он предусматривает использование местных травянистых и древесных растений, из которых формируются сообщества, перспективные для рекультивации шламовых амбаров.

После проведения технической рекультивации — очистки пленки с поверхности водоема, уборки мусора и укрепления обваловок амбаров — на последних и в водоемах амбаров высаживают различные виды растений. Они становятся очагами растительности на амбарах и вблизи них и развиваются преимущественно по схеме формирования растительных сообществ в поймах местных рек.

Достоинство нового метода заключается в ускорении процесса заселения и формирования исходных растительных сообществ или создания новых, не менее продуктивных и биологически разнообразных. В частности, если естественное зарастание шламовых амбаров требует около 20 лет, то, по предварительным данным, технология лесной рекультивации позволит достичь таких результатов за 5-10 лет.

Масштабы образования газообразного отхода нефтедобычи (попутного нефтяного газа, или ПНГ) весьма внушительны. Только в газовых факелах Западной Сибири до недавнего времени из общего количества ПНГ около 30 млрд м³ ежегодно сжигалось до 19 млрд м³.

Факелы отрицательно воздействуют на все компоненты окружающей среды: гибнут древостои, нарушается структура и соотношение биомассы различных видов живого почвенного покрова, сажей факелов загрязняются почвы, в атмосферу выбрасываются CO, NO_x, SO₂, канцерогенные и другие поллютанты.

Факелы — мощный источник тепла, оказывающий влияние на климат региона: выпадение дождей возрастает в 1,4 раза по сравнению с контрольными станциями, увеличивается частота туманных дней и гроз, снижается интенсивность солнечной радиации, продолжительность поступления прямых солнечных дней сокращается на 5% (Крупинин...).

В последние годы наметилась тенденция к существенному снижению масштабов сжигания ПНГ в факелах. В это же время его использование возросло до 83-89%.

Перспективный путь утилизации ПНГ — применение его в качестве топлива на атомных электростанциях малой и средней мощности с газотурбинными установками на базе газотурбинных двигателей. Достижимый при этом КПД составляет 35-40% при простом цикле и 90% в целом по теплофикационному режиму. Сроки строительства газотурбинных электростанций (ГТЭС) равны 1-2 годам при стоимо-

сти единичной установочной мощности, в 4 раза меньшей, чем угольных электростанций.

ГТЭС стали внедрять с 1999 г.: на Капитлорском (ОАО «Сургутнефтегаз») и Прилазломском (ОАО «Юганскнефтегаз») месторождениях. Мощность каждой из ГТЭС составила 24 МВт. К концу 2004 г. предполагалось ввести еще пять газотурбинных установок. Выбросы загрязнений при этом, с учетом уже двух имеющихся ГТЭС, могут быть снижены на 1365 тыс. т/год. Одновременно должны потушить «факелы» ПНГ. Произведенная энергия используется для собственных нужд нефтяников, избыток энергии направляется в ЕЭС России (Экологические...).

За рубежом ПНГ утилизируют закачкой его в продуктивный пласт, что увеличивает нефтеотдачу и извлечение дополнительных объемов газа.

Железосодержащие пыли и шламы черной металлургии

Предприятия черной металлургии относятся к числу наиболее крупных народнохозяйственных объектов, в значительной степени определяющих уровень экономического развития России. Одновременно они являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды. На их долю приходится 15-20% промышленных выбросов России в атмосферу (1,6 млн т/год твердых дисперсных материалов; 7,3 млн т/год газообразных веществ, в том числе оксидов азота, серы, углерода) и в водоемы (около 4 млрд т/год).

Вместе с тем образующиеся на предприятиях черной металлургии железосодержащие отходы представляют собой крупный сырьевой источник для производства черных и цветных металлов. Их утилизация решает проблемы экономии природного сырья, существенного уменьшения выбросов, загрязняющих атмосферу, водоемы, почву.

Используемые в настоящее время способы утилизации железосодержащих отходов в основном рассчитаны на вовлечение больших объемов пылей и шламов, как содержащих цветные металлы, так и при их низкой концентрации (пыли образуются при применении сухих, а шламы — мокрых способов очистки газов).

Для отходов с малым содержанием цветных металлов наиболее разработаны способы их утилизации в аглошихте. При соответствующей подготовке (оптимальная влажность, предварительное окомкование) введение отходов в агломерационный процесс приводит к экономии значительного количества первичных шихтовых материалов, равных по массе пылям и шламам мартеновского и электросталеплавильного переделов, колошниковой пыли доменного производства.

При ощутимых содержаниях вредных примесей (цинка, свинца, калия, натрия и др.) в пылях и шламах требуются дополнительные мероприятия по их переработке перед утилизацией. Выбор необходимого для этого способа зависит от содержания вредных примесей, дисперсного состава отходов и целей, поставленных перед производством.

В настоящее время предложен, опробован и внедрен в промышленных масштабах ряд технологических процессов переработки пылей и шламов в кондиционные материалы черной металлургии с одновременным выделением примесей цветных металлов в продукт, пригодный для дальнейшего использования на предприятиях цветной металлургии

(вельцевание, плавка в жидкой ванне, шахтных печах, плазменные технологии, гидрометаллургия и др.).

Разрабатываются также способы обогащения цветными металлами пылей и шламов с целью их последующей утилизации. В этом плане весьма перспективно обогащение в пирометаллургических агрегатах, традиционно применяемых в черной металлургии (дуговые печи, кислородные конвертеры и т.п.).

Для шламов, содержащих цветные металлы, перспективной может оказаться также их попутная (совместная) переработка в крупномасштабных процессах цветной металлургии, при производстве цемента и других строительных материалов с целью остекловывания и перевода в экологически безопасные продукты (отвалы шлаки, цементный клинкер, керамика и др.). Подходящим металлургическим процессом является, например, плавка на штейн на медеплавильных заводах, не требующая окискования сырья.

Рассмотрим подробнее количество, химический состав, свойства и основные способы переработки железосодержащих отходов черной металлургии.

3.1. Количество, химический состав и свойства

Ежегодно в мировой черной металлургии образуется около 49 млн т пылей и шламов, в том числе (кг/т целевого продукта): при агломерации — 20; в производстве чугуна — пыли 8-12, шлама 4-6; в конвертерном переделе стали — 15-16, в электросталеплавильном — 3,0-4,5 (Reprocessing...).

Годовой выход дисперсных железосодержащих отходов предприятий черной металлургии на территории СНГ составлял около 15 млн т, из них — по 3,0 млн — шламы агломерации и доменного производства, 1,3 млн — сталеплавильного передела (*Вторичные...* 1986 г.). Их химический состав представлен в табл. 3.1.

Шламы агломерационных фабрик по основным химическим компонентам близки к агломерационной шихте. Они в основном состоят из оксидов железа (магнетит, гематит) и значительной доли углерода. Их отличается полидисперсный состав: до 12% частиц в них крупнее 2,5 мм и до 13% менее 0,08 мм. Плотность аглошламов 3,6-4,0 г/см³, удельный выход ~3,0% массы агломерата.

Железосодержащие отходы доменного производства улавливают на стадиях грубой и более тонкой очистки. На первой из них (в газоходах и сухих циклонах) оседает так называемая колошниковая пыль, на второй, мокрой, стадии образуется доменный шлак. Колошниковая

пыль по составу близка к шихте доменных печей при содержании частиц крупностью +100 мкм, как правило, более 60% и плотности 3,15-3,8 г/см³. Доменные шламы более дисперсны и содержат 5-30% частиц крупнее 100 мкм, 60-85% размером 8-100 мкм и 10-20% менее 8 мкм. Их плотность составляет 2,7-3,8 г/см³, выход достигает 2,5% от массы чугуна. Основными железорудными минералами доменных отходов являются гематит, магнетит, маггемит, вюстит, а также гидрогематит — продукт гидратации оксидов железа в мокрых системах пылеулавливания.

Таблица 3.1

Химический состав железосодержащих отходов
российских предприятий

Отход производства	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	Zn	C
Пыли и шламы агломерации	48-70	2-20	5-10	1-3,5	0,5-6	0,2-0,6	0,01-0,35	2-10
Колошниковая пыль	25-50	7-10	5-6	1-3	1-3	0,3	0,2-1,2	3-8
Доменный шлак	30-45	3-20	6-11	2-3,5	0,1-3	0,2-1,35	0,5-15	3-25
Мартеновский шлак	57-64	0,8-1,3	0,7-2,2	0,2-0,7	1,0-4,2	0,04-0,8	Следы	0,25-0,7
Конвертерный шлак	41-66	3-20	1,4-2,0	0,1-0,3	0,15-1,5	0,04-0,3	0,2-4,2	0,7-4,3
Электросталеплавильный шлак	30-55	1,5-17	2-12	0,3-10	5-27	0,02-0,5	До 2	—

Железосодержащие отходы сталеплавильного производства включают пыли и шламы мартеновского, конвертерного и электросталеплавильного переделов.

Мартеновские шламы наиболее богаты по содержанию железа и высокодисперсны (63-84% кл. -32 мкм). Их плотность 4,5-5,0 г/см³, выход порядка 1,5% от массы стали.

Конвертерные шламы почти так же богаты по содержанию железа, как и мартеновские, но более грубы по гранулометрии: 30-35% частиц крупнее 100 мкм, 50-60% составляет фракция 8-100 мкм, до 20% — кл. менее 8 мкм. Их плотность 3,5-5,0 г/см³, выход около 2,0% от массы выплавляемой стали.

Шламы газоочистки электросталеплавильных печей беднее по железу, но разнообразнее по составу. Так, в зависимости от марок выплавляемых сталей, в шлаках может содержаться, %: 1,5-5,5 MnO, до 10 Cr, до 8 Ni, до 1 Pb и т.д. Отходы достаточно плотны

(3,0-4,5 г/см³) и мелкодисперсны, содержат до 60% кл. 100-5 мкм и до 20-40% фракции -5 мкм. Их выход зависит от ряда факторов, прежде всего от состава шихты, и меняется в широких пределах (0,5-7,5%), составляя в среднем около 1,5%.

Физико-химические свойства и химико-минералогический состав пылей и шламов сталеплавильного и доменного производств, по данным исследований автора, принципиально не отличаются друг от друга.

Коэффициент использования отходов достаточно велик, %: для шламов агломерационных — 80-100, доменных — 70, мартеновских — 70-100, конвертерных, электросталеплавильных, колошниковой пыли — 100.

Разнообразный состав железосодержащих пылей и шламов предопределяет возможное значительное количество стадий их переработки, для каждой из которых известно несколько основных технологий.

Как правило, первая стадия в схеме утилизации отходов — их обезвреживание, сочетаемое в ряде случаев с обогатительными процессами удаления нежелательных для материалов черной металлургии примесей, прежде всего цинка. Он, а также такие примеси, как свинец, щелочные металлы и сера, при высокотемпературной переработке отходов легко возгораются. Затем они вновь переходят в пыль, постепенно накапливаясь в ней до пределов, ухудшающих качество основного металла (чугуна, стали), если отсутствуют мероприятия по выводу пыли из замкнутого цикла переработки. Наличие цинка, свинца и щелочных металлов в отходах при их использовании в доменной шихте является одной из причин образования настывей, разрушения кладки доменной печи и уменьшения прочности кокса при плавке, что приводит к нарушению ее хода. Избыточные количества серы в отходах переходят в чугун и сталь, снижая их сортность.

Вместе с тем содержание цветных металлов в рассмотренных отходах недостаточно, чтобы считать последние эффективным сырьем для их извлечения на предприятиях цветной металлургии.

Таким образом, решение проблемы возвращения железосодержащих отходов в сферу производства зачастую связано с необходимостью разработки способов удаления из них вредных примесей и подготовки, обычно окускованием, к последующему переделу на предприятиях черной металлургии.

Извлечение цветных металлов, серы и других примесей из дисперсных отходов и подготовку пылей и шламов к последующему переделу осуществляют разнообразными гидromеталлургическими и пирометаллургическими методами, часто сочетая их с окускованием дисперсных продуктов.

3.2. Обезвоживание и обогащение

Влажные шламы затруднены в транспортировании, плохо смешиваются с другими компонентами шихты, «замазывают» оборудование, снижают качество окускованного продукта. Вместе с тем на эффективность обезвоживания и выбор применяемой для него аппаратуры существенно влияют физико-химические свойства того или иного материала.

Для обезвоживания шламов аглопроизводства используют гидроциклоны и спиральные классификаторы, радиальные сгустители, центрифуги, ленточные и дисковые вакуум-фильтры. Его обычная схема включает фильтрование или центрифугирование до влажности шламов на уровне 15-25%. Дальнейшее уменьшение влажности, как правило, достигается термической сушкой в барабанах. Ее снижения после механического обезвоживания можно добиться также смешением шлама с сухими железосодержащими продуктами (горячим возвратом аглофабрик, колошниковой пылью) или со способными к гидратации (химическому связыванию влаги) материалами, например негашеной известью, включая ее отходы, образующиеся при обжиге известняка на металлургических предприятиях.

Близка к описанной схема обезвоживания доменных шламов, если не требуется их обесцинкование или удаление других примесей, мешающих нормальному ходу доменного процесса. Основная проблема здесь — обесцинкование. На предприятиях черной металлургии для этого обычно применяют механические способы.

Одна из принципиальных схем подготовки доменных шламов представлена на рис. 3.1. Ее реализация позволяет получить малоцинковистый продукт, пригодный в качестве железосодержащего компонента металлургических шихт или цементной сырьевой смеси. Кек при повышенной (более 12%) массовой доле цинка в нем может быть рентабельно переработан в специализированных производствах с извлечением этого металла.

Механическое обесцинкование обычно осуществляют в гидроциклонах различных моделей или других аналогичных по принципу работы аппаратах.

Такое оборудование с 1977 г. используется в системе мокрой очистки колошникового газа доменных печей завода фирмы «Фудзи сэйтэцу» (Япония). Перерабатываются как доменные шламы текущего производства (1500 т/мес. по сухой пыли), так и из отвалов. Параллельно установлено шесть гидроциклонов. Выход сгущенного осадка в них достигает 75% от исходного шлама при извлечении в него железа и углерода 83 и 77% соответственно. Его состав, %: 38 Fe; 27,6 C; 1 Zn (исходный

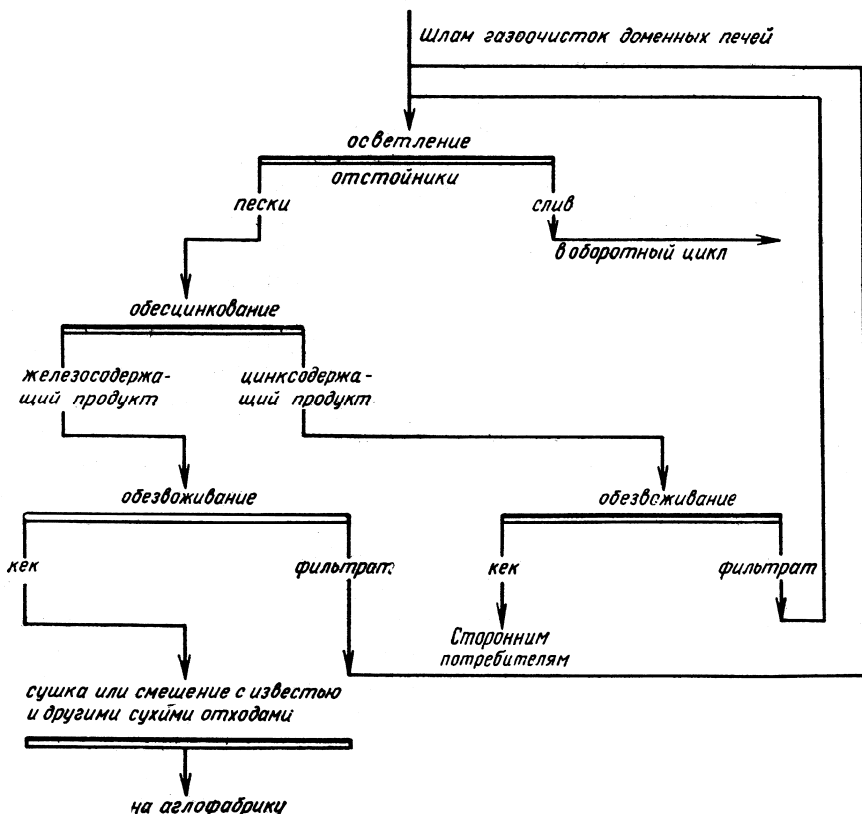


Рис. 3.1. Принципиальная схема подготовки цинксодержащих шламов доменной газоочистки к утилизации

шлам содержит, %: 34 Fe; 27 С; 3-5 Zn). Выход пыли в верхний слив гидроциклона составляет 25%, она содержит 18% Fe, 13% Zn и 23% С. Цинк при этом сосредотачивается в самой тонкой ее фракции (<10 мкм). Сгущенный осадок гидроциклонов обезвоживают в барабанном вакуум-фильтре. Полученный кек совместно с колошниковой и сталеплавильной пылями окомковывают на тарельчатом грануляторе до микроокатышей диаметром 1-5 мм, которые применяют в аглошихте. Наличие в микроокатышах углерода позволяет снизить расход коксика на 2 кг/т агломерата. Верхний слив гидроциклонов поступает в отстой-

ник, осадок которого обезвоживают на фильтр-прессе и используют как сырье для извлечения цинка (Борисов...).

Классификация доменных шламов в гидроциклонах с 1993 г. внедрена и на предприятиях компании «Бритиш стил». При этом в плавку возвращается 70-80% железосодержащей части шлама (Recycling...).

Работает также установка, на которой сухую колошниковую пыль разделяют на железо- и цинксодержащие продукты обычной магнитной сепарацией. Степень извлечения цинка в целевой продукт составляет 85%, очищенная колошниковая пыль применяется в доменной аглошихте.

При использовании механических способов степень извлечения цинка в целевой продукт на 10-15% ниже, чем по пирометаллургическим технологиям (разд. 3.8). Однако в ряде случаев механическое обесцинкование может оказаться предпочтительнее, так как значительно дешевле и проще в эксплуатации.

Наиболее рациональный вариант обезвоживания конвертерных шламов — схема, предусматривающая радиальный стугитель, вакуум-фильтрацию и сушку во вращающихся барабанах. Установки с барабанными вакуум-фильтрами работают в Великобритании, Голландии и других странах. На некоторых заводах США применяют осадительные центрифуги. При наличии в достаточном количестве сухих отходов обезвоживание можно реализовать, смешивая их со шламами.

В ряде случаев для повышения качества перерабатываемой конвертерной пыли используют обогатительные методы. Так, фирма «Бэтлэ-хэм стил корпорэйшн» внедрила способ флотационного удаления железорудной части из пылей. Донный продукт флотомашин, в который в основном переходит железосодержащий компонент, поступает на производство окатышей.

На Магнитогорском металлургическом комбинате освоено флотационное обогащение пыли ККЦ, содержащей 66,1% Fe и 10,5% C. Продуктами флотации являются железосодержащий продукт (72,7% Fe% 1,7% C) и углеродсодержащий концентрат (82,7% C; 8,6% Fe). Первый используется в агломерационной шихте, второй применяется в фасонно-литейном цехе и цехе изложниц для обработки рабочих поверхностей форм при получении отливок с особо чистой поверхностью (Получение...).

Шламы мартеновских газоочисток характеризуются высокой дисперсностью, их подготовка к утилизации затруднена из-за плохих седиментационных и фильтрационных свойств. В связи с этим технологические схемы сгущения и обезвоживания имеют некоторые особенности. Сгущение ведется в одном аппарате без предварительной классификации шламов, которая не требуется благодаря узкому интервалу крупности частиц. Для обезвоживания чаще применяют фильтр-

прессы, так как на вакуум-фильтрах не всегда удается достигнуть его удовлетворительной степени. Учитывая это, следует отдавать предпочтение подготовке шламов мартеновских газоочисток в общих корпусах подготовки железосодержащих отходов (*Красавцев...*).

На зарубежных заводах для их обезвоживания используют центрифуги. Так, на заводе «Индиана Харбор» фирмы «Янгстоун Шит энд Тьюб Ко» (США) вакуум-фильтры для обезвоживания мартеновских шламов работали неудовлетворительно и были заменены центрифугами.

Сложнее проблема утилизации шламов газоочисток электросталеплавильных печей из-за более низкого содержания железа, высокого — цветных металлов и мелкодисперсности. Кроме того, для шламов электросталеплавильных печей характерны большие колебания их состава, что обусловлено плавкой различных марок стали, а следовательно, изменением химического состава шихты.

Обычно подготовка шлама электропечей осуществляется совместно с другими видами шламов. Для их самостоятельного обезвоживания в нашей стране применяют схемы на фильтр-прессах, аналогичные мартеновским шламам.

За рубежом для обезвоживания шламов электропечей используют центрифуги. В США в период с 1961 по 1971 г. фирмой «Бэрд Мэшин Ко» установлено около 30 осадительных центрифуг для обезвоживания шлама конвертерных и электросталеплавильных цехов (While).

3.3. Гидрометаллургическая переработка

Гидрометаллургические способы переработки пылей и шламов сталеплавильного производства с целью удаления вредных примесей нашли определенное распространение за рубежом.

На металлургическом заводе в Дортмунде фирмы «Хеш-Вестфаленхютте» внедрен способ обработки пыли, улавливаемой из отходящих газов мартеновских печей (*Наске...*). Пыль из электрофильтров непрерывно подают в бассейн, наполненный водой. Одновременно в него вводят NaOH, поддерживая величину рН раствора на уровне 9,3-9,8. В этих условиях растворимые соли цинка и свинца переходят в нерастворимые соединения. Полученную однородную суспензию перекачивают в смесители, где разбавляют водой в пропорции 1:2, и добавлением NaOH доводят рН до 8,7 — 9,0. После осветления раствора в течение 30-60 мин и обезвоживания шлама в пресс-фильтре получают кек влажностью 40%, содержащий нерастворимые соединения цинка и свинца. Фильтрат сбрасывают в водосборный бассейн, а кек, содержащий 25-35% Zn и 9-12% Pb, отгружают на за-

вод цветной металлургии в Дуйсбурге для дальнейшей переработки. Расход NaOH составляет 100 т при выходе кека 600 т.

В Канаде опробован в промышленных условиях способ двухстадийной обработки пыли дуговых печей, предусматривающий применение отработанного травильного раствора в качестве реагента для выщелачивания, а извести и кремнеземистых материалов — для осаждения силикатов металлов (Ргес...).

В Италии на заводе фирмы «Ферьер Норд» в Оконно в 1996 г. введена в действие первая крупная промышленная установка, разработанная фирмой «Импienti». Она рассчитана на утилизацию 10 тыс. т/год электросталеплавильных пылей с извлечением 2 тыс. т цинка. Метод, получивший название «Езинекс», предусматривает выщелачивание пыли в течение 1 ч при 70-80°C раствором NH₄Cl с добавлением хлоридов щелочных металлов. Это обеспечивает переход в него оксидов цинка и других цветных металлов. Извлечение цинка в раствор зависит от соотношения Zn/Fe. При его значениях 1 и более 2 оно составляет соответственно 60 и 80%. Раствор отфильтровывают и обрабатывают цинковой пылью для выделения из него меди, свинца, никеля, кадмия, которые продают на заводы вторичного сырья. Оставшийся раствор подвергают электролизу для получения цинка. Последний по своему качеству пригоден для горячего цинкования стального листа и как товарный металл. Расход электроэнергии при электролизе составляет 2600 кВт·ч/т цинка. Из отработанного электролита кристаллизацией извлекают смесь солей NaCl и KCl, которые реализуют в качестве сварочного и металлургического флюса.

Твердый остаток выщелачивания состоит в основном из оксидов железа и ферритов цинка. Его высушивают, окомковывают с углем и плавят в электродуговой печи. Оксиды железа при плавке восстанавливаются, образуя металлическую фазу, ферриты цинка диссоциируют, цинк испаряется и после окисления в газовой фазе улавливается в системе пылеочистки. Уловленная пыль возвращается в голову процесса (на выщелачивание).

Вместе с тем гидрометаллургическая переработка пылей и шламов не получила широкого промышленного распространения. Серьезным препятствием к этому является их многоступенчатость, необходимость стадий обезвоживания и регенерации отработанных растворов при наметившейся тенденции последних лет на использование сухих методов пылеочистки в основных металлургических переделах.

Расчеты показывают, в частности, что применительно к пылям электросталеплавильных печей наиболее экономически эффективной является переработка высокоцинковистой так называемой «оксидной

смеси» шламов следующего усредненного состава, %: 54-73 Zn; 1-11 Pb; 2,3-6,9 Fe (*Southwick*).

3.4. Окускование

Окускование шламов с использованием полученного продукта для выплавки чугуна, стали или сплавов является во многих случаях эффективным способом утилизации. При этом используют все известные методы (обжиговые и безобжиговые).

3.4.1. Обжиговые методы

Обжиговые варианты окускования включают агломерацию шихт или производство обожженных окатышей. Наибольшее распространение они получили при подготовке шихт к доменной плавке. Оба этих метода предусматривают термообработку шихты (железородные концентраты, известняк и другие компоненты) при температурах обычно 1250-1350°C при несколько больших их значениях для агломерации. В агломерацию поступает неокомкованная или слабоокомкованная шихта, которую нагревают до температуры частичного расплавления с последующей разгрузкой спека. Обжигу подвергают шихту, окомкованную до диаметра кусочков 8-20 мм (окатыши), которые упрочняют термообработкой, но не доводят шихту до частичного расплавления.

3.4.1.1. Агломерация

Добавка железосодержащих шламов в аглошихту является в настоящее время основным способом их утилизации. Обычно его используют применительно к шламам доменного производства и агломерационным, но таким же образом в некоторых случаях утилизируют сталеплавильные шламы.

Исследования, проведенные на шламах различных металлургических предприятий России, показали, что их добавка в определенных пределах при правильной подготовке не ухудшает показатели процесса спекания и качества агломерата.

Выявлено, что ввод шлама в аглошихту в виде сыпучей мелкозернистой массы в количестве до 190 кг/т не уменьшает производительности аглоустановки, оставляя качество агломерата на постоянном уровне. Использование неподготовленных шламов в количестве свыше 120 кг/т без изменения технологии агломерации приводит к снижению производительности аглоустановки и качества агломерата.

Эти наблюдения подтверждает практика НЛМК. В течение 2001-2002 гг. на комбинате в аглошихту было подано около 450 тыс. т железосодержащих отходов, в том числе, тыс. т: шламов агломерации — 220; доменных пылей и шламов — 140; конвертерных шламов — до 30; окалины печной и металлургической — 60. Попутно утилизировано также 100 тыс. т пыли обжига известняка и доломита (Дорошев). Доля железосодержащих отходов в аглошихте достигала 35%. Твердое топливо в нее не вводили, так как достаточное количество углерода имелось в пылях. Концентрация цинка в шихте составляла 0,1-0,25. «Шламовый» агломерат проплавления в доменной печи объемом 1000 м³. Для снижения вредного влияния цинка применяли технологию регламентированных перерывов в проплаве, способствующих его выводу из печи (Производственный...). Плавки показали, что при увеличении цинка с 200 до 1700 г/т чугуна приведенный расход кокса увеличился с 475 до 495 кг, производительность печи снизилась с 1850 до 1650 т/сут, содержание цинка в доменном шламе возросло с 7 до 15%.

В некоторых случаях шламы вводятся в аглошихту в виде суспензии, в том числе и распыляемой через форсунки.

На заводе «Юзинор» (Франция) шламы доменного и конвертерного производства непосредственно из сгустителей подают в смесительный барабан в количестве, обеспечивающем заданное увлажнение аглошихты. Затем окомкованная шихта поступает в распределительно-питательное устройство агломашины.

На аглофабриках ФРГ конвертерный шлак непосредственно в виде густой пульпы (300-700 г/л) после радиальных сгустителей или гидроциклонов распыляют в смесительный барабан шихты. Аналогичный процесс освоен на аглофабриках СНГ. Достоинство такого способа — низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы. При этом необходимым условием успешной работы является надежная автоматическая дозировка шлама в смесительный барабан в зависимости от влажности шихты и плотности подаваемой пульпы.

3.4.1.2. Обожженные и металлизированные окатыши и брикеты

В общем случае возможно использование отходов в качестве добавок в шихту при производстве окатышей из железорудного концентрата или как основного компонента для получения окускованного продукта.

Первый вариант, как правило, приводит к снижению производительности обжиговых машин из-за увеличения продолжительности нахождения окатышей в зоне сушки. Кроме того, обычно пыли и шламы

содержат значительное, но непостоянное, количество углерода, что дестабилизирует режим высокотемпературного обжига окатышей. Поэтому преимущественное распространение получил второй вариант. Его чаще всего реализуют или на ленточной обжиговой машине или во вращающейся печи.

Обжиг на ленточной (конвейерной) машине, являющейся основным агрегатом для производства окатышей в России и странах СНГ, применительно к получению литейного или передельного чугуна из отходов металлургического производства (пыль, шлак, окалина) был предложен и опробован в опытно-промышленных условиях в США. Этот способ испытан на установке производительностью 5 т/сут (по исходному сырью). Испытания проводили в течение 30 дней. Сырые материалы после дробления и смешения окомковывали в чашевом грануляторе. Полученные окатыши подвергали обжигу и частичному восстановлению с одновременным удалением вредных примесей, а затем с температурой 980°C непрерывно загружали в электродуговую печь для окончательного восстановления и плавления с образованием чугуна и шлака. Чугун из печи периодически выпускали и разливали в чушки или транспортировали в сталеплавильный цех для дальнейшего передела. На производство 1 т чугуна расходовали 2-2,7 т отходов, 0,1-0,3 т флюса, 2,3-4,5 кг электродов и 700-1100 кВт·ч электроэнергии. Преимуществами этого способа являются простота, возможность использования бедных железосодержащих материалов и дешевого недефицитного топлива, низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

Технология производства окатышей во вращающейся печи опробована фирмой «Дофаско» (США). На заводе этой фирмы в Гамильтоне (Канада) скопилось значительное количество шламов доменного, мартеновского и прокатного производств. Их текущий ежесуточный выход составляет 800 т, из которых 10% приходится на сухую колошниковую пыль, по 25 — на шламы, образующиеся после очистки доменного газа и газов сталеплавильных печей, 10 — на крупную мартеновскую пыль, 27 — на прокатную окалину и 3 — на осадок после травления металла. Смесь отходов содержит, %: 50 Fe_{общ}; 4,1 Fe_{мет}; 40 Fe₂O₃; 12,6 C; 0,45 ZnO; 0,21 S. Их утилизация затруднена из-за колебания влажности от 10 до 25% и сильного загрязнения маслами и каменноугольной смолой.

В полупромышленных масштабах поступающие со склада отходы подсушивали во вращающейся трубчатой печи, после чего отсеивали фракцию более 6,35 мм. Фракцию менее 6,35 мм смешивали с бентонитом (2%) и окомковывали. Окомкованный материал подавали в шахтный подогреватель и из него во вращающуюся печь, работающую

на коксовом газе. При термообработке окатышей углерод взаимодействовал с окислами железа и цинка с образованием $Fe_{мет}$, паров цинка и CO . Последний дожигали над слоем при подаче вторичного воздуха. Пары цинка с горячими отходящими газами поступали в шахтный подогреватель, в котором цинк окислялся и, в отсутствие газоочистки, выбрасывался через трубу в виде белого дыма.

Восстановленный продукт содержал, %: 70 $Fe_{общ}$; 56 $Fe_{мет}$; 0,075 ZnO ; 0,26 S; 25,7 пустой породы. Выход фракции менее 6,35 мм был ниже 3%, пылеунос — 1,5% от массы шихты. Проведенные опыты послужили основанием для проектирования фирмой «Дофаско» установки производительностью 1500 т/сут отходов.

Известны также попытки утилизации отходов электропечей, принятые в США. Их окомковывали с коксовой пылью и проводили термическую обработку в восстановительной атмосфере при 1230°C. При этом происходят восстановление и испарение цинка окатышей, его удаление с отходящими газами. Очистка последних позволяет получить цинк как товарную продукцию.

На Орско-Халиловском металлургическом комбинате разработана и опробована технология получения во вращающейся печи окускованного материала из смеси шламов газоочисток доменных и мартеновских печей, который пригоден для использования в доменной шихте. Основным агрегатом является обжиговая печь длиной 18 м с противоточным движением газов. Исходный материал с влажностью 30-70% поступает в него через разбрызгивающие форсунки. Температура материала в зоне спекания составляет 980-1000°C, на разгрузочном участке — 600-700°C, температура отходящих газов 300-380°C. При работе печи наблюдается повышенный вынос пыли (до 20%), которая улавливается и возвращается на спекание.

После спекания получают куски, которые содержат около 70% кл. +10 мм и 5% кл. -5 мм. Доля углерода снижается с 10,8% в шламе до 0,32% в спеченном продукте.

Определенное распространение получили способы утилизации пылей и шламов методом брикетирования. Одно из первых таких предприятий производительностью 200 т брикетов в сутки работает в ФРГ с начала 50-х гг. 20 в. Шихта для брикетирования состоит из ~50% колошниковой пыли, 40% других железосодержащих отходов и 10% связующих (щелоков 50%-й концентрации). Окускование ведут в вальцевых прессах производительностью 10-15 т/ч, брикеты упрочняют обжигом при 600-900°C в атмосфере с соотношением CO и CO_2 , равным 3. Обожженный продукт обладает высоким (более 25 кН/см²) сопротивлением сжатию и используется для выплавки чугуна.

В некоторых случаях экономически эффективными оказались процессы горячего брикетирования различных железосодержащих отходов и мелких руд. Первые установки, разработанные фирмой «Юнайтэд Стэйтс Стил» совместно с другими компаниями, появились в США в конце 40-х гг. прошлого столетия. Их производительность составляет 30 и более т/ч. Рассматриваемая технология заключается в нагреве сырья до 800-1000°C и брикетировании его в пластичном состоянии в вальцовых прессах закрытого типа. Нагрев шихты, состоящей из доменной пыли, прокатной окалины и тонкоизмельченного металлического лома, осуществляют в печах кипящего слоя. В состав шихты может быть введен уголь. Это снижает температуру ее нагрева до пластичного состояния перед брикетированием. По данной технологии работают промышленные установки фирмы «Дофаско».

Перспективным направлением утилизации пылей и шламов является металлизация полученных на их основе окатышей. С этой целью разработано несколько промышленных процессов. Общим для них является не только использование в качестве агрегата для металлизации вращающейся трубчатой печи, но и введение в шихту восстановителя. Отличаются они в основном технологией подготовки шихтовых материалов, а также наличием или отсутствием колосниковой решетки для предварительного нагрева и упрочнения окатышей. Металлизированные окатыши из отходов доменного производства применяют только в шихте доменных печей, так как для выплавки стали они не пригодны из-за высокого содержания серы и пустой породы.

Один из способов металлизации, разработанный в ФРГ, осуществляют следующим образом. Шлам влажностью 13% подвергают первичному измельчению с одновременной подсушкой до влажности 2%, затем — сухому измельчению и окомковывают. Окатыши в смеси с твердым восстановителем (бой бурогоугольных брикетов) загружают во вращающуюся печь, в которой происходит их восстановление при 1050°C. Выгруженный из печи материал поступает в трубчатый охладитель, затем подвергается рассеву и магнитной сепарации. Окатыши содержат 70% Fe при степени металлизации 92-94%. При термообработке обеспечивается высокий уровень удаления цинка, свинца и щелочных металлов. Уловленные возгоны, суммарно содержащие около 45% Zn и Pb, используют для получения этих металлов (Борисов...).

Аналогичные способы металлизации окатышей применяют на других заводах Германии, в США и Японии при степени удаления цинка и свинца до 99%, оксидов натрия и калия 60-85%.

В сталеплавильных отходах содержание пустой породы существенно ниже, чем в доменных, поэтому полученные окатыши могут быть использованы при производстве стали.

В последние годы при металлзации брикетов и окатышей получили распространение печи с вращающимся подом (ПВП): технологии фирм «Metals recycling» и «Inmetco», процессы «Dryiron», «Fastmet» и др.

Фирма «Metals recycling» получает брикеты из пыли электродуговых печей, смешанных с другими металлсодержащими отходами и углем. Брикеты направляют в печь с вращающимся подом (температура $\sim 1288^{\circ}\text{C}$). В нем цинк возгоняется, продукты его окисления в газовой фазе улавливаются в рукавных фильтрах и отправляются потребителям. Обесцинкованные брикеты загружаются в электропечь (Установка...).

Применяемая с 60-х гг. 20 в. технология «Инметко» отличается чрезвычайным разнообразием компонентов исходного сырья: пыли и шламы доменного, конвертерного и электросталеплавильного переделов, аглофабрики, прокатная окалина, шлифовальная пыль, пыль мешочных фильтров, отработанные травильные растворы, фильтраты с никелем и хромом гальванических участков, отработанные хромитовые и углеродистые огнеупоры из травильных ванн, использованные катализаторы и батарейки.

Схема производства включает измельчение и дозирование исходных материалов, смешивание их с восстановителем (уголь, кокс, нефтекокс) и связкой (частично — из отходов), окомкование в тарельчатом грануляторе (диам. 4,3 м) до ~ 12 мм, восстановление окатышей в печах с вращающимся подом (диам. 16,7 м), в которых сжигается газ. Степень металлзации окатышей за 12-18 мин пребывания в печи достигает 92%. Возгоны цветных металлов улавливаются в системе сухой или мокрой газоочистки. Восстановленные окатыши переплавляют в дуговой печи мощностью 6 МВА с погруженными в шлак электродами. Состав металла, %: 8 Ni; 13,5 Cr; 70 Fe; 1,8 Mn; 0,9 Mo; 0,7 Cu; 0,4 Co; 0,2 S; 3,6 C. Извлечение металлов составляет 92-98%, за исключением Cr (86%) и Mn (60%).

Технологические модули «Инметко» производительностью 10-50 тыс. т/год по отходам могут быть адаптированы к особенностям каждого предприятия.

Процесс «Dryiron» разработан фирмой «Mautee Research and Engineering». Отходы в смеси с углем или коксовой мелочью *брикетируют* и подвергают высокотемпературному ($1150-1300^{\circ}\text{C}$) нагреву в ПВП. Показатели процесса: степень металлзации оксидов железа свыше 90%, удаление цинка и свинца 95-99%, щелочей более 50%, хлоридов не менее 90%. Способ используется на американских заводах «Ameristeel» и «Rouge Steel», в японской фирме «Nippon Steel Corporation». В «Rouge Steel» мощность цеха составляет по отходам 300 тыс. т/год, он производит около 200 тыс. брикетов со степенью металлзации примерно 90% (расход коксовой мелочи 50 тыс. т/год).

Брикеты используют при выплавке стали. Цинковый концентрат содержит более 70% Zn (61-я...).

Японская фирма «Kobe Steel» переориентировала «Fastmet-процесс» восстановления рудоугольных брикетов во вращающейся трубчатой печи в установку ПВП производительностью 190 тыс. т/год для металлизации *окатышей* по технологии «Dryiron» из пылей доменного и сталеплавильных переделов. Получаемое губчатое железо используют в сталеплавильном производстве (Kobe...).

3.4.2. Безобжиговое упрочнение

В настоящее время становится очевидным, что ресурсосбережение — решающий источник удовлетворения прироста потребностей народного хозяйства в топливе, энергии, сырье и материалах. В связи с этим в рудоподготовке возрастает интерес к так называемым безобжиговым (низкотемпературным) способам окускования металлургических шихт, построенным на иной, чем высокотемпературные, научной основе. Безобжиговое окускование предусматривает введение в шихту вяжущих или использование в этом качестве отдельных составляющих шихты, обладающих вяжущими свойствами, поэтому все безобжиговые технологии можно разделить на использующие вяжущие и не применяющие их (Лотош... Безобжиговое...).

3.4.2.1. Технологии с применением вяжущих

Технологии с применением вяжущих делятся на способы нормального, автоклавного, ускоренного твердения, сушки и карбонизации. Вслед за Н.Ф.Федоровым автор полагает, что вяжущие вещества — это композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое — жидкое (газ), компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобообрабатываемую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело. Эта формулировка в равной степени подчеркивает многообразие и существенное значение как твердой, так и жидкой (газообразной) фазы, входящих в состав вяжущих композиций. Наибольшее применение получили вяжущие на основе коллоидно-дисперсных систем (цементы). В цементах дисперсионная среда представлена водой или водными растворами солей, кислот и гидроксидов, а дисперсная фаза состоит из солей и оксидов различных соединений или металлов. При безобжиговом окусковании наибольшее распространение имеют вяжущие гидравлического твердения. В них дисперсион-

ная среда представлена водой, а дисперсная фаза — солью. Последняя обычно и называется цементом. Наилучшие условия для твердения гидравлических цементных связок создаются при их нахождении в воздушно-влажной среде.

Наиболее часто методы безобжигового упрочнения разрабатывают применительно к производству окатышей.

В Японии на заводе в Нагоя (1978 г.) введена в эксплуатацию установка производительностью 550 тыс. т/год окатышей из пылей доменного производства, используемых в доменной плавке. На заводе в Оита с 1979 г. работает установка производительностью 120 тыс. т/год окатышей из шламов конвертерного производства. В обоих случаях используется портландцементная связка, а упрочнение ведут на открытых складах в штабелях в течение нескольких недель. Аналогична установке Оита установка в Кимицу.

Применительно к пылям и шламам доменного и сталеплавильного переделов технологии упрочнения безобжиговых окатышей *при нормальных температурах* разрабатывались автором в 1974-1992 гг. для окускования отходов Челябинского, Кузнецкого и Нижнетагильского металлургических комбинатов. В исследованиях по ЧМК использовали рудную часть, состоящую из смеси шламов мартеновских и конвертерных производств следующего состава, %: 42,2 Fe; 5,66 FeO; 56,6 Fe₂O₃; 7,14 CaO; 3,50 MgO; 10,2 SiO₂; 3,96 Al₂O₃; 6,70 C.

Прочность окатышей диаметром 15 мм при расходе 10% измельченного портландцементного клинкера и продолжительности упрочнения 28 сут достигала 80 даН/окат. Такая же прочность получена при использовании комбинированного вяжущего из смеси ПЦК и каустического магнезита. Металлургическая оценка показала, что оно обеспечивает механическую прочность окатышей и прочность при восстановлении, достаточные для плавки окускованного материала в доменной печи.

Прочность окатышей при использовании в качестве вяжущего 8-20% извести и известково-доломитной пыли составляла порядка 20 даН. Добавки 4% нитратов натрия и кальция, сернокислого натрия, хлористого и фтористого кальция, хлорида аммония позволили повысить прочность до 30-50 даН. Такие же результаты получены с применением вяжущих на основе доменных шлаков и извести, цемента Сорреля. Термическая стойкость окатышей на известковой связке не позволяет использовать их в шихте доменных печей, однако они пригодны для сталеплавильного производства, особенно с добавками хлоридов. Последние являются хорошими десульфураторами, удаляющими серу окатышей практически на 100% уже при температурах 500-600°C.

Результаты, аналогичные рассмотренным, получены также при окомковании мартеговских пылей НТМК и КМК.

Автоклавная обработка безобжиговых окатышей из смеси прокатной окалины, колошниковой пыли доменных печей, конвертерных шламов и коксовой мелочи использована в известной технологии Мичиганского технологического университета (США). В соответствии с ней перечисленные выше исходные компоненты шихты измельчают, смешивают с 5% извести и 1% кремнеземистой тонкодисперсной добавки, выполняющими роль связующего при автоклавной обработке, смесь выдерживают в бункерах до гашения извести, содержащейся в доменных и сталеплавильных пылях, затем окомковывают. Окатыши подсушивают в вертикальных сушилках и автоклавируют 1 ч при давлении пара 21 атм (Mathias...).

Из смеси, содержащей 42% прокатной окалины, 28% колошниковой пыли и шлама доменных печей, 23% сталеплавильных пылей, получали окатыши с содержанием 55% Fe и 5% С, которые при диаметре 19 мм имели прочность на сжатие 350 кг, а при испытаниях металлургических свойств в установке Линдера показали отличные результаты: степень восстановления 67,7%, истирание (фракция -1,41 мм) всего 2,5%. Окатыши при их доле в шихте 5-12% проплавляли в электродуговых печах.

По этой же технологии произведены рудо-угольные окатыши (13,2-16,2% С и порядка 0,1% S). В качестве связующего использовано 7% извести и 3% кремнеземистой добавки. Окатыши при их доле в шихте 50-100% плавил в вагранках на чугун (Goksel...).

Известны также технологии упрочняющей *сушки*. Она была применена к окатышам, изготовленным из шихты, содержащей конвертерную и мартеговскую пыли. Их смешивали с водным раствором гидроксида щелочного или щелочно-земельного металла, используемого в качестве вяжущего. Смесь окомковывали, окатыши сушили при 100-200°C и перерабатывали в сталеплавильном переделе (Pat. 50-25881, Japan).

Более ранний патент предусматривает подсушку окатышей, полученных со связующими, при температуре не более 90°C до влажности 1,0% перед их плавкой в электрических печах. Необходимость подсушки, очевидно, связана с опасностью выброса металла из печи при загрузке окатышей с большей влажностью (Pat. 697173, Canada).

Способ изготовления безобжиговых окатышей, упрочняемых сушкой, разработало Горное бюро металлургического центра США применительно к утилизации пылей, улавливаемых в тканевых фильтрах электросталеплавильных печей, отходов шлифования и окалины, с до-

бавкой коксовой мелочи и цемента. Окатыши получали во вращающейся печи, затем сушили и проплавливали в электропечах.

В этом способе обращает внимание совершенно неэффективное использование портландцемента, гидравлически твердеющего вяжущего, для упрочнения окатышей сушкой. Однако и в данном случае получены удовлетворительные результаты плавки, в частности в дуговой печи емкостью 12,5 т на заводе фирмы «Лослин стэйнлиз стил». Окатыши (диам. 12,5-25 мм) изготовляли из шихты, содержащей, %: 40 отходов шлифования, по 17 окалины и пыли электропечей, 12 пыли установок АОД, 10 коксовой мелочи и 4 цемента. Химический состав окатышей, %: 41,8 Fe; 9,5 Cr; 3,96 Ni; 2 Mn; 1 Mo. В шихту вводили небольшое количество лома нержавеющей стали, а во время плавки добавляли ферросилиций. Полученный металл имел состав, %: 76,7 Fe; 11,8 Cr; 6,5 Ni; 0,9 Mn; 4,3 Si; 3,2 C. Извлечение железа составляло 86,1%, хрома 68,7 и никеля 92%. В дальнейшем в печи емкостью 17,5 т были проведены плавки с получением нержавеющей стали из шихты, содержащей 2,7 т окатышей, а также из шихты, в состав которой входило 3,6 т слитков, выплавленных из этих окатышей. Показатели плавки не отличались от обычных. Разработанный метод позволяет полностью использовать металлосодержащие отходы, образующиеся при производстве нержавеющей стали.

Рассмотренные методы упрочнения безобжиговых окатышей (нормальное твердение, автоклавная обработка, сушка) обладают рядом недостатков.

Так, твердение при нормальных температурах требует специальных мер по предотвращению слипания брикетов и окатышей при длительном вылеживании в слое более 0,5 м. Значительна также продолжительность упрочнения (до 4-х недель).

Основной недостаток автоклавного метода заключается в его периодичности, что существенно усложняет организацию производства, увеличивает капитальные затраты на строительство зданий. Высокое избыточное давление пара требует повышенной квалификации обслуживающего персонала и соблюдения специальных мер по технике безопасности для оборудования, работающего под давлением. Результаты упрочнения сильно зависят от химического и минералогического состава рудной части и качества вяжущего.

Для процессов сушки отсутствуют достаточно эффективные вяжущие (высокопрочные, термостойкие и относительно дешевые), а использование гидратационнотвердеющих портландцемента и извести при сушке нецелесообразно.

Недостатки перечисленных способов устранены в *методе ускоренного твердения* — новом процессе безобжигового окускования, разра-

ботанном автором. В его основе лежит обработка изделий в среде с переменной влажностью. Сущность метода составляют:

- 1) впервые привлеченные в рудоподготовку представления о механической активации шихты перед окомкованием;
- 2) выполнение процесса гидратационного упрочнения в среде со 100%-й или близкой к ней влажностью при температурах, верхний предел которых не превышает 100°C;
- 3) установленный автором эффект послегидратационного доупрочнения образцов (при сушке).

Достижимый при этом результат заметно превосходит гипотетический суммарный, которого можно было бы достичь сложением эффектов, полученных при индивидуальном выполнении каждой из стадий ускоренного твердения, без совокупности остальных.

Основной стадией упрочнения при ускоренном твердении является тепловлажностная обработка, осуществляемая при 70-100°C и 100%-й или близкой к ней относительной влажности (*пропарка*). При этом за 2-8 ч достигается одно-двухнедельная прочность образцов нормально-го твердения, т.е. ускорение процессов структурообразования составляет 120-170 раз.

Пропарка принципиально отличается от автоклавного метода тем, что осуществляется при нормальном давлении, поскольку ее температуры не превышают 100°C. Это позволяет создать непрерывный процесс упрочнения.

Сырые окатыши могут поступать на тепловлажностную обработку сразу или спустя некоторое время после изготовления (после предварительной выдержки). Предварительная одно-двухчасовая выдержка на воздухе или в воздушно-влажной среде, повышая прочность окатышей, позволяет избежать их деструкции при нагревании.

Прочность окатышей при тепловлажностной обработке через некоторое время достигает постоянных значений, и ее повышают последующей сушкой — естественной, обычно при температурах 15-25°C в течение нескольких суток, или с подогревом. Продолжительность последней, в зависимости от температуры, обычно 200-300°C, минералогического состава рудной части и связки может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. В результате окатыши ускоренного твердения достигают месячной прочности образцов нормально-го твердения, а часто и превышают ее, т.е. продолжительность упрочнения в отдельных случаях сокращается в несколько сотен раз.

Технологии ускоренного твердения безобжиговых окатышей применительно к пылям и шламам ЧМК и НТМК разработаны одновременно с технологиями их упрочнения при нормальных температурах. Используя те же составы шихт и вяжущих, опыты по ускоренному и

нормальному твердению вели параллельно. На основе полученных данных институт «Челябгипромет» выполнил технико-экономическое обоснование (ТЭО) окомкования пылей и шламов ЧМК в количестве 1 млн т/год. Были предусмотрены две схемы производства окатышей: для доменной плавки и для сталеплавильных агрегатов.

Окатыши для доменного и сталеплавильного переделов в основном отличались видом вяжущего. Для первого использовали термостойкую связку на основе портландцемента и каустического магнезита. Для сталеплавильных окатышей применили смесь гашеной извести и ускорителей твердения, например хлористого кальция. ТЭО намечало строительство двух основных узлов окомкования с получением в отдельных цехах 745 тыс.т доменных окатышей и 260 тыс. т — сталеплавильных. Расчетный экономический эффект в текущих ценах 1979 г. составил 6,3 млн руб./год при величине капитальных затрат 24,3 млн руб. и сроке их окупаемости 3,9 г.

Определенное развитие метод ускоренного твердения получил в работах и других, в том числе зарубежных, исследователей. В частности, он проверен применительно к окомкованию сталеплавильных шламов Западно-Сибирского (ЗСМК) и Кузнецкого металлургических комбинатов (Ливенец...). Как следствие, была предложена технология производства окатышей из конвертерных шламов ЗСМК, только сгущенных в отстойниках (без дополнительной фильтрации). Водоотнимающим средством, одновременно играющим роль минерального вяжущего, послужила пыль известкового производства, содержащая 85% СаО и 5% ПМПП. Оптимальное соотношение твердого вещества шлама и извести составило 1:2 по массе при влажности исходного шлама 60-75%. Оказалось также возможным без ухудшения качества окатышей вводить в смесь конвертерного шлама и извести втрое большее количество сухой электросталеплавильной пыли КМК. Пропаренные в течение 3 ч окатыши имели прочность на сжатие до 60 даН/окатыш.

Исключение стадий фильтрации и сушки шламов позволяет существенно упростить и удешевить процесс их окомкования.

В промышленном масштабе метод ускоренного твердения внедрен в Японии (технология НКК Корака фирмы «Ниппон Кокан») для окускования марганцевой рудной мелочи с последующей электроплавкой; опробован в опытно-промышленных условиях другой японской фирмой («Сумитомо киндзоку коге») и в США. Японские специалисты оценили технологию ускоренного твердения как наиболее перспективную из безобжиговых методов окускования (Такахаша...).

Метод *карбонизационного упрочнения* предусматривает твердение безобжиговых окатышей на основе вяжущей композиции типа твердое-

газ (Авт.: Классификация...). В этом методе связка (кальцит) образуется при взаимодействии гидрата оксида кальция и углекислого газа.

Сведения об использовании этого метода для окискования железосодержащих отходов немногочисленны.

В частности, на заводе Кунминг (Китай) построена установка карбонизированных окатышей из пыли конвертеров, имеющая производительность 45 т/сут (Longhua).

На Украине получена партия окатышей из шлама карты отстойника Днепропетровского металлургического завода. Состав окатышей, %: 36,7 Fe; 17,5 CaO; 8,45 SiO₂; 0,39 S; 8,9 C. Карбонизацию провели в противоточном шахтном агрегате, в котором использовали отходящие конвертерные газы, содержащие 20-27% CO₂, при их температуре 200°C. В качестве вяжущего применили 15% смеси, состоящей из доменного шлака и извести, взятых в соотношении 2:1. Окатыши содержали 80% кл. 8-12 мм и 20% более крупных, имели прочность на сжатие 150-190 даН/окат., пористость 33-34%, насыпную массу 2,23 т/м³, восстановимость 73-77%. Их подавали порциями в 0,75 т в завалку конвертера перед заливкой 55 т чугуна. Введение окатышей обеспечило степень десульфурации стали, равную 24%, дефосфорацию 99,9% при коэффициенте распределения серы между шлаком и металлом около 6,3. Автор сообщения считает, что разработанная технология является модулем для металлургического завода и может быть рекомендована для распространения на предприятиях с полным металлургическим циклом (Бобылев).

Наряду с производством безобжиговых окатышей некоторое распространение получили методы брикетирования.

В Японии разработана технология брикетирования отходов сталеплавильного производства. В соответствии с нею кек после фильтр-прессов смешивают с пылью из систем газоочистки и брикетируют со связующими на вальцевых прессах. Сырые брикеты подсушивают и упрочняют на агрегатах конвейерного типа. Для повышения прочности кусков в шихту вводят до 30% крупной прокатной окалины. Готовые брикеты используют в шихте электропечей (Комплексное..., Равич...).

Аналогичную технологию на установке производительностью 40 т/ч применяют на комбинате фирмы «Айрленд стил». Смесь шлака, окалины, отходов доменного передела, сталеплавильного цеха и осадков сточных вод обезвоживают на центрифугах и сушкой в горизонтальной печи, смешивают со связующими (цемент, известь, меласа) и брикетируют при давлении ~10 МПа (Production...).

Фирма «Аугуст Тиссен-Хютте» (Германия) предложила и реализовала в промышленном масштабе брикетирование железосодержащих отходов (колошниковая, конвертерная пыль и др.) в смеси с угольной

пылью и связующими. Если эти отходы содержат незначительные количества цинка, свинца и щелочей, то брикеты используют в металлургическом переделе взамен обычного железосодержащего сырья (*Комплексное...* 1988).

В нашей стране НЛМК опробовал плавку партии брикетов (2500 т) из конвертерных шламов (65%), коксовой мелочи (20) и портландцемента М500 (15%). Они содержали, %: 35,1 Fe; 46,4 оксидов железа; 19,9 CaO; 7,1 SiO₂; 19 C; 1,5 ZnO. Десятидневные плавки в доменной печи объемом 1000 м³ при среднем расходе брикетов 121 кг/т чугуна выявила снижение производительности (на 5%), кокса (с 508,7 до 485,5 кг/т) и серы в чугуне (с 0,018 до 0,015%). Коэффициент замены коксовой мелочью кокса доменной печи составил 100% (*Производственный...*). Обращает внимание высокий расход портландцемента, обусловленный, по-видимому, неэффективными технологическими решениями, в частности на стадиях подготовки шихты и неконтролируемого упрочнения брикетов.

Похожая технология внедрена в 1995 г. применительно к переработке пыли производства нержавеющей стали и феррохрома. Установка производительностью 65 тыс. т/год по пыли построена на бывшем заводе «Chroeuore» в Дюнкерке (Франция). Технологическая схема предусматривает смешение пыли с углем, кварцем и связующим, брикетирование шихты, плавку брикетов в электропечи. Основным ее продуктом является хромо-никелевый сплав, составляющий 45% от массы пыли. Возгоны цинка и свинца перерабатывают в цветной металлургии, шлаки утилизируют в строительстве (Bus...).

Во Франции разработана и используется технология брикетирования с применением органической связки. В соответствии с нею, пыль (шламы) сушат до необходимой влажности (обычно не более 2%) во вращающихся печах или печах кипящего слоя и при температуре 130-150°C вводят в смеситель, где расплывается жидкий битум (~180°C). Шихту охлаждают примерно до 90°C и брикетируют на вальцевом прессе, брикеты используют в конвертерах (около 3% от массы шихты).

Фирма «Мидрэк» разработала промышленную технологию брикетирования металлизированной мелочи и пыли с комбинированным связующим. Его состав, %: 3-5 смола, 30-35 гашеная известь, 15-20 жидкое натриевое стекло, 50 вода. Первая крупная промышленная установка работает по данному способу с 1975 г. на металлургическом заводе в Джорджтауне (США). Физические и химические свойства брикетов приближаются к компактному металлу. Окускованный материал используют в различных металлургических агрегатах.

3.4.2.2. Окускование без связующих

Известны сообщения, что в отдельных случаях пыли и шламы мартеновского и электросталеплавильного производств окусковывают без связующих. Естественно, что это резко снижает качество получаемого продукта. Однако в тех случаях, когда его без перевадок подают от узла окускования к металлургическому агрегату, такой способ подготовки отходов может найти применение, хотя и ограниченное.

На металлургическом заводе «Спарроуз-Пойнт» фирмы «Бэтликхэм Стил» (США) сырые окатыши получают из пыли и шламов мартеновских печей и кислородных конвертеров. Исходные материалы смешивают в сгустителе, из сухой мартеновской пыли предварительно выщелачивают серу, после чего ее содержание не превышает 0,06%. Сгущенную шламовую смесь сушат отходящими газами с температурой 260°C в распылительной сушилке. После сушки шлам измельчают для повышения его удельной поверхности и окомковывают в чашевом грануляторе, добавляя воду. Окатыши крупностью 19-25 мм выдерживают на воздухе в течение 1-8 ч, при этом они приобретают прочность на сжатие, равную 125 Н. Она позволяет транспортировать окатыши к месту загрузки с минимальными разрушениями. Используют их в основной шихте кислородного конвертера в качестве охладителя или в мартеновской печи.

Технология фирмы «Эско» (США), с 1979 г. использовавшаяся на опытной установке производительностью 2 т/ч, предусматривает окомкование без связующего пыли электродуговых печей, последующую подсушку окатышей и возвращение их в плавку (Мещерякова...).

Близкий к технологии фирмы «Эско» процесс применяют в Японии, однако в шихту окомкования вводят порошкообразный кокс. В условиях ДСП цинк из углеродсодержащей шихты возгоняется и улавливается в рукавном фильтре, образуя пыль с концентрацией около 75% ZnO. Ее направляют для извлечения цинка. Отмечается, что более 99% диоксинов исходной пыли при высокотемпературной обработке разрушается.

На ряде предприятий шламы без предварительной обработки гранулируют, обычно в барабанных окомкователях, и затем используют как компонент агломерационной шихты.

Фирмой «Хутт» (ФРГ) разработан процесс брикетирования пылей, образующихся при восстановлении железо-никелевых руд во вращающихся печах. Сухие и мокрые пыли процесса восстановления, содержащие до 30% С, и сухая пыль электрофильтров дробильно-сортировочного цеха с добавлением 7% воды брикетируются в вальцевых прессах высокого давления. Производительность установки —

30 т/ч брикетов. Окускованный материал возвращают в шихту восстановительных печей.

3.4.3. Сравнение различных способов окускования

Из изложенного ранее следует, что традиционным методом утилизации высокодисперсных отходов металлургического производства до недавнего времени являлась агломерация. Однако такие отходы ухудшают ее показатели. Чтобы избежать этого, требуется дополнительная подготовка пылей и шламов, прежде всего окомкование.

Введение пылей и шламов в шихту для обожженных окатышей резко снижает их прочность на сжатие.

Более эффективно окускование тонкодисперсных отходов безобжиговыми способами. Использование в Японии метода ускоренного твердения (технология НКК Корака) выявило, что расход электроэнергии составляет $1/3-1/4$ от имеющегося при агломерации и обжиге. Тепловые затраты равны 336 МДж/т продукта, а с учетом производства вяжущих — 588 МДж/т, т.е. около половины потребляемого при агломерации (Производство...).

К аналогичным выводам приводит сравнение энергетических затрат при производстве безобжиговых автоклавированных и обожженных окатышей (Лотош... Энергетические...).

Автором выполнен также общий энергетический анализ процессов безобжигового и обжигового окускования, основанный на расчете сквозных затрат энергии — технологических топливных чисел (ТТЧ) — на всех предшествующих и в рассматриваемом переделах за вычетом вторичных ресурсов, в килограммах условного топлива (к.у.т.) на единицу продукции. Он подтвердил высокую конкурентоспособность безобжигового упрочнения по отношению к традиционным способам. Для агломерации, окатышей обожженных и ускоренного твердения ТТЧ составили соответственно 157,2; 114,2 и 65,9 к.у.т./т (Авт.: Технологические...)

Еще более существенна разница в ТТЧ, подсчитанных без учета расхода энергии на рудную часть, т.е. прямо отражающих затраты процессов окускования. В этом случае для агломерации, обжига и безобжигового окускования ТТЧ составляют соответственно 121,8; 78,8 и 30,5 к.у.т./т. Таким образом, энергозатраты безобжигового окускования в 2,5-4,0 раза ниже, чем в высокотемпературных методах, и минимум во столько же оно более экологически чисто (повышающий коэффициент обусловлен отсутствием на всех стадиях безобжигового

окускования образования монооксида углерода, оксидов азота, сернистого газа и незначительными масштабами пылевыноса).

Приведенные расчеты выполнены применительно к крупнотоннажному производству порядка 8 млн т/год окускованного сырья. Однако эффективность безобжигового окускования относительно возрастает при переходе на установки небольшой единичной мощности, которые представляются наиболее вероятными при утилизации пылей и шламов. Расход топлива, обусловленный теплотерями, и удельные капитальные затраты в этом случае увеличиваются в большей степени при высокотемпературных способах. Кроме того, агломерационное и обжиговое оборудование малой единичной мощности промышленностью не выпускается, а нестандартное оборудование существенно дороже.

3.5. Вельц-процесс

Вельцевание является процессом восстановительной возгонки цинка, свинца и кадмия во вращающейся трубчатой печи. Его уже более 65 лет применяют для обогащения бедных цинковых и свинцовых руд, а также для переработки цинксодержащих отходов предприятий цветной металлургии (разд. 5.2.3.1). Способ отличается универсальностью, простотой обслуживания. При вельцевании цинксодержащих отходов их в неокомкованном виде загружают с твердым восстановителем в наклонную вращающуюся печь. Шихта проходит через нее в противотоке с дымовыми газами. Пары цинка и оксид углерода выделяются из шихты и дожигаются в свободном пространстве печи.

Перевод цинка в летучее состояние может интенсивно осуществляться только в интервале температур его кипения (906°C) и плавления шихты в печи. Возгонка наиболее интенсивна при $980-1000^{\circ}\text{C}$. По мере размягчения шихты условия для улетучивания цинка ухудшаются. Для отверждения шихты и предотвращения образования настывлей вельцевание проводят с избытком твердого восстановителя, значительная часть которого отделяется и возвращается в процесс. Продукты окисления возгонов (оксиды цинка и свинца) удаляются из печи с отходящими газами и осаждаются в фильтрах.

Отсутствие участка окомкования материалов при переработке отходов вельцеванием обуславливает значительно более низкие по сравнению с металлизацией во вращающихся печах капиталовложения и эксплуатационные расходы и в то же время предопределяет повышенный выход мелких фракций железосодержащего продукта, не пригодных для непосредственной загрузки в доменные печи (Опыты...).

Увеличению выхода основного продукта вельцевания — вельц-оксидов — и тем самым повышению экономичности установок для переработки металлургических отходов Вельц-процессом способствует повышенное содержание цветных металлов в исходном сырье. В черной металлургии к нему относится пыль электросталеплавильных печей, которая может содержать около 20% Zn, что позволяет получать вельц-окислы с его концентрацией 52-58%.

Такая технология реализована на заводе «Азер» (Бильбао, Испания). За год здесь перерабатывается 80 тыс. т пыли с 20% Zn и 3% Pb. Эта пыль в смеси с 24 тыс. т угля и 12 тыс. т песка подвергается термообработке в обжиговой вращающейся печи при 1250°C. Целевым продуктом технологии являются 30 тыс. т вельц-окислов с 54% Zn и 10% Pb. Их увлажняют, брикетируют, нагревают до 500°C во вращающейся печи, а затем подают на горячее брикетирование. Большую часть брикетов горячего прессования отправляют в Японию. В качестве побочного продукта получают также 50 тыс. т шлака, используемого при строительстве дорог.

Помимо рассмотренного основного варианта вельцевания, известны и другие его способы. В частности, в Японии переработку пылей с высоким содержанием цинка осуществляют процессом ХТР. Количество углерода, применяемого в нем, достаточно лишь для восстановления оксидов цинка и свинца, необходимая температура поддерживается сжиганием керосина. Другим вариантом вельцевания является применяемый в Северной Америке ХРД-процесс, отличительная особенность которого — использование известняка с целью снижения температуры перерабатываемого материала (*Pres...*).

Известен также способ отдельного удаления цинка и свинца из пылей черной металлургии, главным образом электросталеплавильных. Пыль вначале находится в трубчатой вращающейся печи с окислительной атмосферой при 1000-1100°C в течение 1 ч. В результате из пыли возгоняются оксид свинца (PbO), хлор и щелочи. Затем к шихте добавляют уголь и обрабатывают 2 ч при 1150-1350°C. В этих условиях цинк восстанавливается до металла и возгоняется, однако при наличии в печной атмосфере кислорода он окисляется до ZnO и в виде тонкой пыли улавливается (Заявка 4209891 ФРГ).

Недостатки вельцевания: большой расход топлива; трудности регулирования температуры и состава шихты с целью предотвращения образования настывей; переработка пылей и шламов, содержащих не менее 4% Zn.

3.6. Плавка в жидкой ванне

В настоящее время большое внимание уделяется жидкофазным процессам прямого восстановления, которые представляются перспективными для производства чугуна с использованием мелкокусковых железосодержащих материалов и малоценных сортов угля. Сущность этих процессов заключается в восстановлении металлов из их оксидов, находящихся в шлаковой ванне с замешанным в ней углем.

Для промышленного опробования жидкофазного восстановления на НЛМК построена опытная установка производительностью по металлу до 45 т/ч. Основу технологии составляет восстановительная плавка железосодержащих материалов, проводимая в одну стадию в плавильно-восстановительном агрегате. Несомненным достоинством нового процесса является возможность использования материалов без предварительного окускования. Железосодержащая шихта и уголь без специального смешения подаются к агрегату системой конвейеров и загружаются через отверстие в своде на шлаковую ванну, барботируемую через боковые фурмы кислородсодержащим дутьем. В ванне при 1500-1600°C происходит плавление шихты и замешивание угля в барботируемую зону с его пиролизом и удалением летучих. Восстановленные и науглероженные в шлаковой ванне капли железа (чугун) опускаются на подину агрегата, образуя металлическую ванну с температурой 1375-1450°C. Чугун и шлак выпускаются из печи через раздельные сифонные устройства с отстойниками (безнапорным способом). Газы удаляются из рабочего пространства при 1500-1800°C (в зависимости от степени их дожигания) через дымоотводящий патрубок, проходят котел-утилизатор и мокрую газоочистку (Роменец).

В 1985-1988 гг. на печи жидкофазного восстановления проверялась технология комплексной переработки металлургических пылей и шламов, предусматривающей получение наряду с чугуном концентратов цинка и свинца. При этом из шихты удалялось до 99,5% Zn, 40-60% щелочных металлов. На основании полученных данных подготовлены технологические задания на строительство установок по утилизации цинксодержащих доменных шламов КМК и смеси шламов НЛМК.

Технология переработки отходов в жидкой ванне, или печи Ванюкова, известная также как русская плавка (Romelt) в настоящее время запатентована в 16 странах, в США, Японию, Индию на право ее использования проданы лицензии (Переработка...).

Другим вариантом жидкофазного процесса прямого восстановления, применяемым для переработки железосодержащих отходов предпри-

ятий черной металлургии, является способ плавки металлургических пылей с циркуляцией расплавленного металла в агрегате, состоящем из двух параллельно расположенных ванн. Шихту и углеродсодержащий восстановитель подают на поверхность циркулирующего в замкнутом контуре расплава. Частичное восстановление оксидов металлов сопровождается образованием шлака, отделяемого от расплавленного металла, и газа, дожигаемого над поверхностью освобожденного от шлака расплава. Возгоняющиеся при восстановлении цинк и свинец улавливаются в газоочистных устройствах (Pat 4701217, США).

3.7. Технологии с использованием нетрадиционных источников энергии

К нетрадиционным источникам энергии при переработке железосодержащих отходов относятся низкотемпературная плазма и солнечная энергия.

Низкотемпературная плазма в настоящее время представляется перспективной при переработке отходов, содержащих ценные элементы или вредные для окружающей среды примеси. Ее применение обеспечивает получение материалов с улучшенными и особыми свойствами, интенсифицирует и упрощает в ряде случаев технологический процесс металлургического производства, дает высокие технико-экономические показатели, несмотря на тенденции вовлечения в производство бедного и трудно перерабатываемого сырья.

Плазма — это вещество в сильно ионизированном состоянии, причиной которого могут являться высокая температура или столкновение частиц газа с быстрыми электронами (в газовом разряде). Плазма имеет примерно равные концентрации электронов и положительно заряженных ионов, в целом оставаясь электрически нейтральной. Показано, что электроны плазмы находятся в хаотическом движении, средняя кинетическая энергия которого (температура) больше, чем нейтральных частиц и ионов газа. Иначе говоря, *электронный газ в плазме имеет как бы более высокую температуру, чем действительная температура плазмы*. В электрическом поле он сравнительно медленно продвигается в сторону анода. В космическом пространстве плазма — наиболее распространенное состояние вещества.

Одно из основных устройств плазменной технологической установки — *плазматрон* (генератор низкотемпературной плазмы). В таких установках, как правило, используются дуговые плазматроны, в которых плазма образуется за счет нагрева вещества электрической дугой, горячей между катодом и анодом. Плазменные генераторы можно разделить

на устройства прямого и косвенного действия. В первом случае передача тепловой энергии от дуги к перерабатываемому веществу (отходам) происходит при его контакте с токопроводящим столбом дуги. Если отходы имеют высокое содержание металлов (электропроводны), то они могут быть включены в электрическую цепь питания дуги в качестве одного из полюсов (анода или катода). При использовании плазматронов второго типа теплоперенос к отходам осуществляется при помощи бестоковой плазмы, образующейся при прохождении и нагреве рабочего тела (газа, водяного пара) через область электрической дуги. Плазматроны выдают так называемую низкотемпературную плазму (4000-20000 К), применительно к переработке отходов — 4000-5000 К.

Выбор способа нагрева определяется конкретными условиями применяемой технологии. Так, в плазматронах прямого действия эффективность теплопередачи может быть существенно выше, но при этом возникают проблемы поджига дуги, устойчивости ее горения и т.п. Мощности плазматронов в установках по переработке отходов может составлять от нескольких киловатт до нескольких мегаватт. Ресурс их работы зависит от многих факторов, однако лучшие конструкции плазменных генераторов обеспечивают сотни часов непрерывной эксплуатации (*Муниципальные...*).

Другим важнейшим элементом плазменной установки по переработке отходов является *плазменный реактор*, т.е. тот объем, в котором происходит процесс химического разложения отходов. Плазматрон может быть совмещен с реактором, являясь составной частью последнего, или пристыкован к нему. Реактор обычно выполняют в виде печи, например шахтной, либо проточной камеры. Разнообразны и методы подготовки и подачи отходов в реакционный объем. Для твердых отходов применяют брикетирование. Подачу организуют непрерывной или дискретной. Пастообразные отходы могут разбавляться растворителями либо подогреваться до заметного снижения вязкости.

Далее по технологической схеме установки располагаются системы «закалки» образующихся продуктов деструкции, фильтрации, дожигания — в различных сочетаниях, в зависимости от видов отходов и задач, решаемых на данной установке.

Концентрация значительной энергетической мощности в малом объеме плазменного реактора ведет к сокращению производственных площадей, занятых оборудованием установки, и уменьшению его габаритов.

Применительно к утилизации пылей и шламов черной металлургии плазменные технологии используют в ряде стран.

На заводе фирмы «Скэндаст» (Швеция) для переработки сталеплавильных пылей эксплуатируется установка проектной мощностью 70 тыс. т/год, работающая процессом «Плазмадаст» (рис. 3.2). В

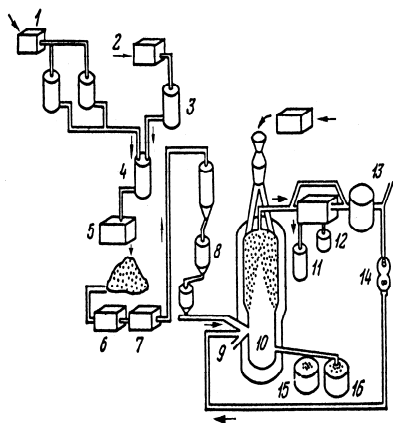


Рис 3.2. Схема процесса Плазмадаст:

- 1, 2 — бункера для отходов и угля соответственно; 3 — мельница; 4 — смеситель; 5 — фильтр; 6 — дробилка; 7 — классификатор; 8 — циклон; 9 — плазматрон; 10 — шахтная печь; 11, 12 — бункера для оксидов цинка и свинца соответственно; 13 — газоохладитель; 14 — компрессор; 15, 16 — емкости для железосодержащих продуктов и шлака соответственно

шлам, поступающий на завод, добавляют воду (до ее содержания 50%), уголь и флюс (песок), смесь перемешивают, обезвоживают, сушат и подают питателем в шахтную печь, оборудованную тремя плазматронами мощностью по 6 МВт. В струе плазмы происходит плавление и восстановление оксидов металлов. При этом цинк и свинец испаряются и выносятся из печи с отходящими газами, собираясь затем в виде жидкого металла в конденсаторе.

Помимо пыли, в ежегодно перерабатываемый объем шихты входит 12,6 тыс. т угля и кокса, 6 тыс. т песка. Готовой продукцией являются 15 тыс. т цинка с содержанием 1-2% свинца, 28 тыс. т свинца, 13,8 тыс. т чугуна, 30 тыс. т шлака, используемого в строительстве. Часть колошникового газа после компримирования применяют в качестве технологического в плазматроне, другую часть его направляют на сушку сырьевой смеси.

Процесс «Плазмадаст» характеризуется высоким коэффициентом использования энергии и низкими эксплуатационными затратами.

Итальянская фирма «Acciai Speciali Terni» создала Ilserv-process переработки пылей и шламов, прокатной окалины в плазменно-дуговой печи постоянного тока мощностью 7 МВт при производительности установки 20 тыс. т/год по исходному сырью. Железосодержащие материалы, уголь и известь непрерывно загружают через сводовое отверстие печи, расплавляя их в плазменно-дуговой зоне. Плазмообразующим газом служит азот, вдуваемый в печь через центральный канал в графитовом электроде. Продуктами плавки являются возгоны, хромо-никеле-марганцевые сплавы, шлак. В возгоны переходят оксиды цинка, кадмия, свинца, образующие шлам с высоким их содержанием, перерабатываемый на заводах цветной металлургии. В сплавы перехо-

диг более 95%Ni и 85%Сг. Их используют в шихте дуговых сталелитейных печей. Шлак находит применение в строительстве.

Фирмой «Дэйви Мак-Ки» (Великобритания) разработан комбинированный процесс производства чугуна и ферросплавов путем предварительного восстановления шихтовых материалов в реакторе с кипящим слоем и последующей плавкой в плазменной печи. Особенностью последней является наличие в ее верхней части водоохлаждаемого патрубка, защищающего расположенный в нем плазматрон с нерасходуемым катодом от налипания капель расплава. Поскольку анод футерован в подине печи, плазменная дуга, стабилизируемая аргоном, образуется между катодом и расплавом. На полупромышленной установке освоена технология плазменной переработки металлургических пылей. Пыль, предварительно смешанную с коксом и флюсом, вдувают с достаточно высокой скоростью в печь через тангенциальные отверстия в стенке, расположенные на уровне нижнего торца плазматрона. При температуре в ванне печи около 1600°C образуются шлак и металл. Возгоняющиеся пары цинка, свинца и кадмия извлекаются из отходящих газов конденсацией в футерованной камере с жидким цинком, разбрызгиваемым с помощью мешалки.

При переработке по рассматриваемой технологии отходов (28,8% Fe₂O₃; 22% ZnO; 3,6% Pb₃O₄; 24,4% CaO) с добавлением коксика и песка получены чугун, маложелезистый шлак (2-4% FeO_x) и возгоны, содержащие 50-76% ZnO и до 10% Pb₃O₄. В настоящее время по этой технологии в Австралии и Южной Корее уже работают печи мощностью 1 и 5 МВт.

Плазменные технологии утилизации отходов применяют и в ряде других стран (Австрия, Бельгия, Канада, Германия и пр.).

Установка, работающая на энергии солнечной радиации, используется для термической деструкции отходов электродуговой плавильной печи. Она имеет две полости: одну для утилизации сконцентрированной солнечной радиации, другая применяется в качестве высокотемпературного реактора. В установку входит также параболический гелиостат площадью 120 м², обеспечивающий подвод к реактору мощности 10 кВт при интенсивности солнечной радиации 2000 кВт/м². Температура в рабочем пространстве реактора составляет при этом 1120-1400°C. При работе опытной установки обеспечивается деструкция 90% токсичных компонентов в исходных материалах. В отходящих газах содержатся пары цинка, свинца и хлорсодержащих компонентов (Recycling..., 2003 г.).

3.8. Пирометаллургические методы обогащения

Высокотемпературные технологии переработки металлургических пылей и шламов капиталоемки и требуют значительных эксплуатационных затрат. Одним из резервов улучшения их технико-экономических показателей является повышение содержания цветных металлов, в первую очередь цинка, в перерабатываемых пылях и шламах. Так, технология процесса «Плазмадаст» рентабельна лишь при утилизации значительных объемов пылей и шламов с высоким (более 20%) содержанием цинка (*Ррес...*). В Японии после 1977 г. строительство установок для металлизации окатышей из шламов с целью извлечения цинка прекращено (*Мещерякова...*). Именно поэтому в ряде стран одновременно начались работы по обогащению металлургических пылей и шламов цинком и другими цветными металлами до таких концентраций, которые требуются для экономичной утилизации. Отметим наиболее известные из них.

Фирмой «Нихон дзиреку сэно» (Япония) предложен способ переработки пылей и шламов электропечей для выплавки ферросплавов. Пыли и шламы смешивают с углеродом и хлорирующим агентом и загружают смесь в ковш с расплавленным шлаком, слитым из электропечей. За счет тепла шлака протекают реакции восстановления и хлорирования металлургических компонентов пылей и шламов. Затем шлак направляют на обогатительные фабрики (заявка 60-43444 Японии).

Близка к рассмотренной технология, предусматривающая загрузку сбрикетированной в смеси с мелким коксом и цементной связкой цинксодержащей пыли на поверхность расплавленного металла, выпущенного, например, из доменной печи. Железо пыли при этом на 65% извлекается в чугуна, а 98% Zn испаряется и переходит в возгоны, улавливаясь в виде оксида. Технология является эффективной, если температура металла не падает более чем на 10°C (*Zinc...*).

Ряд процессов предусматривает *вдувание* цинксодержащих пылей в расплавы различных металлургических агрегатов.

Технология фирмы «Сумитома киндзоку коге» предполагает вдувание железо- и цинксодержащей пыли в смеси с углем, воздухом или кислородом в жидкий чугуна. Если последний содержит около 4,5% углерода, то добавлять к пыли восстановитель не нужно (заявка 58-144437 Японии).

Компания «Кавасаки» испытала способ извлечения цинка, в соответствии с которым пыль в смеси с углем и воздухом инжигируют в кислородный конвертер. Цинк возгоняется и улавливается системой пылеочистки, а железо и силикатная составляющая усваиваются соот-

ветственно сталью и шлаком. В 1998 г. предполагалось приступить к сооружению установки, способной переработать всю пыль ДСП Японии (~500 тыс. т).

Фирмами «Круп-Клэкер» (ФРГ) и «Бэтликэм стил» (США) проведены промышленные испытания по вдуванию электросталеплавильной пыли в ванну дуговых печей. Определено, что около 70-100% Zn и не менее 80% Pb переходят в получаемый цинковый концентрат. Одновременно установлено снижение производительности печи и возрастание концентрации серы в выплавляемой стали (*Prec...*).

В целом предложенные способы извлечения цветных металлов из пылей при их инъекции в металлургические расплавы характеризуются простотой технологической схемы, сравнительно небольшими капиталовложениями и отсутствием топочных газов.

Значительный интерес представляет обогащение цветными металлами пылей при их возвращении в сталеплавильные агрегаты. Особенно хорошо исследованы и освоены процессы переработки электросталеплавильной пыли при ее рецикле в шихту ДСП на заводах США, Великобритании и других стран. Цикл замкнутой переработки предусматривает окомкование или брикетирование пыли совместно с коксовой мелочью без применения связующих и подачу окускованных материалов в печь (*Prec...*).

Такую технологию использует, в частности, японская фирма «Ниппон стил» на установке производительностью 40 тыс. т/год по исходной пыли, содержащей 20% Zn и 40% оксидов железа. Вторичные возгоны содержат уже 75% ZnO и только 15% Fe₂O₃ (70% железа из оксидов исходной пыли переходит в чугун электроплавки). При мощности ДСП 13 МВА на переработку 1 т пыли расходуется 1280 кВт·ч электроэнергии и 100 кг кокса. Обогащенная пыль перерабатывается с извлечением цинка (EAF...).

Аналогичным образом утилизируется порядка 160 тыс. т/год электросталеплавильной пыли, опилок, прокатной окалины нержавеющей стали на заводе «Южин Савой» во Франции. Получаемую богатую цинком пыль передают на заводы цветной металлургии (Reprocessing...).

Показатели отгонки цинка, свинца и других легколетучих соединений при электродуговой плавке их содержащих материалов заметно улучшаются при пропуске отходящих газов печи через коксовую насадку с температурой 1000°C. Пыль, уловленная коксовым фильтром, возвращается в печь. Прошедшие через него газы поступают в конденсатор, где быстро охлаждаются до 450°C с аккумуляцией в нем жидких цинка и свинца (The technology...).

Вышерассмотренные способы пирометаллургического обогащения отходов обычно предусматривают их попутную переработку в рамках какого-либо основного технологического процесса и на его оборудовании. Однако в ряде случаев интерес представляют способы утилизации пылей и шламов со 100%-м их содержанием в рудной части.

Опробованы, например, способы пирометаллургического обогащения и плавления шламов, богатых цветными металлами, в индукционных электропечах.

Так, по американскому патенту, негранулированная пыль, содержащая цветные металлы, загружается в индукционную печь. По окончании загрузки через пористую керамическую вставку в дне тигля подают природный газ. При нагреве цинк, свинец и кадмий испаряются и газовым потоком вносятся в конденсатор, где их пары охлаждаются и оседают на дне в виде сплава. Образующийся в конце процесса железистый расплав рафинируют в этой же печи (Pat. 4762554 США).

Японский процесс ВНР (Vacuum Heating Reduction) предусматривает переработку пыли в вакуумной индукционной печи (остаточное давление 133 Па) в течение 30 мин при 450-900°C. Технология реализуется в 3 стадии. На первой при указанных остаточном давлении и температурах из пыли возгоняются натрий, калий, свинец и его соединения (PbO , $PbCl_2$, PbF_2). На второй стадии, используя в качестве восстановителя железо или его оксид (FeO), производят отгонку цинка при соотношении восстановитель/ ZnO , равном $10 \div 3:1$. На третьей стадии остатки пыли охлаждают в вакууме или атмосфере азота и брикетируют в качестве сырьевого материала (Новая...).

Технология ВНР реализована на установке производительностью 10 тыс. т/год пыли на заводе фирмы «Аиши стил воркс» в Тита. При расходе электроэнергии 540 кВт·ч/т пыли затраты на переработку этого количества составляют 100 дол. против 250 дол./т при стабилизационной обработке и удалении пыли на свалку (New...).

Привлекает внимание переработка ряда отходов черной металлургии методом циклонной плавки. Получивший известность в 40-50-х гг. прошлого века, он интенсивен и заключается в следующем. В верхнюю часть вертикального цилиндрического реактора тангенциально с большой скоростью (100 м/с и более) совместно подается дутье, перерабатываемый материал и топливо (известны также схемы отдельной подачи дутья, топлива и шихты). При этом образуется быстро вращающийся вихрь (циклон). Под действием высокой температуры топливо воспламеняется, шихта плавится, расплав отбрасывается на стенки циклона и в виде пленки стекает в низ реактора, где разделяется на металлическую и шлаковую фазы (Основы..., 71, ч. 1). Интенсифика-

ция плавки достигается тем, что частицы шихты под действием центробежных сил попадают на пленку расплава и под действием горячих газов, движущихся с большой скоростью, быстро растворяются в ней с образованием конечных продуктов плавки.

В последние годы циклонная плавка под названием «КОНТОП»- процесс начала применяться для переработки некоторых промышленных отходов, в частности цинксодержащих пылей черной металлургии и легкой фракции автомобильного металлолома.

Так, с 2000 г. КОНТОП-установка используется фирмой «Харцер Цинк» (Австрия) для утилизации цинксодержащих пылей и шламов ДСП и вагранок. Показатели процесса: содержание цинка в исходной пыли 10-35%; производительность установки 4,5-5,0 т/ч; расход, м³/т: кислород — 250; транспортирующий воздух — 75-100, природный газ — 27,5; выработка пара 7,0-7,5 т/ч; производство электроэнергии — 200-250 кВт·ч/т сырья; температура плавки 1800-2000°С. Основная продукция — пыль (оксида цинка 58-60%) в количестве 0,8-1,0 т/ч, продаваемая производителям цинка по цене 50-60 дол./т, а также шлак (1,7-2,2 т/ч), используемый при строительстве порта.

Предполагалось, что в 2005 г. должны были быть начаты пусконаладочные работы по использованию технологии «КОНТОП» для утилизации всех отходов от порезки автомобилей и летучих зол со швейцарских установок по сжиганию мусора (Зауэрт).

В целом в настоящее время из пылей ДСП извлекают не менее 2% мирового производства цинка, или около 160 тыс. т/год.

3.9. Другие способы

Помимо вышерассмотренных развернутых сообщений о различных способах применения пылей и шламов, имеется информация и о других вариантах их утилизации.

Так, заявлено использование сталеплавильных шламов в производстве цемента (Сырвевая...). Такой способ переработки применяют, в частности, в Свердловской области (Нижнетагильский цементный завод). Здесь пыль подают в качестве железосодержащей добавки в цементную сырьевую смесь. Потребность в железосодержащих добавках составляет 3-5% от массы цемента, или 1,0-1,5 млн т в целом по России.

Перспективной является попутная переработка пылей и шламов в крупномасштабных процессах цветной металлургии. При этом часть цветных металлов извлекается в целевые продукты, например медь — в штейн и далее в черновую медь. Остальная часть отходов переходит

в шлаки с последующим их использованием в народном хозяйстве (Лотош... Концептуализация...).

Известно применение пылей газоочистки электросталеплавильного передела в составе дефосфорирующих смесей при производстве стали. При содержании пыли 15-30% от массы смеси они повышают ее дефосфорирующую способность и скорость этого процесса (А.С. 1379316 СССР).

Железосодержащие отходы эффективно применяются также как наполнители в бетонах и отошающие присадки при производстве и обычных, и силикатных кирпичей, при сооружении плотин, шоссе и насыпей (Комплексное... 1988).

Колошниковая пыль пригодна для получения известково-железистого флюса, утилизируемого в сталеплавильном производстве Орско-Халиловского металлургического завода. На череповецком заводе «Северсталь» применяют известково-магнезиальный флюс, получаемый с использованием шламов конвертерного цеха.

Отходы обработки и амортизации черных металлов

Процессы обработки металлов составляют группу способов, традиционно называемых технологией металлов. Под последней понимают методы формообразования заготовок и деталей машин литьем, обработкой давлением, сваркой, пайкой, резанием и другими способами. Технология металлов тесно связана с процессами их извлечения из исходного сырья. Прежде всего это относится к литейному и прокатному производствам, которые зачастую являются продолжением выплавки металлов, первой стадией получения из них готовых деталей и изделий. Нередко они реализуются в технологических схемах металлургических заводов.

Наиболее распространенным видом обработки металлов является прокатное производство. В нашей стране более 80% выплавляемой стали поступает в этот передел. В нем же образуется свыше 80% твердых загрязнений, выделяемых в технологиях обработки металлов давлением (ОМД). Основным металлсодержащим отходом служит окалина горячей прокатки и термообработки. Ее удаление осуществляется различными способами: травлением в растворах серной, соляной кислоты или в щелочах; дробеструйной очисткой, в том числе при ее сочетании с травлением в серной кислоте; электролитическим травлением и др. Соответственно наиболее крупнотоннажные и не приемлемые с экологической точки зрения отходы ОМД: собственно окалина и ее шламы, осадки травильных растворов, гальванические шламы, металлический скрап.

4.1. Окалина и шламы прокатного производства

Выход этих продуктов значителен (до 43 кг/т проката), а крупность различна. Окалина, образующаяся при термообработке, представлена в основном фракцией порядка 0,2 мм. При дробеструйной зачистке металла возникает мельчайшая пыль, только 10-20% которой имеет размер свыше 1 мкм.

При гидравлическом удалении загрязнений с поверхности металла часть окислыны, представленная наиболее крупной фракцией, оседает в первичных, а более мелкие фракции в виде шламов — во вторичных отстойниках.

Химический состав осадков первичных и вторичных отстойников представлен различными оксидными соединениями железа (гематит Fe_2O_3 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4). В состав осадков входят также продукты гидратации оксидов железа и алюминия (гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, байерит $\beta\text{-Al(OH)}_3$, гидраргиллит — Al(OH)_3 — и др.). Однако основной из соединений окалина и ее шламов — магнетит. Общее содержание железа в окалине достигает 70%.

Загрязняют шламы в основном смазочные масла (автолы, индустриальные и т.п.) как результат утечки из систем смазки оборудования прокатных цехов. Они обычно адсорбированы на мелких частицах и выносятся вместе с ними во вторичные отстойники. Здесь в отдельных пробах содержание масел достигает 30-40%, а концентрация их, равная 5-10%, обычна. Кроме того, в составе органической части обнаруживаются весьма опасные загрязнители окружающей среды: фенолы, бензолы, толуолы, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды. В шламах первичных отстойников содержание масел незначительно.

Наличие масел обуславливает высокую степень гидрофобности поверхности шламов при ее сохраняющейся способности к адсорбции извести.

Окалину первичных отстойников утилизируют полностью, используя ее как железосодержащий компонент металлургических шихт. Грейферным краном ее разгружают из отстойника, обезвоживают на дренажной площадке и перерабатывают в доменных, сталеплавильных или агломерационных переделах.

В последнее время окалину вводят в шихты для безобжигового окускования (с добавлением и без добавления твердого топлива).

Так, фирма «Кайзер стил» (США) на установке производительностью 9 т/ч использовала автоклавную технологию для упрочнения окатышей из смеси прокатной окалины, конвертерной и колошниковой пыли. В качестве связки применили композицию из негашеной извести с кремнеземистой добавкой. Окатыши при их доле в шихте 10% в течение 15 сут. плавил в доменной печи объемом 1104 м^3 (Nagoya...). Положительные результаты автоклавного упрочнения по способу Мичиганского технологического университета окатышей из смеси прокатной окалины, колошниковой пыли и шлама доменных печей и их электроплавки рассмотрены ранее (разд. 3.4.2.1).

Магнитогорский металлургический комбинат на оборудовании огнеупорного производства получил партию брикетов из прокатной окалины. Кроме последней, в шихту в качестве вяжущей композиции включили кварцевый песок, глину молотую и 3% порошка технических лигносульфонатов (ЛСТ). Технологическая схема: сушка окалины и кварцевого песка; смешивание компонентов шихты, ее прессование на

коленно-рычажном прессе СМ-1085 с получением формовок с размером в строительный кирпич и плотностью $\geq 3,45$ г/см³; сушка брикетов при 150-170°С в туннельных вагонетках с получением прочности кусков 150 кг/см². Брикетты проплавили в доменной печи с улучшением ряда показателей (не названы) и при отсутствии данных по их доле в шихте, продолжительности испытаний (Новая...).

Утилизация замасленных шламов вторичных отстойников, в отличие от первичных, вызывает существенные затруднения. Лишь в отдельных случаях введение в шихту их небольших количеств не ухудшает показателей агломерации и качества окускованного продукта. Обычно масла, в том числе применяемые в прокатных цехах, содержат незначительные количества легких фракций, которые, как известно, воспламеняются при низких температурах. Основная часть масел испаряется при их более высоких значениях (до 450°С), поэтому не успевает воспламениться в зоне подогрева шихты. Испарившиеся масла по мере снижения температуры отходящих газов конденсируются и вместе с пылью оседают в электрофильтрах и на лопатках эксгаустеров, выводя их из строя.

Изложенным объясняется незначительная практика непосредственного использования замасленных шламов вторичных отстойников. В частности, небольшое (~1,5%) количество замасленной окалины вводится в шихту для производства обожженных офлюсованных окатышей на заводе фирмы «Сикарса» (Мексика).

Известно также обезвоживание замасленной окалины в бункерах коксовой мелочью с последующим использованием смеси при производстве стали и агломерата (Способ... Дечай...).

На заводе «Фор-сюр-Мэр» (Франция) свежую замасленную окалину (40 тыс. т/год) и шламы из отстойников (15 тыс. т/год) брикетируют совместно с известью и добавляют 1% брикетов размером не менее 5 мм в конвертерную плавку.

Фирма «ASW shcermess Steel Ltd» освоила технологию Carbofer вдувания пыли, за исключением обогащенной оксидом цинка, в шлаковую ванну электродуговой печи (Рециркуляция...). Аналогичную технологию применяет фирма «Stein Injection Technology» (Германия). Для вдувания используют смесь Sifter, состоящую из прокатной окалины, извести, угольной пыли и подаваемую в шлаковую ванну электродуговой печи через водоохлаждаемые фурмы (Данилов).

В последние годы НЛМК разработал технологию вдувания мелкой замасленной окалины через фурмы доменной печи. Она состоит в том, что окалину при необходимости доизмельчают до крупности 75 мкм, добавляют к ней воду до влагосодержания 70-75%, сгущают суспензию до влажности 30-35%, смешивают ее с жидкими углеводородами (отработанные моторные, трансформаторные и другие масла, отходы

коксохимического производства и т.п.). Полученную устойчивую эмульсию нагревают до 50-90°C и под давлением, на 50-250 кПа превышающим давление горячего дутья, инжестируют с ним через фурмы в доменную печь. Соотношение окалины, воды и жидких углеводородов в топливной эмульсии поддерживают в пределах (20-60):(15-30):(25-50), или близких к ним (Способ... Курунов...).

Для удаления масел из шламов обычно применяют термические методы.

В частности, имеется опыт термической переработки ОМО на НЛМК. Технология предусматривает получение масел, пригодных для использования на производстве, а также железокоса или железного порошка. Обезвоженные шламы и остатки перегонки маслоотходов смешивают и обжигают во вращающейся печи ($d_{\text{вн}}=2,5 \times 20$ м) в режиме противотока. Теплоносителем служат продукты сжигания в циклонной печи жидкой фракции маслоотходов. Железокос (до 30% Fe, до 70% углеродсодержащих веществ) имеет 98% фракции +5 мм, плотность 0,75-2,2 г/см³, пористость 52-63%, восстановительную способность 33-82%. Он используется в ферросплавном производстве как восстановитель или совместно с железорудными нефлюсованными окатышами (Безотходная...).

На Орско-Халиловском металлургическом комбинате в 1997 г. реализована аналогичная технология утилизации замасленной окалины, окупившая себя за 2 мес. Она предусматривает термообработку шлама в сушильном барабане с удалением масла и его последующим сжиганием. Сухой продукт термообработки используется в аглопроизводстве. Предложена также технология для переработки металломаслосодержащих отходов, реализуемая во вращающейся печи без доступа в нее воздуха, т.е. пиролиз (Кашин).

В последние годы создан способ удаления масла из окалины промышленными кислотными растворами. Он позволяет снизить содержание масла в материале с 20-40 до 2-3%, довести количество механических примесей до 1 и воды до 2%. По данной технологии мелкая замасленная окалина в виде пульпы с 200-300 г/л твердого обрабатывается слабым раствором серной кислоты или использованными травильными растворами при рН, равном 2-5. Затем пульпу направляют в осадительную шнековую центрифугу. Здесь обезмасленная окалина переходит в осадок, а фугат поступает в центробежные сепараторы, где масло отделяется от воды и остатков шлама. Воду подают на станцию нейтрализации, полученное масло пригодно в качестве печного топлива. Обезмасленную окалину с 60-65% Fe предлагается использовать как сырье для агломерации или производства железо-коксовых брикетов. Технология реализована на Синарском трубном заводе в 1999 г. на установке производительностью 1 т/ч по замасленной окалине (Орлов).

К низкотемпературным методам подготовки мелкодисперсных материалов, загрязненных маслом или смазками, относится способ противоточной обработки отходов во вращающемся барабане перегретым водяным паром при его давлении 0,12-0,3 МПа и температуре 120-130°C. При этом для отгонки масла на 1 т отходов необходим расход 3 т пара (Lukatsh).

Автором в содружестве с рядом организаций разработана технология утилизации окалиномаслодержащих осадков сточных вод трубопрокатных цехов с получением безобжиговых окатышей для доменного производства. Процесс был положен в основу рабочего проекта установки производительностью 25 тыс. т/год для утилизации ОМО Первоуральского Новотрубного завода. Ее строительство предусматривалось в системе замкнутого оборотного водоснабжения предприятия. Наступившие затем фатальные экономические трудности 90-х гг. 20 в. не позволили реализовать проект, однако его технические решения интересны.

В соответствии с принципиальной технологической схемой проекта (рис. 4.1) осадок из вторичных отстойников уплотняется в сгустителе и фильтруется через предварительно намытый на ленточный вакуум-фильтр слой фильтровспомогателя (ФВ). В качестве последнего применена смесь из 80% термически обезмасленной при 700°C в печи «КС» окалины и 20% одного из компонентов вяжущего (ваграночного шлака). Таким образом, ФВ служат отдельные составляющие шихты. Масса намытого слоя равна 25-30% от фильтруемого осадка.

Обезвоженная смесь ОМО и ФВ после обжига смешивается с 4% извести, таким же количеством измельченного шлака и после механической активации окомковывается.

Упрочнение окатышей осуществляется методом ускоренного твердения (разд. 3.4.2.1), реализуемого в шахтном пропарочно-сушильном агрегате непрерывного действия (рис. 4.2).

Окатыши поступают через загрузочную горловину 1 в верхнюю камеру 3. Сюда же через перфорированные окна 9 подающим газом 10 подводится пар, который, проходя через слой окатышей, нагревает их и конденсируется. Конденсат, стекая вниз, захватывается верхней перфорированной поверхностью 5, а также перфорированной поверхностью конуса 12, откуда верхним коллектором 8 и трубой 11 отводится из печи. Установка верхней перфорированной плоскости под углом, превышающим угол естественного откоса окатышей, исключает их зависание в зоне пропарки. Из верхней камеры 3 (зона пропарки) окатыши поступают в нижнюю 4 (зона сушки), где происходит их доупрочнение горячими газами, поступающими из нижнего подающего газом 10 через перфорированные окна 9 и отводимыми через пер-

мый из верхней камеры конденсат и отработанный газ, отводимые соответственно через нижний и верхний коллекторы 8. Во-вторых, поверхность конуса 12 в плане полностью перекрывает сечение, не перекрытое перфорированной поверхностью 5 камеры пропаривания 3, что способствует удалению конденсата через трубу 11. В-третьих, свободное сечение между нижней перфорированной поверхностью 6 и перфорированным конусом 12 плотно перекрыто массой окатышей, опускающихся из верхней камеры в нижнюю.

Совокупность механических (прочность на удар и истирание по ГОСТ 15137-77 соответственно более 90 и 5-8%) и термических (восстановимость 20%, выход класса >10 мм и <0,5 мм по ГОСТ 19575-84 на уровне 90 и менее 2,0%) квалифицирует безобжиговый окускованный продукт как не уступающий по качеству лучшим обжиговым окатышам.

Эколого-экономическая эффективность ОМО в рамках рассматриваемой технологии включает эффекты реализации произведенной продукции (окатышей) и предотвращения ущерба, наносимого окружающей среде. Первый, рассчитанный в ценах 1984 г., составлял 1 руб. на 1 т ОМО, а эффект от предотвращения ущерба оказался на порядок большим.

Безобжиговое окускование пыли прокатной окалины (в смеси со шламом травления легированного металла), использующее отдельные элементы технологии ускоренного твердения (пропарку), известно и за рубежом (заявка № 52-88520 Японии).

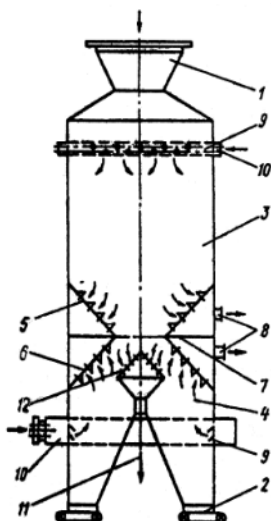


Рис. 4.2. Шахтный реактор для ускоренного твердения безобжиговых окатышей:

- 1 — загрузочная горловина; 2 — разгрузочное устройство; 3 — верхняя камера; 4 — нижняя камера; 5 — верхняя перфорированная поверхность; 6 — нижняя перфорированная поверхность; 7 — перегородка; 8 — коллектор; 9 — перфорированные окна; 10 — подающий газоход; 11 — труба; 12 — перфорированный конус

Последующие разработки по окускованию шламов прокатной окалины Первоуральского Новотрубного завода по-прежнему предусматривают термическое удаление масел. Оно включает прогрев окалины до 450-500°C без доступа воздуха (пиролиз), очистку пиролизного газа и его последующее сжигание в циклонной печи с утилизацией тепла в котле-утилизаторе (Кузнецов). В качестве связующего используется жидкое стекло (силикат натрия), шихту брикетируют на вальцевых прессах (Сироткин...). Принятые связка и оборудование для брикетирования делают предлагаемую технологию бесперспективной. Недостатки окускования с жидким стеклом давно известны: относительно высокая стоимость и расход связки, трудность ее введения в шихту, вредное влияние большого количества соединений щелочных металлов на процесс доменной плавки, разубоживание рудной части добавкой, не представляющей металлургической ценности (Лотош..., 1980). Кроме того, в стране не выпускаются вальцевые прессы для брикетирования мелкодисперсных материалов для металлургии с получением формовок оптимальных размеров.

Исследования автора показали также, что возможно успешное безобжиговое окускование всех типов техногенных продуктов, включая сильно замасленные прокатного производства. Последнее достигается применением вяжущих композиций с использованием магнезиевого компонента, а также портландцемента и доменных шлаков. Металлургические свойства достаточны для переработки окатышей во всех, включая доменные, металлургических переделах (Лотош... 2002; Лотош... Вяжущее...).

Кроме рассмотренных направлений утилизации, значительное внимание уделяется использованию окалины для получения железоблины, металлургического продукта, высокоактивного углеродистого восстановителя для производства железного порошка и чистого железа, интенсификации коксохимического передела, в качестве железосодержащего компонента цементной сырьевой смеси.

4.2. Травильные растворы

На поверхности черных металлов, когда не ведутся ее шлифование и полирование, может присутствовать окалина (оксиды железа). Основная ее масса образуется в условиях нагрева и горячей деформации металла при производстве плоского проката, труб и метизов. Толщина слоя окалины, на первый взгляд, представляется незначительной, составляя, например, на наиболее распространенной (малоуглеродистой) стали величину порядка 0,01-0,05 мм. Однако его необходимо удалять, особенно в

случае последующего нанесения на металл защитных покрытий (при наличии окалины качественное покрытие невозможно). Удаление производится так называемым «травлением», т.е. погружением на определенный срок металлических изделий в раствор кислоты. После травления металл от остатков кислоты отмывают в ваннах с водой.

Используют два основных метода травления: серно- и солянокислотный. Первый распространен в нашей стране, второй — за рубежом.

Продолжительность травления, в зависимости от температуры раствора (обычно 10-30°C), изменяется от 20 мин до 2-3 ч. В любом случае в растворах соляной кислоты температура не должна превышать 30-40°C, а серной — 50-60°C. При более высоком ее уровне увеличивается водородная хрупкость металла, ведущая к образованию пузырей или вздутий в его поверхностном слое.

В ряде случаев при травлении в серной кислоте применяют ингибиторы (замедлители) коррозии металла. Это уменьшает расход кислоты и потери металла, снижает его водородную хрупкость, улучшает условия труда. Ингибиторами обычно служат смеси органических веществ, например отходы сульфитцеллюлозного производства. При травлении без ингибиторов около 80% H_2SO_4 расходуется на растворение металла под окалиной, поскольку скорость этого процесса существенно выше, чем для оксидов железа. Однако при использовании соляной кислоты ингибиторы не применяют, так как в ней окалина растворяется значительно быстрее, чем в серной кислоте.

В целом выбор способа травления (в серной или соляной кислоте) зависит от конкретных условий производства. Так, если преимуществом солянокислотного процесса является работа без ингибиторов, то к недостаткам его следует отнести большие стоимость и удельный расход кислоты.

Для углеродистых и легированных сталей применяют более дорогое электрохимическое травление, поскольку химическое для них малоэффективно.

Отработанные травильные растворы (ОТР) образуют отходы травильного производства.

При *сернокислотном травлении* они содержат 2,5-11,0% H_2SO_4 и 15-28% $FeSO_4$. Средние нормы расхода 76%-й кислоты составляют 22-31 кг/т металла. По мере травления раствор обедняется ею и обогащается сульфатом железа. Часть его (20-25%) выносятся из ванны с изделиями и попадает в промывные воды. Другую часть раствора по мере ухудшения его состава сливают из травильных ванн и отправляют на переработку.

ОТР являются токсичным видом жидких отходов, и их необходимо обезвреживать. Для этого широко применяют реагентные методы, в част-

ности нейтрализацию известковым молоком. Как следствие, железо осаждается в виде гидроксида, который обезвоживается и вывозится на захоронение с потерей FeSO_4 и H_2SO_4 отработанного травильного раствора.

Экономически более целесообразно извлечение из травильных растворов кислоты и сульфата железа. С данной целью разработаны различные способы их разделения на маточный (остаточный) раствор и кристаллогидраты сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Моногидрат может быть получен при упаривании и нагревании, а семигидрат (железный купорос) — при охлаждении растворов. Второй способ получил большее распространение. Охлаждение можно проводить водой, воздухом или рассолами.

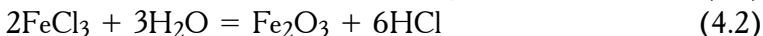
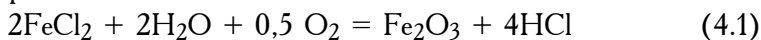
В качестве основного оборудования для выделения железного купороса распространены вакуумно-кристаллизационные установки производительностью до 18 тыс. т/год по серной кислоте. Отделение осадка от маточного раствора осуществляют в центрифугах. Последний и свежие порции кислоты подают в голову процесса травления. Технический железный купорос содержит от 52 (первый сорт) до 47% (второй сорт) сульфата железа. Он представляет собой голубовато-зеленоватые кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, загрязненные некоторыми цветными металлами. Их содержание не нормируется и определяется соглашением между изготовителем и потребителем. Максимальные объемы производства железного купороса в нашей стране зафиксированы в начале последнего десятилетия 20 в., когда они составляли ~300 тыс. т ежегодно.

Наиболее важные области применения железного купороса: в качестве сырья для получения железоокисного пигмента (Fe_2O_3), железа сернокислого, закисного реактивного и аккумуляторного, в производстве ферритовых порошков, крокуса (полирующих составов для обработки специальных видов стекла), коагулянта и реагента-восстановителя при очистке сточных вод, для мелиорации солонцовых почв, производства ядохимикатов и т.п.

При *солянокислотном* травлении стали взаимодействие 20%-й кислоты с оксидами железа приводит к образованию хлористого и хлорного железа. Выводимый на регенерацию ОТР содержит, %: 5-10 HCl , 17-25 FeCl_2 , 0,4-0,8 FeCl_3 . В многоступенчатых установках с противотоком обрабатываемого металла и травильного раствора в последнем могут быть получены очень низкая концентрация кислоты и весьма высокое содержание хлоридов железа (до 340 г/л). Продуктами регенерации являются соляная кислота, возвращаемая в травильную ванну, и оксид железа.

В основе регенерации лежит высокотемпературный гидролиз хлоридов железа. В обычных условиях они достаточно устойчивы, но при

повышенных температурах в окислительной среде и в присутствии паров воды разлагаются:



Процесс реализуется в противоточном режиме в реакторе скрубберного типа при 400°C. Его продуктами являются газ (около 7% HCl, 40 – водяных паров, 0,8-1,0% O₂) и оксид железа. Основная масса последнего оседает в растворе, выделяется из него и отгружается потребителю. Газ очищается от остатков Fe₂O₃, охлаждается и отправляется в абсорбционную колонну, орошаемую водой из промывочных ванн. Из нижней ее части выводится 16-20%-я соляная кислота с небольшим, около 2%, содержанием хлоридов железа. Газ после абсорбционной колонны освобождается от остатков хлористого водорода и других примесей в скруббере, орошаемом раствором каустической соды (NaOH), и выбрасывается в дымовую трубу.

Солянокислый вариант используется как при травлении холоднокатаных изделий, так и при обработке поверхности металла при горячих способах формообразования. В последнем случае отходы также утилизируют. В частности, фирма «Гидро кэмикэлс Дойчланд» (г. Оберхаузен, ФРГ) перерабатывает отходы травления стали после ее горячего оцинкования. Технология основана на многоступенчатом выделении растворов хлоридов железа и цинка, которые затем используют в различных химических процессах (Verwertung...).

4.3. Осадки стоков гальванических производств

4.3.1. Общие сведения

Гальваническое производство в настоящее время — наиболее распространенный метод получения защитных покрытий, создаваемых на поверхности металла для снижения ее коррозии, повышения износостойкости и декоративных свойств. Покрываемые поверхности после их подготовки, например шлифовки и полировки, удаления с них различных загрязнений, на специальных подвесках погружают в ванны с электролитом, содержащим ионы защищающих металлов, и электролизом наносят необходимый слой. При этом изделия служат катодом, а пластины из осаждаемых металлов — анодом. В зависимости от вида покрытия, различают защиту поверхности цинкованием, меднением, никелированием, хромированием, кадмированием и др. Защитный слой наносят как на поверхность готовых изделий, так и полуфабрикатов

(листов, труб, проволоки и т.п.). Электролитами являются самые разнообразные растворы: кислые, щелочные и пр.

Гальванические методы используют в технологических циклах большинства машиностроительных, металлообрабатывающих, приборостроительных, ремонтных и других предприятий. В СССР насчитывалось около 5 тыс. специализированных гальванических цехов, ежегодно выдававших следующие количества покрытий, млн м²: 287 — цинковых, 92 — никелевых, 47 — медных, 33 — хромовых, 30 — кадмированных, 13 — луженых (оловянных).

В гальванических цехах и участках образуется значительное количество отходов (отработанные электролиты, промывные воды и другие растворы). Содержащиеся в них ионы покрывающих металлов являются существенными загрязнителями окружающей среды. Применительно к человеку они, помимо общетоксического, оказывают мутагенное и тератогенное воздействие. Для его снижения сбросы гальванических цехов необходимо подвергать очистке с регенерацией растворов. Тем не менее ежегодно с очищенными и неочищенными стоками в водный бассейн страны поступает значительное количество металлов. Их общая масса, по различным данным, составляет 35 тыс. т, в том числе 1-2 цинка; 0,7 никеля; до 0,8 меди; 0,15 хрома; 0,12-0,2 кадмия; 0,08 свинца и 0,03 тыс. т олова.

Для предотвращения отрицательного влияния сточных вод гальванических участков широко применяют реагентные методы, в том числе нейтрализацию известковым молоком, используемым и для обработки стоков травильных производств (разд. 4.2). Металлы осаждаются из раствора в виде гидроксидов, обезвреживаются фильтрацией и в качестве шлама вывозятся на захоронение. При обычном соотношении металла и гидроксида кальция в шламах менее чем 1:100 утилизация этих материалов нерентабельна.

Вместе с тем в странах бывшего СССР ежегодно образовывалось ~5-6 млн т отфильтрованных шламов (порядка 1 млн т в пересчете на сухое вещество). Под их складирование отведено около 30 тыс. га. Общий объем их размещения достиг 10 млн т. В согласии с уже прекращенной целевой программой России «Отходы», гальванические шламы классифицированы по 1-му классу токсичности (чрезвычайно опасные) и выделены в отдельную группу по принципу обязательной утилизации и безопасного захоронения.

В последнее время для регенерации цветных металлов из отходов гальванического производства используется ряд физико-химических методов (ионный обмен, обратный осмос, гиперфильтрация, электрокоагуляция и др.) или их комбинации. Однако с учетом и этого обстоятельства в 80-х гг. 20 в. утилизировалось, по некоторым данным,

лишь 0,01-0,15% массы гальванических осадков (ГО) производственных сточных вод (Вурдова...).

Рассмотрим основные направления утилизации гальванических осадков, апробированные в масштабах больших, чем лабораторные.

4.3.2. Направления утилизации

4.3.2.1. Цементы и безобжиговые строительные материалы

Цветные и черные металлы, будучи заметными компонентами гальваншламов, находятся в них все же в подчиненных количествах. В значительной степени шламы представлены оксидами кальция и кремния и поэтому могут быть интересны для производства вяжущих веществ (строительных материалов). Этому способствует высокая дисперсность осадков, исключая необходимость их дробления и измельчения. Использование шламов в качестве составных частей вяжущих и безобжиговых строительных материалов является в настоящее время сложившимся вектором предложений по их утилизации.

Вопросом первостепенной важности при использовании гальванического шлама в цементах, бетонах и других безобжиговых изделиях является его влияние на окружающую среду, экологическая опасность материалов.

В целом нельзя отрицать, что отверждение шламов в составе вяжущих и бетонов позволяет снизить величину этой опасности. Так, вымываемость тяжелых металлов из шламов, отвержденных портландцементом в соотношении 10:1, снижается в среднем в 1000 раз и составляет сотые или тысячные доли мг/л. Однако торможение перехода цветных металлов из отвержденных ГО не предотвращает значительного их выщелачивания при достаточных температуре и продолжительности процесса. Это подтверждают результаты кипячения измельченных образцов ШЦВ, содержащих 15% ГО от массы шлака. За 50 ч кипячения в дистиллированной воде со сменой ее после каждых 10 ч кипячения в раствор переходит, %: 45 суммы свинца и мышьяка, 16 никеля, по 10 хрома и стронция, 38 олова. (Скурчинская...)

Экологическая экспертиза образцов железобетона с добавкой 5% шлама показала, что после экспозиции в течение 30-60 сут. наступает 100-процентная гибель дафний в воде; в присутствии бетона, полученного по базовой технологии, гибель дафний не наблюдается (Утилизация...).

Нижегородским областным центром санитарно-эпидемиологического надзора на основании рекомендаций по применению шламов в цементных смесях, разработанных НАСИ (Н. Новгород), выдано разреше-

ние на применение гальванического шлама следующего состава, %, не выше: железо — 5; алюминий, хром (III), медь, никель, цинк — по 1; свинец, ртуть, бериллий — по 0,1; марганец — 0,01; кадмий — 0,5 (в количестве не более 3% по отношению к цементу в бетонах различного назначения).

Известна работа по сравнительной экологической оценке, с применением биотестирования, последствий использования шламов сточных вод гальванических производств в качестве добавки при получении строительных материалов. В ней использованы осадки образующихся при реагентной обработке известковым молоком сточных вод гальванических цехов двух предприятий г. Иркутска. Осадки вводили в качестве присадок в сырьевые смеси производства бетона, асфальта, керамических горшков и плиток. Смеси готовили согласно технологиям, принятым на Лисихинском кирпичном и Ангарском керамическом заводах. Из полученных смесей по технологиям предприятий формовали образцы изделий и испытывали по стандартным методикам на механическую прочность, водопоглощение, а также методом биотестирования выполнили эколого-токсикологическую экспертизу.

Экологическими испытаниями установлено, что добавки шламов в кладочные растворы (от 1 до 15%) не ухудшают качество строительного материала. Однако после выдерживания в воде шлама (от 1 до 5%) или образца кладочного раствора отмечается высокая токсичность воды. Вымывание металлов и острая токсичность наблюдаются после 5-10-суточной экспозиции. Шламы сточных вод, предварительно термически обработанные (прокаливание в течение 2 ч при 800°C), в тех же условиях оказались нетоксичными. Возрастание токсичности не отмечено в течение 60-суточной экспозиции.

Исходя из результатов биотестирования, можно заключить, что утилизация шламов в строительные материалы, в частности в кладочные растворы, несмотря на положительные результаты технологических испытаний, экологически нецелесообразна, так как происходит выщелачивание металлов.

Анализируя приведенные способы с точки зрения экологических последствий, следует отдавать предпочтение тем, где обязательным элементом является термическая обработка.

Шламы гальванических производств рекомендуются к использованию в ландшафтном строительстве. В этом качестве их предлагается смешивать с летучей золой котельных установок ТЭЦ или мусоросжигательных заводов, образуя самотвердеющую композицию. Таким же образом можно готовить гальванические шламы к захоронению.

Однако во всех этих случаях существует угроза загрязнения окружающей территории и подземных вод. Экспериментальные работы по-

следних лет показали, что полигоны являются источниками поступления в окружающую среду цветных металлов, биогаза и аммиака в радиусе 600 м. В этой зоне отмечается интенсивное загрязнение подземных вод, почвы, растительности и атмосферного воздуха химическими веществами в концентрациях, превышающих ПДК и фоновые значения. В частности, обнаружены повышенные содержания алюминия, хрома, бария, титана, олова. Практически все подземные воды токсичны в той или иной степени, а поверхностные воды высокотоксичны (Иванов; Грибанова...).

Достаточно перспективным представляется использование ГО и ТО в асфальтобетонных дорожных смесях.

Неоднократные результаты испытаний смесей (состав, %: щебенка — 25; ГО — 5-10; песок — 55-80; битум — 6-9), проведенных в реальных условиях, показали, что концентрации ионов тяжелых металлов в грунте на придорожных участках незначительно превышают их в сравнении с удаленными от дороги, не приводят к изменению химсостава дренажных вод; токсичность воды не выявлена ни по одному из биотестов. Сравнение опытного и контрольного участков длиной 500 м автомобильных дорог с неинтенсивным движением по содержанию в воздухе оксидов углерода, серы и азота, формальдегида, пыли, свинца, оксида цинка не выявило различий (Санитарно-...).

Токсиколого-гигиеническая оценка предназначенных для использования в асфальтобетоне активированных минеральных порошков (АМП) из осадков сточных вод металлургических предприятий показала, что в максимально возможных дозах (10 г/кг) эти добавки не вызывают гибели белых крыс и мышей, не обладают кожно-раздражающим и общерезорбтивным, кумулятивным и аллергическим действиями (Соколов...).

В модельных условиях, близких по температуре к производственным (120-140°C), ингаляционная затравка продуктами деструкции АМП не индуцировала гибели и патологических изменений в организме экспериментальных животных. АМП классифицирован как продукт 4 кл. опасности (по ГОСТ 12.1.0057-76).

Шламы гальванических производств имеют и другое, помимо цемента, бетона и асфальтобетона, применение в строительстве: для получения отвержденных блоков.

Отвержденный цементом шлам, выпускаемый в виде блоков различной конфигурации, находит применение там, где не требуются ответственные конструкции. Это направление нашло широкое применение в Великобритании, Японии, США и других странах. Одним из основных связующих веществ является портландцемент или другие виды цемента, в зависимости от химического состава шлама. Обязательным

условием отверждения является отсутствие органических веществ в шламе, т.е. он должен быть прокаленным.

Один из подобных способов в 1997 г. внедрен на Каневском заводе газовой аппаратуры. Шлам крупностью -100 мкм содержал, %: 0,1 Cu; 9,5-10,5 Zn; 0,25-0,37 Cr; 12,4-13,2 Fe; 7,5-8,5 Ni; 0,17-0,31 Cd; по 4,7-5,6 других соединений. Состав твердеющей смеси, мас. частей: гальванический шлам — 100, портландцемент — 170, хелатообразующие комплексы — 2; водоцементное отношение — 0,55. После 5-10 мин перемешивания смесь загружают в емкости для твердения, в которых находятся не менее 27 сут. при температуре не ниже 4°C. Полученный продукт, по заключению Госсанэпидемнадзора РФ и других природоохранных служб, в санитарно-токсикологическом и экологическом отношении безвреден, не оказывает отрицательного влияния на биотипы различного периодического уровня, почвы, грунты и природные воды, относится к 4-му классу опасности (ГОСТ 12.1.0057-76) и поэтому допускается к складированию или захоронению на городских (поселковых) полигонах (свалках) ТБО без каких-либо ограничений. Эффект от разработанной технологии в 1997 г. за счет снижения платы за загрязнение окружающей среды составил 5,5 млрд неденоминированных рублей (Шеметов).

4.3.2.2. Обожженные строительные материалы

Использование гальванических осадков в обожженных строительных материалах является более перспективным в сравнении с необожженными с экологической точки зрения. Известен ряд работ, охватывающих несколько возможных вариантов утилизации осадков в этом направлении: производство кирпича и других стеновых керамических изделий, черепицы, керамзита, пигментов, красителей строительных материалов и т.д.

Исследованиями Штутгартского университета впервые показана принципиальная возможность применения отходов гальваностокков в производстве глиняного кирпича. Установлено, что они снижают пластичность глин и могут служить отощущим материалом. Усадка в образцах снижается при увеличении добавки, механическая прочность образцов с введением до 10% гидроксидов повышается. В обожженных образцах замечено увеличение стеклофазы, что является предпосылкой роста морозостойкости изделий.

В отечественной практике используют шламы гальваностокков в количестве 3-10% в керамической массе при производстве красного глиняного кирпича. Эта добавка не влияет на технологические и эксплуатационные свойства керамических изделий.

Производство черепицы с использованием шламов налажено на Палемонасском керамическом заводе (Литва). Для этого оборудован участок приема отходов. Их загружают в контейнеры вместимостью 2000 кг и централизованно доставляют на завод. За год принимается 1200 т гальванических шламов. Установлено, что оптимальное количество их в сырьевой смеси составляет 2% (по сухой массе). Реологические свойства формовочной смеси с добавкой улучшаются, время сушки черепицы сокращается на 2-3 ч, обжиг можно вести при температуре на 50-70°C ниже обычной. Ее присутствие расширяет цветовую гамму керамического черепка — темно-красный цвет обожженной черепицы без налетов (*Пальгунов...*; *Стряпков...*).

Надежность захоронения тяжелых металлов в керамику оценивалась по химическому анализу вытяжек из керамического материала водой, а также растворами уксусной и серной кислот ($\text{pH}=5,5$). В вытяжках концентрации ионов кадмия, никеля, меди, цинка, хрома трехвалентного (шестивалентный не обнаружен) были ниже предельно допустимых (*Пальгунов...*).

Эти и другие исследования показали, что при вводе в керамическую массу тяжелых металлов происходит не только их надежное обезвреживание и захоронение, но улучшаются и некоторые свойства черепицы. Осадки, содержащие тяжелые металлы, обладают отощающими свойствами, что уменьшает пластичность формируемой смеси и позволяет вести ее сушку более интенсивно. Пористость и водопоглощение обожженных изделий незначительно увеличиваются, а механическая прочность на 5-10% выше контрольной. Уменьшается брак черепицы по внешнему виду.

Керамзит, изготовленный с 20-40% осадка сточных вод гальванических производств, может применяться в качестве теплоизолирующего и конструкционного материала.

Опытно-промышленный выпуск керамзитового гравия показал, что, как и при получении черепицы, гальванические осадки с влажностью 60-80% обладают отощающими свойствами. Их введение уменьшает пластичность и чувствительность сырьевой смеси к сушке, плотность гранул, повышает коэффициент и расширяет интервал вспучивания.

Гальванические шламы могут быть применены и в производстве красителей-пигментов для традиционных строительных материалов, получения грунтовок. Эти продукты имеют гигиенические сертификаты, грунтовка отвечает требованиям ГОСТ 25129-82. Продукция пользуется большим спросом (*Вурдова...*).

В последнее время предложен способ переработки гальваношламов в пигменты различных цветов, основанный на использовании процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для его реа-

лизации создано опытно-промышленное производство по переработке 700-1000 т/год металлосодержащих отходов с выпуском до 200 т неорганических пигментов (Технология..., Милехин...).

При выпуске стекломозаики, стекломрамора, стеклоблоков в качестве красителя могут использоваться хромсодержащие отходы, в том числе и гальванические, которые включают в свой состав соли и гидроксиды. При этом получены прозрачные опаловые или глушенные ударопрочные стекла, термо- и морозостойкие.

В Италии при изготовлении стекла с применением хромсодержащих отходов шламы прокаливают при 800°C, очищают и добавляют в качестве компонентов зеленого бутылочного стекла. Гальванические шламы могут быть утилизированы при выпуске декоративно-облицовочного материала — стеклохромазита.

Практическое использование шламов гальваносток в качестве красителей стекол сдерживается неоднородностью их состава, однако для декоративных целей они уже теперь находят применение.

4.3.2.3. Сплавленные и окомкованные продукты

Получение сплавленных и окомкованных материалов из ГО — относительно новое направление их утилизации. В ряде случаев произведенные продукты могут быть применены в строительных целях, для последующей переработки или безопасно захоронены.

Полностью исключая загрязнение окружающей среды является метод обжига гальваношлама в присутствии силикатов. При температуре выше 1100°C более 96% шестивалентного хрома превращается в трехвалентный. Сплавление гальваношламов с силикатами в соотношении 1:1 при 800-1000°C позволяет получать труднорастворимые соединения тяжелых металлов. Такой сплав можно использовать без дальнейшей обработки для различных народнохозяйственных нужд: инженерной подготовки территории, облицовки зданий и т.д. Этот метод открывает возможность извлечения из сплава тяжелых металлов.

Некоторые технологии предусматривают доведение шихты до полного расплавления при 1250-1350°C. Полученный материал может быть направлен на укладку верхнего и нижнего слоев земляного полотна (Иоси). Однако такая утилизация характеризуется высокими энергетическими затратами. Так, при переработке плавлением шламов водоочистных сооружений на установке мощностью 40 т/сут. обезвоженного осадка расход топлива составляет 75 л/т, электроэнергии — 150 кВт·ч (Производство...).

Гораздо менее энергоемки методы получения безобжиговых окатышей, показавшие хорошие результаты и при обработке осадков прокат-

ных цехов (разд. 4.1). Большое преимущество данного направления, разработанного автором, состоит в том, что в ряде случаев окатыши могут быть утилизированы при плавке на чугуна в вагранках, в агрегатах цветной металлургии (отражательные или шахтные печи), как компонент сырьевой смеси при производстве портландцемента и т.д.

Возможно также хранение окислованных осадков в отвалах промышленных отходов, поскольку скорость выщелачивания из них тяжелых металлов сокращается до тысячи раз. Сходные результаты по резкому уменьшению выщелачиваемости хрома и ртути из иммобилизованных промышленных осадков приведены в работе S.A.Wasay и H.A.Das.

4.3.2.4. Металлургическая переработка и другие способы

Несмотря на широкие возможности использования гальваношламов в различных отраслях народного хозяйства, наиболее целесообразными методами утилизации, на первый взгляд, представляются те, которые позволили бы извлекать ценные металлы.

В соответствии с ГОСТ 1639-78, предприятия цветной металлургии могут принимать для переработки гальванические шламы. Последние должны иметь влажность не выше 10%, массу отдельных кусков не более 1 кг.

Однако прием гальванических шламов на эти предприятия в широких масштабах пока ограничен из-за технологических и организационных трудностей. Развитие исследований ведется в области как гидрометаллургических, так и пирометаллургических методов переработки гальванических осадков.

В принципе очевидно, что цветная металлургия имеет целый арсенал приемов и технологий, позволяющих отделить и выделить любой элемент. Проблема заключается лишь в их экономической целесообразности.

Исследования по гидрометаллургическим технологиям показали, что с их помощью невозможно переработать шламы с переменным качественным и количественным составом, они являются дорогостоящими, требуют высокого расхода реагентов (Утилизация...). По нашему мнению, в обозримом будущем относительно небольшой объем переработки ГО применительно к единичной установке не позволяет рассчитывать на появление экономически обоснованных способов гидрометаллургического извлечения из них цветных металлов.

Значительное число исследований посвящено разработке процессов плавки гальваношламов, преимущественно в электропечах. Некоторые из них доведены до опытно-промышленных и промышленных стадий реализации. Как правило, предлагаемые технологии предусматривают: 1) подготовку шламов (введение флюсов, усреднение шихты, окомко-

вание и т.п.); 2) плавление шихты с выделением в донную фазу металлического продукта (сплава), включающего железо и цветные металлы (его состав определяется исходным сырьем); 3) перевод в газовую фазу легко возгоняемых элементов (Zn, Cd, Pb), их улавливание с последующим извлечением в целевой продукт; 4) использование шлаков в стандартных технологиях их утилизации.

Техническая возможность этого направления, как и гидрометаллургия, не оспорима, однако и в данном случае экономически нецелесообразна. В частности, расчеты по результатам промышленных испытаний показали, что затраты на переработку гальванических шламов превышают стоимость полученных продуктов в несколько раз (Баранов...).

Более перспективна попутная их пирометаллургическая переработка в рамках предложенной автором (1992 г.) концепции утилизации промышленных отходов. В соответствии с нею, наиболее рациональное направление обезвреживания гальванических шламов — их использование в крупнотоннажных промышленных технологиях, например цветной металлургии (плавка на штейн) или обжига порландцементного клинкера на цементных заводах. В этих производствах перерабатываемой шихты составляет миллионы тонн ежегодно и содержание в ней гальваношламов не превысит долей процента. Находящиеся в шихте компоненты, прежде всего цветные металлы, перейдут в целевые продукты плавки (штейны), возгоны и т.п. или в клинкер, где их содержание (максимум, сотые доли процента) не изменяет его свойств. Как минимум, и в том и в другом случае все вредные компоненты гальванических осадков будут остеклованы и обезврежены.

Решающие преимущества изложенной концепции утилизации: применимость к шламам любого химического состава, исключение капитальных затрат на создание самостоятельного передела, низкие эксплуатационные расходы. В настоящее время концепция переработки отходов производства, в том числе гальваношламов, в крупных промышленных технологиях осваивается применительно к промышленным отходам г. Екатеринбурга и Свердловской области (Невьянский цементный и Среднеуральский медеплавильный заводы), Пермского края. Применительно к Пермскому краю отмечается, в частности, что в течение последних трех лет гальваношламы с достаточными концентрациями никеля и меди вывозятся для использования в качестве сырья в никелевой и медеплавильной промышленности Свердловской области. Гальваношламы, не являющиеся сырьем для цветной металлургии, уже в течение двух лет используются в качестве добавки к сырьевой смеси в цементной промышленности Пермского края (Сороматина...).

Из других возможных областей утилизации осадков следует отметить использование гальваношламов для изготовления ионообменных

материалов. Шламы гранулируют с добавлением в качестве вяжущих линейных полимеров. Изучение ионообменных характеристик материала показало, что он пригоден для селективного извлечения тяжелых цветных металлов, мышьяка, теллура и некоторых трансурановых элементов из сточных вод (Использование... 1993 г.).

Шлам, обогащенный железом, применяется для изготовления высокоценных сложных ферритов. Они имеют спрос в электротехнической промышленности, радиотехнике, химической промышленности в качестве катализаторов, как антикоррозионные пигменты, наполнители для полимерных материалов и т.д. (*Пальгунов...*; *Петрухно...*).

4.4. Металлолом

Металлы, несмотря на расширение использования новых материалов (полимеров, керамики и т.п.), остаются основой конструкций машин, оборудования, в значительной степени — зданий и сооружений. По истечении срока службы этих и других изделий металл утилизируют в качестве вторичного металлургического сырья. В металлолом переходит до 70% черных металлов. Его мировое потребление достигло 400 млн т/год. Наибольшие объемы металлофонда накопили США (3,5 млрд т), Россия и Япония (по 1,5 млрд т).

4.4.1. Образование, классификация, требования

Применение вторичных металлов обеспечивает большую экономию общественного труда. Так, использование 1 т подготовленных отходов черных металлов позволяет экономить около 1,8 т руды, агломерата и окатышей, 0,5 т кокса, 45 кг флюсов, 1000 м³ газа, до 74% энергии на выплавку стали.

Основное количество вторичного сырья черных металлов образуется при их производстве (30-35%). Сюда относятся ковшовые остатки металлов, их сплески, обрезь слитков с усадочными раковинами, прибыли и литники литейного производства и т.п. Другими существенными источниками вторичных металлов (металлолома, или лома) служат амортизация оборудования (46-52%), металлообработка (20%), а также металл, извлеченный из шлаковых отходов (2%). Некоторые виды металлоотходов весьма громоздки (суда, предметы военной техники, металлургическое и химическое оборудование, железнодорожные вагоны, сельскохозяйственная техника, грузовые машины и т.д.), другие, напротив, малы и легковесны (консервные банки и баллончики, тара и т.п.).

Количество образующихся в промышленности отходов черных металлов зависит от ее отрасли. Самый высокий коэффициент использования металлов (КИМ) — в строительстве, где отходы возникают в основном при раскросе металла. В отдельных производствах (авиастроение и др.) в отходы переходит до 70-80% металла. Средний КИМ в российской экономике составляет 0,7.

Классификация отходов черных металлов в нашей стране производится в согласии с требованиями ГОСТ 278-86. В соответствии с ней отходы, в зависимости от содержания углерода, подразделяются на стальной лом и отходы стали ($C < 2\%$), а также чугунный лом и отходы чугуна ($C > 2\%$).

Внутри этих классов отходы классифицируют на углеродистые и легированные, т.е. содержащие соответствующие добавки (хром, никель, ванадий, титан и др.), придающие металлу специальные свойства (износостойкость, коррозионную устойчивость, вязкость, высокую прочность и т.п.).

Стандартом регламентируются товарный вид отходов (брикеты, пакеты, шихтовые слитки, стружка, лом и т.д.), максимально допустимые габариты и масса кусков, содержание посторонних безвредных примесей, для разных типов металлолома различное, но не более 5%.

К качеству отходов предъявляются требования, обуславливаемые способом последующего переплава металла.

Основным методом переработки лома является сталеплавильное производство (конвертерное и электроплавка). Исходя из этого, металлолом должен иметь насыпную плотность не менее $1300-1500 \text{ кг/м}^3$ для конвертеров и 2500 кг/м^3 и более — для дуговых электропечей.

Размеры загружаемых в конвертер материалов не могут превышать 250-350 мм для кусков и $1050 \times 750 \times 2000$ мм — для пакетов, а их масса должна быть не менее 40 кг. Не допускается также переработка стружки из-за ее высокого угара. В электропечах можно переплавлять металлолом в виде пакетов с размерами не более $500 \times 500 \times 600$ мм.

Производительность сталеплавильных печей существенно зависит от химической однородности лома и тем выше, чем ближе его состав к выплавляемым маркам сталей.

Низкокачественный лом используется только в доменном переделе.

4.4.2. Основные схемы и оборудование для утилизации

При всем многообразии лома черных металлов можно выделить несколько общих стадий их подготовки к последующей утилизации

(плавке): пакетирование и брикетирование, механическую резку, дробление стружки, переплав, криогенное, копровое или взрывное дробление, термическое измельчение и др.

Пакетирование применяют для переработки листовой обрезки, выштамповки, проволоки, металлоконструкций, бытового лома и т.п. Процесс осуществляют на пакетировочных прессах. Прессование ведут одновременно в трех плоскостях, получая прочные компактные пакеты. Операция позволяет снизить потери металла на угар при последующей плавке металлолома. Отечественная промышленность выпускает гидравлические прессы мощностью до 31,5 МН при их массе свыше 600 т.

Для уплотнения крупногабаритного металлолома широко применяют гидравлические пресс-ножницы, которые могут работать как в режиме прессования, так и резания. Размеры загрузочной камеры, мм: длина — 6000, ширина — 3650, высота — 1800. При пакетировании лом подается в загрузочную камеру, где формируется по ширине. Затем металлолом прессуется по вертикали. При необходимости работы в режиме резания он осуществляется поперечной стенкой камеры, являющейся ножевой балкой. Размеры готового пакета значительно меньше, чем загрузочной камеры и, применительно к отмеченным выше ее габаритам, составляют 1000×500×500 мм.

Для окускования металлической стружки применяют *брикетирование*. Оно осуществляется на прессах при обычных температурах металлолома (холодное брикетирование) или после его нагрева (горячее брикетирование). Для получения качественных брикетов стружку перед прессованием необходимо очистить от посторонних примесей и кусков металла, а также удалить из нее масла и синтетические охлаждающие жидкости. Стружку высоколегированных сталей нужно отжечь для снижения прочности.

Технология холодного брикетирования в основном однотипна и включает грохочение стружки, ее загрузку в приемную камеру пресса, подпрессовку и собственно брикетирование. При использовании отечественного оборудования максимальная масса брикетов достигает 31 кг при их диаметре 230 и высоте 150 мм. За рубежом, например в США, масса брикетов превышает 320 кг при их сечении 0,5×0,5 м. Производительность пресса достигает 30 брикетов в 1 ч, или около 1000 т в неделю (Комплексное..., 1988).

Горячее брикетирование разработано и используется за рубежом с конца 40-х гг. 20 в. Его технологическая схема может быть представлена следующим образом. Стружка сортируется на грохоте для удаления крупных кусков. Подрешетный продукт (отсортированная стружка) поступает во вращающуюся печь ($d \times l = 3,5 \times 27,4$ м) для удаления остатков масла, воды и нагрева металла до 650-700°C. Отходящие газы

печи проходят систему очистки и выбрасываются в атмосферу. Горячая стружка поступает на прессование, готовые брикеты отправляют на склад или потребителю. Брикеты массой более 1 кг отличаются практически отсутствием внешних вредных примесей, имеют 80-90% плотности стали или чугуна. Удаление масел и влаги при нагревании повышает содержание железа на 7-8%, а высокая плотность брикетов уменьшает их окисляемость при хранении и перевозках.

В целом следует отметить, что прессовое оборудование для брикетирования и пакетирования весьма крупногабаритно и обладает большой мощностью. Так, длина и ширина пресса может достигать 19 м при высоте до 8 м при мощности электродвигателя до 750 кВт.

Резка металлолома осуществляется различного вида ножницами: гильотинными, гидравлическими, аллигаторными (рычажными). Они развивают усилия резания до 19 МН, имеют длину ножей до 4100 мм, установленную мощность электродвигателей вплоть до 1000 кВт при общих габаритах ножиц по длине 35000 мм, ширине — 12000 и высоте — 13000 мм.

Дробление вьюнообразной стальной стружки выполняется на стружкодробильном агрегате, основу которого составляет молотковая дробилка. Для дезинтеграции нестружечных отходов металлообработки применяют и другие типы дробилок (роторные, щековые, конусные, валковые и др.), а также мельницы.

Переплав используют при подготовке к утилизации стружки из легированной высокопрочной стали. Его реализуют в дуговых печах небольшой (1,5-5,0 т) емкости, получая слитки усредненного состава.

Криогенное дробление целесообразно применять к изделиям-отходам, в состав которых входят детали из различных материалов: полимеров, металлов, стекла и т.п. Эти материалы по-разному реагируют на охлаждение и последующее нагружение.

Так, стали и полимеры при понижении температуры в условиях ударного нагружения проявляют склонность к хрупкому разрушению, а алюминий, медь, свинец сохраняют пластичность и вязкость. Поэтому при измельчении комбинированных материалов в условиях глубокого охлаждения стали полимеры дробятся, а цветные металлы — нет. После дробления смесь разделяется с помощью классификации или сепарации. Таким способом можно перерабатывать смешанный лом черных и цветных металлов, а также лом кабельных изделий.

Для охлаждения отходов используют турбохолодильные машины, которые обеспечивают температуру рабочей среды (воздуха) от -100 до -120°С. Для более низкого охлаждения применяют жидкий азот.

Копровое дробление предпочтительно для дезинтеграции крупногабаритного, массивного стального и чугунного лома или скрапа. Оно

осуществляется на эстакадных (передвижных) и башенных (передвижных или стационарных) копрах, энергия удара которых на мощных установках превышает 10^6 Дж. Принцип их действия может быть пояснен на примере эстакадного копра.

Эстакадные копровые установки имеют загрузочную эстакаду, по которой перемещается мостовой кран, бойное место (шабот) и второй ярус с перемещающимся по нему бойным краном. Мостовой кран предназначен для подачи лома и удаления готовой продукции с бойного места. Бойный кран производит подъем и сбрасывание копровой бабы. Установка имеет обшивку, ограничивающую разлет осколков, образующихся при дроблении. В зависимости от вида измельчаемого лома, загрузка бойного места производится поштучно, например крупными изложницами, или порциями (тонкостенное литье). Копровые бабы изготавливают из рядовой или копровой стали, подвергнутой термической закалке и рассчитанной на измельчение 6000-7000 т металлолома (рис. 4.3).

Возможные параметры копров большой мощности укажем на примере передвижных башенных установок: масса копровой бабы 5-15 т; максимальная высота ее падения 18-35 м, площадь шабота 8 м^2 ; радиус защитной зоны 100-200 м; длина и пролет подкрановых путей соответственно до 90 и 25-30 м; грузоподъемность бойного и погрузочного крана до $5 \cdot 10^5$ Н; толщина разбиваемого металлолома 200-600 мм, производительность 2-8 т/ч.

Взрывное дробление применяют для первичного разрушения особо крупногабаритных высокопрочных конструкций мостов, зданий, сооружений, массивного оборудования и т.п. Для последующей дезинтеграции кусков используют другие машины (копры, дробилки и т.п.).

Фрагментирование взрывом осуществляют в специально сконструированных ямах, сухих и наполненных водой (гидровзрыв). В последнем случае увеличивается выход габаритных кусков, уменьшается расход взрывчатки, снижается сейсмичность процесса, устраняется опасный разлет осколков отходов. Глубина ямы составляет 4-5 м, длина достигает 9, а ширина — 6 м, что позволяет измельчать в ней изделия массой 50 т и более. Сверху яма закрывается составной крышкой из нескольких секций общей массой до 550 т. Обслуживается она мостовым краном грузоподъемностью до 100 т. Ее назначение — гасить ударную волну и выдерживать удары разлетающихся продуктов дробления.

Термическое измельчение металлолома основано на локальном расплавлении его кусков при воздействии газового, плазменного, кислородно-дугового пламени. Соответственно различают газовую, плазменную и кислородно-дуговую резку металла толщиной до 500 мм.

Основная масса подготовленного металлолома, как уже отмечалось (разд. 4.4.1), перерабатывается в сталеплавильном производстве, а также в литейных цехах. Средняя доля скрапа в конвертерной шихте составляет около 15%, в электроплавке и вагранках — не менее 90%. Мировое производство стали находится на уровне более 1,1 млрд т/год при соотношении конвертирования и электроплавки 1,5:1. Это позволяет оценить объем переработки металлолома при производстве стали равным 350 млн т/год. Реализация процессов ведется с применением самых современных технологий сталеварения: предварительный прогрев лома, в том числе отходящими печными газами, кислородное дожигание СО в полости конвертера, инжекция порошкообразного угля через фурмы и др.

В некоторых странах получили распространение плазменные печи для плавки лома (Австрия, ФРГ, Швеция), причем отмечается, что при их использовании снижается себестоимость процесса (Комплексное..., 1988).

Особенно перспективным полагают использование металлолома на электросталеплавильных мини-заводах. Об этом свидетельствует опыт США.

Как известно, 64% всех ее стальных отходов возвращаются в переплавку, в том числе немногим менее половины — в дуговых электропечах. При этом удельный расход электроэнергии составляет толь-

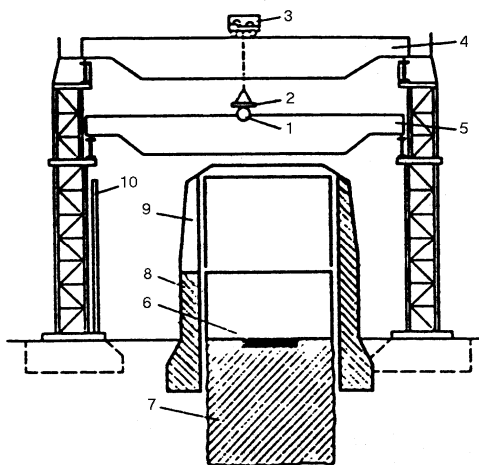


Рис. 4.3. Эстакадный копер:

1 — копровая баба; 2 — грузоподъемный электромагнит; 3 — крановая тележка; 4 — бойный мостовой кран; 5 — мостовой кран для подачи и уборки лома; 6 — шабот; 7 — фундамент; 8 — железобетонная защитная стенка; 9 — загрузочное окно; 10 — стальная защитная стенка

ко 17% его величины в целом по сталелитейной промышленности. Использование металлолома ведет также к резкому сокращению загрязнения воздушного бассейна, кг т/стали:

загрязнитель	пыль	SO ₂	NO _x	CO
комбинаты	18,04	2,27	0,18	19,9
мини-заводы	0,14	0,32	0,05	1,8

В целом рецикл 1 т металлолома обеспечивает доход в 40-80 дол. США на каждого жителя страны (Девитайкин...).

В последние годы усиливается внимание к использованию мелкогабаритного лома и отходов промышленности. Наблюдается лавинообразное нарастание отработанных электронных приборов, в частности компьютеров, батарей, телевизоров, малых бытовых приборов, телефонов. В европейских странах в 1998 г. количество электронного шрота составило 6 млн т и прогнозируется его удвоение в последующие 10 лет. Однако перерабатывается только 11% шрота. Он содержит благородные металлы (Au, Pt) и высокотоксичные вещества, например ПХБ, ртуть, кадмий. В настоящее время разрабатываются различные технологии регенерации и утилизации электронных отходов, в том числе нагревом до 1200°C (Lawine...; Ципин).

Новая задача в утилизации металлолома — оптимальное использование 90 дизельных и 150 атомных подводных лодок, 600 надводных кораблей и судов обеспечения, 2000 самолетов и вертолетов, 8000 танков и бронемашин, более 90 тыс. т жидкого ракетного топлива, 650 космических аппаратов, 1500 радиорелейных станций и автоматизированных систем управления, ракеты, бомбы, мины, торпеды, стрелковое вооружение, более 44 тыс. вагонов боеприпасов, не пригодных к боевому применению.

Ликвидация вооружений обходится так же дорого, как и его производство. В нашей стране на их утилизацию в 2006-2010 гг. планируется израсходовать 73 млрд руб., в том числе из госбюджета 28,6 млрд и из иностранной помощи более 33 млрд руб. На балансе Минобороны США подлежащее списанию имущество составляет около 33 млрд дол.

Изложенные схема и оборудование предусматривают в основном утилизацию незамасленного металлолома. При наличии в последнем масла оно, как правило, должно быть удалено до процессов плавки.

Современные методы обезмасливания и обезжиривания металлоотходов разнообразны. Они предусматривают обработку материалов щелочными растворами и ультразвуком, продувку их перегретым паром, центрифугирование, использование электрогидравлического эффекта, термические методы и др. Укажем на некоторые способы, нашедшие практическое применение.

Как уже отмечалось, термическое удаление масла происходит в схеме горячего брикетирования отходов, нагреваемых до 650-700°C во

вращающихся печах. В этой технологии масло, испаряясь, удаляется совместно с отходящими газами в систему очистки.

Известно применение конвективной сушки, реализуемой при 300°C и скорости газового потока 8-10 м/с. Через 2-4 мин. пребывания материала в сушиле его остаточная замасленность близка к нулевой.

Отходящие газы дожигаются в камере после сушила при температуре более 900°C. Часть продуктов сжигания разбавляется воздухом до 350-400°C и подается на сушку. Технология в 70-х гг. 20 в. была внедрена на Конотопском заводе поршней и в электросталеплавильном цехе Волгоградского ПО «Вторчермет» (Голуб).

Фирма «Алд Ерленсее» (ФРГ) имеет две термовакуумные установки, в которых за год перерабатывается до 30 т загрязненных маслом отходов, образующихся при механической обработке металла. Пропускание электрического тока через электропроводящий шлак в вакуумной печи при температуре порядка 120°C обеспечивает испарение масла, пары которого отсасываются и затем конденсируются с образованием продукта, пригодного для повторного использования (Wertstoffe...).

Институтом технической химии исследовательского центра Карлсруэ (ФРГ) разработана и реализована в промышленном масштабе технология очистки от масел шлифовальных шламов. Она предусматривает экстракцию масляной фазы жидким CO₂ при температуре 50-130°C и давлении 100-700 бар в замкнутом цикле использования углекислого газа. Выделяемые масла вновь используются в технологическом процессе производства. Очищенный металл с влажностью менее 1% отправляется на переработку (Fröhlich).

Известен также опыт непосредственного переплава замасленной стружки в электропечах предприятий «Втормета». Однако в этом случае на 1 кг масел в стружке выделяется около 170 г их паров, что сопровождается образованием около 1% акролеина и 2% фенола от массы последних. Эти пары, акролеин, фенол и другие источники пылегазовыделений из электрических печей, как правило, поступают непосредственно в цех в виде горящего вертикального факела, продукты которого выбрасываются через цеховой фонарь в атмосферу. Таким образом, технология непосредственного переплава замасленной стружки в электропечах, не оборудованных системами пыле- и газоудаления, не приемлема с экологической точки зрения.

Металлсодержащие материалы производства цветных металлов

5.1. Краткая характеристика номенклатуры цветных металлов и ресурсов вторичного сырья

Большая часть химических элементов представлена металлами. Лишь незначительную долю составляют металлоиды: углерод, кремний, сера, фосфор, газы — всего порядка 17 элементов. Промышленная номенклатура металлов в настоящее время включает до 75 наименований. За малым исключением (железо, хром, марганец) все они относятся к группе так называемых цветных металлов. Последние, в зависимости от физико-химических свойств, масштабов производства и потребления, делят на пять групп:

тяжелые (медь, никель, цинк, свинец, олово);

легкие (алюминий, магний, титан, кальций, натрий, калий);

малые (мышьяк, сурьма, висмут, кобальт, кадмий, молибден, вольфрам, ртуть);

благородные (золото, серебро, платина и другие металлы платиновой группы: палладий, рутений, осмий, родий, иридий);

редкие — до 40 элементов.

Редкие металлы, в свою очередь, составляют пять подгрупп:

легкие редкие (литий, бериллий, рубидий, цезий);

рассеянные (галлий, индий, таллий, германий, рений);

тугоплавкие (цирконий, гафний, ниобий, тантал);

редкоземельные (лантан и лантаноиды);

радиоактивные (радий, полоний, уран, все актиниды, включая трансурановые элементы).

Тяжелые (плотность 7-11 г/см³) и легкие (<4 г/см³) металлы составляют, как правило, основу крупнотоннажных производств с ежегодным объемом продукции в несколько сотен тысяч тонн на одном предприятии. В 1999 г. их выпуск в мире и России достигал, млн т: медь рафинированная — 14,3 (0,65); никель — 1,1 (0,23); цинк в чушках — 8,0 (0,18); свинец рафинированный — 6,0 (0,26); олово рафинированное — 0,3 (0,1); алюминий первичный — 23,3 (3,3).

Малые цветные металлы во многих случаях сопутствуют тяжелым, но масштабы их получения примерно на порядок ниже.

Мировое производство благородных и редких металлов для отдельных элементов составляет обычно от нескольких десятков до нескольких тысяч т/год.

Отметим, что значительная доля благородных и большая часть редких металлов, например золото, серебро, платина, галлий, германий, извлекаются как попутные при получении тяжелых и легких металлов. Вклад сопутствующих элементов в стоимость основной продукции цветной металлургии достигает 25%.

В соответствии с изложенным, доминирующие объемы подлежащих утилизации материалов возникают при производстве тяжелых цветных металлов (кроме олова) и алюминия.

Отметим также, что доля отходов в общих сырьевых ресурсах цветной металлургии значительно больше, чем в черной. Полагают, что в среднем каждая третья тонна цветных металлов производится из лома и отходов (Худяков... 1985). В этой так называемой вторичной металлургии масса отходов в сырье достигает 60%, в том числе свыше 43% цветного лома. В производстве отдельных цветных металлов и сплавов она составляет, %: медь, латунь, бронза — 55, никель — свыше 40%, цинк и свинец — до 80, алюминий — до 75.

Значительное внимание, уделяемое переработке вторичного сырья в цветной металлургии, объясняется тем, что оно заметно богаче по извлекаемым элементам, чем руды и концентраты, практически не содержит пустой породы. Присутствующие в нем химические соединения обычно просты по составу, а ассортимент их уже. Все это обуславливает существенное снижение затрат на получение товарной продукции из вторичного сырья, в частности сокращение удельного расхода энергии в несколько раз в сравнении с производством из природных материалов.

Сбор отдельных металлов и сплавов на их основе достигает от теоретически возможного, %: 40-50 для алюминия, свинца, никеля, свыше 60 для меди, 75 для тугоплавких элементов, 15 для цинка. Вовлечение некоторых изделий во вторичную переработку еще более высоко, составляя, например, 98% для пусковых аккумуляторов, 80-90 — для свинцовых листов и 70-80% для свинцовых труб.

Если при переделе сырья в первичной цветной металлургии металлы теряются в основном со шлаком и неуловленной пылью, то во вторичной металлургии при правильно выбранной технологии доля этих потерь существенно снижается.

В данном разделе рассмотрены практически все технологии переработки отходов в наиболее крупнотоннажных производствах цветной металлургии, включая методы извлечения металлов из богатых шлаков, выступающих в качестве самостоятельных источников сырья.

5.2. Metallургия тяжелых цветных металлов

5.2.1. Производство меди

5.2.1.1. Переработка рудного сырья

Из медных руд и концентратов в настоящее время наряду с целевым металлом извлекается еще около 20 элементов, в том числе цинк, свинец, никель, олово, золото, серебро, платина и платиноиды, молибден, кобальт, кадмий, селен, теллур, германий, рений.

Основным способом получения меди из рудного сырья является пирометаллургический. Он включает обжиг концентратов, плавку огарка на штейн, состоящий преимущественно из сульфидов меди и железа, его конвертирование с получением черновой меди, огневое и электролитическое рафинирование последней.

Все стадии производства черновой меди сопровождаются выходом газов, пылей и относительно бедных шлаков, при огневом и электролитическом рафинировании образуются богатые по меди рафинировочные шлаки, медеэлектролитные шламы и другие некондиционные материалы. Для каждого из этих отходов предложены свои способы переработки.

Наиболее разнообразны газы, особенно по содержанию сернистого ангидрида (табл. 5.1), и пыли производства черновой меди (табл. 5.2). Их состав определяется способом переработки шихты, температурой процесса, скоростью газовых потоков, конструкцией агрегатов, иными факторами.

Пыли в значительной степени, до 10 раз в сравнении с исходным сырьем, обогащены редкими, особенно рассеянными, элементами, сопутствующими большинству медных руд.

Выход пылей в различных процессах, %: обжиг в многоподовых печах — 8-10; обжиг в кипящем слое — до 40; шахтная рудная плавка — 3-4; отражательная плавка огарка на штейн — 2-4; конвертерная плавка на черновую медь — 4-6.

По крупности пыли различных стадий переработки на черновую медь могут быть разделены на грубозернистые и тонкодисперсные. К первым относятся материалы из пылесадительных камер, циклонов, газоходов, ко вторым — улавливаемые при тонкой пылеочистке (рукавные фильтры и электрофильтры) или осаждаемые в удаленных участках газоходной системы.

Табл. 5.1

Характеристика технологических газов на различных стадиях
переработки первичного медьсодержащего сырья

Источник газо- и пылевыведений	На выходе из металлургического агрегата			Средний размер частиц после тонкой очистки, мкм
	температура, °С	запыленность, г/м ³	содержание, %	
Обжиговые печи: многоподовые кипящего слоя	500-600	35-40	6-9 SO ₂	4
	650-800	35-40	0,1-0,3 SO ₃ ; 12-15 SO ₂	4
Шахтные печи	350-500	10-15	4-55 SO ₂	6
Электropечи	400-700	10-15	1,8- 4 SO ₂	—
Печи взвешенной факельной плавки	1300	40	10-14 SO ₂ ; 0,05-0,07 SO ₃	—
Печи кислородной факельной плавки	1300	до 450	≤ 90 SO ₂	—
Отражательные печи	1200-1300	5-12	1-2,5 SO ₂ ; 0,1 SO ₃ ; 7,07 CO ₂	1,5-2
Конвертеры	900-1000	—	6-12 SO ₂	1,0-1,5
Сушилки концентратов и гранул	100-250	—	0,2-0,4 SO ₂ ; 3,1 CO ₂ ; 0,3 CO	3-5

Грубодисперсные пыли обжига, плавки на штейн и черновую медь по составу мало отличаются от исходной шихты данных переделов. В большинстве случаев они могут быть возвращены в качестве оборотных продуктов в тот или иной процесс. Обычно для этого используют два основных способа.

В соответствии с первым, пыль гранулируют или брикетируют, а затем переплавляют в электropечи с получением штейна, отвальных шлаков и возгонов. Штейн перерабатывают в конвертерах, возгоны — гидрометаллургическими способами. По этой схеме из пыли извлекается 73-95% меди, 88,0 и 86,5% цинка и кадмия соответственно.

Таблица 5.2

Состав пылей на различных стадиях переработки
первичного медьсодержащего сырья, %

Пыль	Cu	Zn	Pb	Cd	$\frac{Se}{Te}$ и	In	Tl	Ga
Обжиговые печи	8,0	4,8	2,0	0,04	0,009	0,003	0,0007	—
Грубая шахтных печей	2,5-3,0	6,0-8,0	0,15-0,25	0,01-0,02	0,001-0,036	0,002-0,004	0,0005-0,0018	0,0015
Тонкая шахтных печей	1,5-1,8	18-24	6,0-8,0	0,2-0,3	0,01	0,003-0,005	0,002-0,004	—
Грубая отражательных печей	4,5-5,5	12-15	2,5-3,5	0,08-0,1	0,02-0,04	0,001-0,005	0,01-0,02	—
Тонкая отражательных печей	2,0-2,1	21-25	5-15	0,2-0,3	—	0,008-0,010	0,06-0,07	—
Грубая конвертеров	20-24	3,5-4,0	2,0-3,0	0,04-0,3	0,01-0,06	0,001-0,1	0,001-0,1	0,0015
Тонкая конвертеров	2-3	10-15	10-15	0,25-0,35	0,09	0,003	0,001	0,004

Второй способ предусматривает подачу грубодисперсной пыли в плавильную печь совместно с шихтой либо вдувание ее воздухом или кислородом через форсунки (фурмы) в плавильную зону.

Для тонких пылей обычна следующая принципиальная схема их переработки:

возгонка летучих составляющих пылей при 1250-1300°C в присутствии углеродистого восстановителя (примерно 40% от массы пыли);

извлечение из возгонов всех основных ценных составляющих гидрометаллургическими методами;

плавка остатков от возгонки в медеплавильных печах с извлечением из них меди и благородных металлов.

Для возгонки пригодны различные агрегаты: вращающиеся печи, электропечи, конвертеры. Первые применяют для достаточно тугоплавких пылей, не образующих жидкой фазы при нагревании. Для легкоплавких пылей используют электропечи или конвертеры.

Процесс возгонки пылей в конвертере впервые в мировой практике был освоен Кировградским медеплавильным заводом в начале 40-х гг. 20 в. (метод пироселекции). В соответствии с ним в конвертер заливают некоторое количество штейна и на него загружают пыль. Восстановительные условия для возгонки летучих соединений создают, вдувая через фурмы конвертера угле-воздушную смесь. Упрощенный вариант

технологии, если отсутствуют специальные установки для приготовления и вдувания угле-воздушной смеси, предусматривает применение кокса в качестве восстановителя. Его загружают в конвертер послойно с пылью. Выход возгонов колеблется в пределах 17-25%. В них переходит, %: по 96-99 свинца, цинка, кадмия, 92-94 таллия, 70-80 индия, 70-90 селена и теллура. Возгоны содержат, %: 35-40 Zn, 15-25 Pb, 1,5 Cd. Кроме того, в них находится, г/т: 110 In, 150 Tl, по 1000-1200 Se и Te.

Остаток пироселекции представляет собой массу, содержащую до 70-80% Cu. Ее переливают в другой конвертер для продувки на черновую медь.

Для материалов столь сложного и переменного состава, какими являются возгоны, не может быть предложен какой-либо универсальный способ их переработки. Последняя предусматривает разнообразные технологические схемы. Обычно имеется в виду гидрометаллургическое направление утилизации возгонов:

извлечение полезных составляющих селективными осадителями, позволяющими выделить необходимый элемент независимо от присутствия других;

дробное (стадиальное) осаждение соединений;

ионный обмен между осадком и раствором в режиме противотока;

извлечение ценных компонентов ионитовыми смолами;

жидкостная экстракция.

При использовании гидрометаллургических процессов в раствор поступает 95-97% Zn, 84 — Cd, 87 — Cu и 90% Re, которые далее разделяют вышеотмеченными способами. Из осадка после выщелачивания извлекают флотацией до 60% содержащегося в пыли свинца. Полученный продукт отправляют на свинцовоплавильные заводы.

Шлаки плавки на штейн и конвертирования обезмеживают. В частности, на крупнейшем в мире заводе «Чиквикамата» (Чили) медь из шлаков извлекают и пиро-, и гидрометаллургическими способами: обеднительной плавкой, флотацией, кислотным выщелачиванием.

На обеднительную плавку поступают конвертерные шлаки с 6-10% Cu и 16-24% Fe₃O₄. Из них получают штейн с 65-75% Cu и шлак, содержащий, %: 0,8-1,8 Cu, 47 Fe₃O₄, 28-32 SiO₂. Извлечение меди в штейн составляет 80-90%.

Однако шлак обеднительной плавки не является отвальным и совместно со шлаком плавки во взвешенном состоянии (1,8-2,5% Cu, 10-14% Fe₃O₄) направляется на медленное охлаждение (8-16 ч в зависимости от принятой технологии), дробление, измельчение и затем флотацию. Получаемые концентраты содержат 28-35% Cu при степени ее извлечения 70-80%.

Кислотное выщелачивание применяют на ОПУ, удаляя ~50% Cu из шлаков с ее содержанием 1,5-10%.

Использование всех методов обеднения шлаков позволило увеличить общее извлечение меди на заводе «Чиквикамата» до 98,3% (Acuna; Slag...).

Шлаки огневого рафинирования черновой меди при выходе 2-3% содержат до 50% Cu. Их, а также обмедненный кирпич, образующийся при эксплуатации анодных рафинировочных печей, отправляют на медеплавильные предприятия, где перерабатывают в конвертерах.

Несколько иной является практика использования рафинировочных шлаков Московского медеэлектролитного завода. Их плавят в шахтной печи в составе шихт, содержащих шлаковый (15-20% Cu) и латунный лом, агломерат, флюсы (все по 15-25%) и 17% кокса. Продукт плавки — черновая бронза состава, %: 82-85 Cu; 4,5-5,0 Sn; 4,5-6,0 Pb; 5,5-7,0 Ni.

Отходами электролитического рафинирования анодной меди являются анодные остатки и шламы электролиза (соответственно 10-20 и 1% от массы анодов), а также отработанные электролиты.

Отработанные электролиты подвергают нейтрализации и выпариванию с кристаллизацией медного купороса. *Анодные остатки* переплавляют. *Шламы* разнообразного состава (например, %: 14 Cu, 35 Ag, 0,6 Au, по 3-5 Se и Te, а также по 0,5-5,5 Pb, Bi, Sb, As) перерабатывают с извлечением прежде всего золота, серебра, селена и теллура (*Комплексная...*).

5.2.1.2. Утилизация вторичных материалов

К медьсодержащему вторичному сырью относят материалы, имеющие не менее 3% Cu. Большую часть его (свыше 80%) примерно в равных частях расходуют на производство черновой меди и литейных сплавов, преимущественно бронзы, остальное используется для получения деформируемых сплавов, особенно латуни (15-20%) и химических соединений (до 3%).

В переработку обычно поступают лом гражданской и военной отраслей промышленности; высечки, стружка, опилки цветных металлов и сплавов; концы проводов, рвань и путанка кабельного производства; литниковые приливы, шлаки, изгарь, сорá и формовочная земля цехов цветного литья; печные выломки и козлы с содержанием меди 8-12%.

Материалы следует предварительно сортировать по составу и крупности, в том числе вручную, при необходимости сепарировать и обогащать. Другие стадии подготовки могут включать удаление масел, резку, прессование и пакетирование крупногабаритных изделий

(разд. 4.4.2). Сыпучие материалы, например сора и мелкие фракции шлаков, спекают, часто с флюсами, на агломерационных машинах.

После подготовки отходы распределяют по различным плавильным агрегатам. Медная и латунная стружки, а также лом изделий из биметалла, как правило, поступают в конвертер для переплава. Крупнокусковые отходы направляются на восстановительную плавку в шахтные печи, являющиеся основным звеном всей схемы получения черновой меди. Эти агрегаты относительно невелики по размерам (сечение в области фурм 3-10 м², высота 10-12 м).

Шихту шахтной плавки составляют загрязненные латуни, агломерат, содержащий цветные металлы в металлической и оксидной формах, биметаллические отходы со значительным содержанием железа, оборотные шлаки с включениями меди и других элементов в различном виде. Флюсами служат известняк и биметалл. Железо последнего восстанавливает силикаты цветных металлов, разрушает ферриты и обеспечивает шлаки с расчетным содержанием закиси железа.

Цель шахтной плавки состоит в восстановлении меди, олова, свинца и цинка из их оксидов с возгонкой двух последних металлов, отделение железа и других компонентов с переводом их в шлак. Процесс ведется при расходе кокса 12-14% и максимальной температуре (горн печи) в пределах 1200-1300°С.

Продуктами плавки являются сплав на медной основе (черная медь), шлак, грубая и тонкая пыли (табл. 5.3). Штейн, вследствие малого количества серы в загружаемых материалах, не образуется. Выход продуктов от массы шихты, %: черная медь — 30-33, шлак — 53-57, грубая пыль — 3-4, тонкая пыль — 5-10.

В результате в черную медь извлекается 97,0-97,6% Cu. Цинк на 45-55% переходит в возгоны, свыше 30% его удаляется в шлаки, 12-15% остается в черной меди, до 15% составляют потери с газами. На стадии конвертирования черной меди до 85% перешедшего в нее цинка поступает в возгоны. Свинец на 60-65% концентрируется в черной меди, остальное его количество примерно поровну распределяется между шлаком и пылями. Около 65-70% олова переходит в черную медь, 25-30 — в шлак и 2-4% — в пыль и газы.

Отметим основные направления утилизации продуктов шахтной плавки.

Черную медь перерабатывают в конвертере на черновую медь, которую подвергают огневому и электролитическому рафинированию. При этом, как правило, шлаки первого слива конвертера направляют в шахтную плавку, а второй слив, содержащий до 50% меди, возвращают в конвертер. В конвертерную пыль переходят цинк, олово, свинец.

Таблица 5.3

Состав продуктов шахтной плавки и конвертирования
вторичного медьсодержащего сырья (Худяков..., 1985)

Продукты	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃
Черная медь	80-87	2-6	0,7-1,8	1-2	0,5-3,0	—	—	2-4 ¹	—
Шлак	0,2-1,0	6-9	0,1-0,2	0,8-1,8	0,3-0,2	25-40	8-14	24-40	9-13
Грубая пыль	10-15	25-30	0,2-0,3	3-4	—	15-20	2-3	10-12	3-5
Тонкая пыль	0,1-0,6	65-70	0,3-0,8	4-5	—	—	—	—	—
Черновая медь	97,0-98,5	0,02	0,05-0,12	0,3-0,5	—	—	—	0,01 ¹	—
Конвертерный шлак	12-20	6-12	1,5-4,5	2-4	—	—	—	28-42	—
Тонкая конвертерная пыль	0,6-1,0	59-68	1,0-2,5	6-8	—	—	—	1,0-1,5	—

Примечание. Fe

Шлак шахтной плавки продувают в шлаковозгонной печи смесью воздуха с пылеуглем, переводя цинк, свинец и олово в возгоны. Затем его переливают с добавкой пирита в отстойник, отапливаемый мазутом, для извлечения меди. К эффективному способу переработки шлаков относят и электротермический. Он позволяет извлекать в сплав медь, олово, свинец, переводить в цинк возгоны и получать отвалы шлаки, пригодные для изготовления строительных материалов или использования в качестве удобрений, содержащих микроэлементы.

Грубую пыль после окомкования утилизируют в качестве оборотного продукта в конвертерах или возвращают в шахтную печь.

Тонкая пыль шахтной и конвертерной плавки, представленная в значительной степени цинковыми возгонами, перерабатывается по различным схемам для извлечения цинка или используется в производстве цинковых красок.

В некоторых случаях шахтная плавка ориентирована на получение не черной меди, а *черной бронзы*. Исходными материалами служат оловянистые конвертерные шлаки (3,5-4,4% Sn), промышленный и бытовой лом меди и ее сплавов, биметаллические отходы, а также оборотные шлаки шахтной плавки на черную медь. Черная бронза содержит, %: 80-85 Cu; 5,5-6,5 Sn; 2,0 Zn. В нее переходит 97-98% Cu, 65-70 Pb и до 85% Sn.

В целом шахтная и конвертерная плавки обеспечивают достаточно высокое извлечение ряда металлов (медь, цинк, свинец, олово), однако неудовлетворительно извлекаются никель и кобальт. Последние на 70-80% переходят в черную, а затем черновую медь, из которой да-

лее практически не извлекаются и, кроме того, отрицательно влияют на процесс получения катодной меди. Тем не менее восстановительная шахтная плавка и конвертирование остаются основными методами переработки медьсодержащего сырья на черновую медь и бронзу. В них заложены значительные резервы улучшения технико-экономических показателей производства, в частности шахтной плавки, за счет применения воздуха, обогащенного кислородом до 25%, и дутья, подогретого до 350°C (Худяков... 1985 г.).

Наряду с пирометаллургическими для переработки медьсодержащего вторсырья в ряде случаев эффективны гидрометаллургические способы. Обычно они включают выщелачивание цветных металлов с последующим их выделением из раствора.

Наиболее распространены схемы выщелачивания с использованием серноокислых или аммиачных растворов. Они дешевы, селективны по отношению к отдельным цветным металлам и железу, легко регенерируются.

Серноокислотное растворение применяется для медной окалины и сплавов на медной основе. Оно реализуется в аппаратах с аэрационным или механическим перемешиванием, а также в автоклавах. Аммиачные растворы предпочтительнее для медьсодержащего сырья с повышенным содержанием железа и алюминия. Они неагрессивны и высоко селективны.

Для выделения металлов из растворов используются многие методы: цементация, электролиз, экстракция, сорбция, гидролиз, осаждение в виде сульфидов, солей, порошков металлов. Наиболее распространены экстракция и электролиз. Переработка вторичного железо-медного сырья по схеме выщелачивание-экстракция-электролиз позволяет получить экстракт, пригодный для электролиза. При работе по этой схеме пульпу медных или медно-цинковых порошков периодически выгружают из электролитных ванн и обрабатывают по известным технологическим схемам.

5.2.2. Получение никеля

Исходным сырьем для производства никеля в России служат окисленные никелевые руды Урала и сульфидные — Кольского полуострова и Таймыра. Последние в заметных количествах содержат также медь.

Схема производства никеля на уральских заводах сводится к подготовке и агломерации окисленных руд, восстановительно-сульфидирующей плавке их на никелевый штейн в шахтной печи, продувке штейна в конвертере на фэйнштейн, состоящий в основном из Ni_3S_2 , его окислительному обжигу до закиси никеля и ее восстановительной плавке на металл.

При использовании сульфидного сырья руды и концентраты при необходимости окусковывают и плавят в шахтных и электрических

печах. Получаемый медно-никелевый штейн в конвертере продувают на фанштейн. Последний подвергают операциям так называемого разделения, обычно приемами механического обогащения и последующей флотации. Это обеспечивает извлечение каждого из основных металлов в самостоятельные продукты: медный и никелевый сульфидный концентрат. Их переработка осуществляется стандартными способами. Так, медные концентраты плавят на штейн, который продувают на черновую медь с ее последующим огневым и электролитическим рафинированием. Никелевый концентрат подвергают обжигу и восстановительной плавке на анодный металл, отправляемый далее на электролитическое рафинирование (рис. 5.1).

Распространены также гидрометаллургические, в частности автоклавные, способы переработки сульфидного медно-никелевого сырья, исключая необходимость таких операций, как плавка, обжиг, электролиз.

Никелевые руды — комплексное сырье. В них есть кобальт, а сульфидные медно-никелевые руды, кроме этого, содержат металлы платиновой группы, золото, серебро, селен, теллур и другие элементы.

К металлургическим отходам производства первичного никеля относятся прежде всего пыли, образующиеся на всех стадиях переработки сырья. Имеются в виду уносы плавков на штейн, продувок на фанштейн, восстановительных плавков на анодный металл. Все они практически перерабатываются по тем же способам, что и пыли медеплавильных производств (разд. 5.2.1.1).

Другой существенный источник отходов — изделия из никеля и его сплавов после завершения жизненного цикла в народном хозяйстве. Их возврат на предприятия цветной металлургии заметно меньше, чем меди. Практически полностью никель теряется с предметами бытового обихода, в строительстве, автомобилестроении и других отраслях — всего свыше 40% производства. В значительной степени сырье для получения вторичного никеля поставляют предприятия машиностроения, электронной, химической, авиационной промышленности. На их долю приходится 30-35% потребляемого никеля.

Основную часть никелевых отходов утилизируют на заводах цветной металлургии. На них, как правило, отсутствуют специальные отделения для подготовки вторичных материалов к переработке. Она в этом случае сводится к их сортировке. В зависимости от химического состава, крупности и других факторов, далее их используют в шахтных и электрических печах, конвертерах. В конвертерах перерабатывают отходы, имеющие более 10% никеля, в шахтных агрегатах — при меньшем его содержании. В электропечах ведут плавку на аноды для последующего их рафинирования.

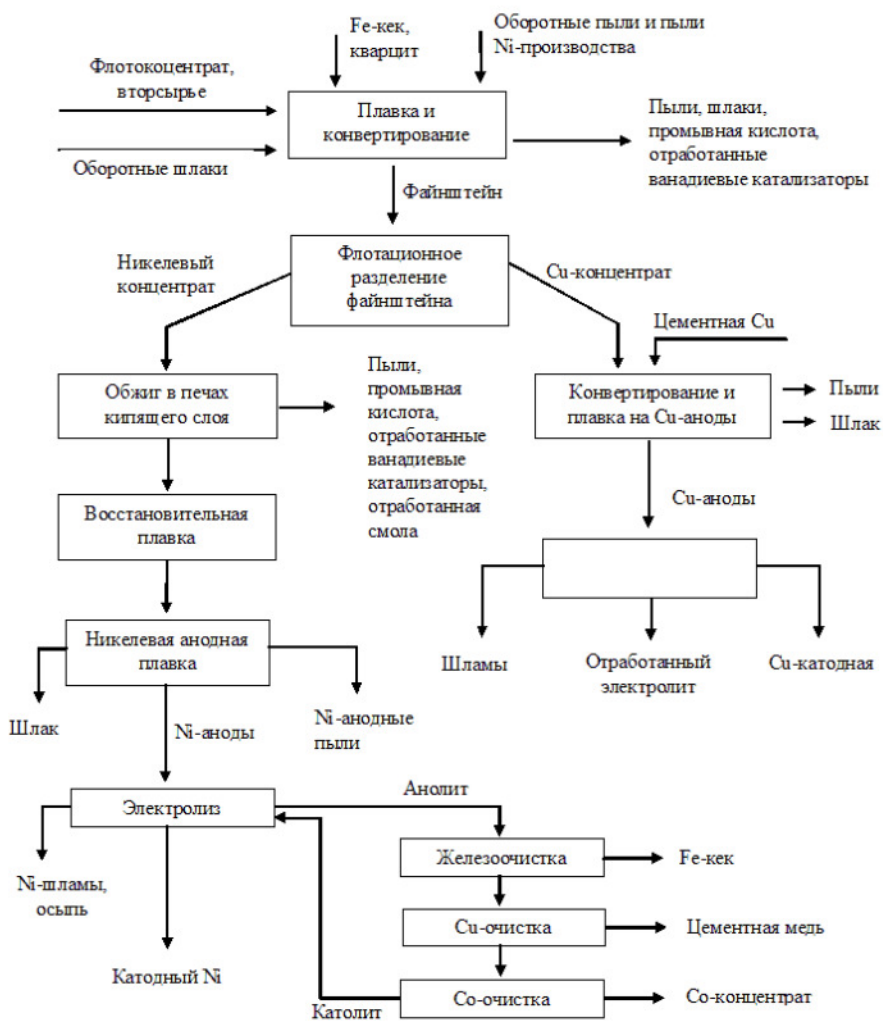


Рис. 5.1. Схема образования промышленных продуктов и отходов при переработке медно-никелевого сырья в Кольской горно-металлургической компании (Касиков)

Одним из основных предприятий по утилизации вторичных никельсодержащих материалов стандартными технологиями для первичного сырья является Побужский никелевый завод (ПНЗ). Из окисленных руд здесь получают ферроникель. Вторичное сырье предприятия представляет собой отходы, состоящие из прибыльной части блюмов и слябов, обрезки и стружки. Содержание никеля в них достигает 60%, кобальта — 4%.

На ПНЗ сложнoleгированное сырье перерабатывают в вертикальном конвертере с основной футеровкой, емкостью выше 100 т. При конвертировании за счет окисления примесей фэйнштейна, в том числе некоторой части железа, выделяется большое количество избыточного тепла, повышающее температуру процесса. На нужном уровне ее удерживают холодными присадками вторичного сырья.

При продувке хром, вольфрам и молибден в виде оксидов удаляются в шлак. Некоторое количество оксидов вольфрама и молибдена переходит также в возгоны. Никель и частично кобальт сульфидируются и концентрируются в сульфидных расплавах. При дальнейшей продувке значительная доля сульфидного кобальта окисляется и переходит в шлак вместе с железом и другими примесями.

Готовой продукцией является ферроникель, содержащий, %: 4-6 Ni; 1,0-2,0 C; 0,1 Cu; 1,5 Cr; 3-5 Si.

Общее извлечение никеля из вторичного сырья на ПНЗ при совместной переработке с первичной шихтой находится на уровне 91,5%, что значительно выше, чем только из первичных материалов. Стоимость никеля из отходов составляет примерно 60% от произведенного из руд.

Кроме схемы совместной переработки вторичного и первичного никельсодержащего сырья, в России (Режский никелевый завод) отходы утилизируют и в самостоятельной технологии. Предприятие, являясь основным пользователем отходов, перерабатывает, в частности, практически все железо-никелевые и никель-кадмиевые аккумуляторы.

Подготовка аккумуляторов включает несколько операций. Вначале их сортируют по типоразмерам и разделяют на блоки и корпуса. Блоки в заданных соотношениях шихтуют с кусковым ломом (обрезь, полосы, ленты и т.д.) толщиной до 6 мм и отправляют на прессование. Отдельно прессуют корпуса, неметаллические детали (сепараторы, прокладки), которые отгружают потребителям. Наряду с разделанным аккумуляторным и кусковым ломом прессуют также волнообразную и витую стружку.

Еще один вид отходов для Режского завода — легированные стали. Их состав, %: 3-60 Ni, до 15 Cr; 1,6-2,6 W; 1,5-3,5 Mo. Они представляют собой слитки и болванки, в виде кусков массой 1-50 кг их отправляют непосредственно в переработку. Последняя ведется в трех-

фазных ДСП емкостью до 60 т. Целевым продуктом плавки является гранулированный в воде ферроникель, содержащий, в зависимости от марки, не менее 20-40% Ni. Его выход составляет около 60% массы твердой шихты при расходе электроэнергии 6000 кВт·ч/т никеля и извлечении последнего 97,0%.

Состав шлаков электроплавки, %: 1-3 Ni, 29-30 Fe, 16-17 Cr₂O₃, 20-21 SiO₂, по 1-5 MgO, CaO, Al₂O₃, MnO, сотые доли кобальта, вольфрама, молибдена. Их выход 18-20% массы шихты. Они перерабатываются в шахтных печах, совместно с окисленной никелевой рудой. При этом вольфрам, молибден и хром теряются безвозвратно, однако шлаки шахтной плавки пригодны для использования в производстве цемента и других строительных материалов.

Пыль электроплавки содержит, %: 4,5 Ni; до 20 Fe; 4,5 W и 1,1 Mo. Ее крупность составляет 75% кл. 5 мкм. Она может перерабатываться теми же способами, что и пыли медеплавильного производства (разд. 5.2.1.1).

Образующиеся газы вследствие восстановительного характера плавки имеют высокие концентрации оксида углерода, поэтому при выходе из печи поступают в камеру дожигания.

На никелевых заводах первичной металлургии в некоторых случаях применяют гидрометаллургическую переработку отходов. Однако при этом извлекается только кобальт. Все остальные металлы-спутники теряются со шлаком, растворами, кеками (Худяков..., 1993 г.).

5.2.3. Металлургия свинца

Мировое производство свинца имеет два равноценных сырьевых источника: первичный и вторичный (по 50%). Основными его потребителями являются аккумуляторная (до 80% всего выпуска), а также автомобильная промышленность (до 20%), до недавнего времени в значительных количествах использовавшая свинец для изготовления тетраэтилсвинца (C₂H₅)₄Pb — антидетонаторной присадки к бензинам (Кн. 1, разд. 11.2.1). На производство красителей в разных странах расходуется 8-30% свинца. Некоторое его количество направляется на получение дроби и отдельных компонентов военной техники. Кроме потребляемого в производстве аккумуляторов, весь остальной свинец практически полностью теряется в сфере его потребления.

5.2.3.1. Отходы первичного сырья

Исходным сырьем для производства свинца служат преимущественно сульфидные руды, основным минералом которых является галенит PbS .

Свинцовые руды, как правило, комплексны. Главные спутники свинца — цинк и серебро. В промышленно значимых концентрациях частично присутствует медь. Встречаются также золото, висмут, сурьма, мышьяк, кадмий, олово, галлий, таллий, индий, германий, иногда селен и теллур.

Необходимость комплексного использования свинцовых руд и невысокое содержание в них основного элемента, не превышающее 1,5%, обусловили широкое применение к ним методов флотационного обогащения. Оно позволяет использовать даже очень бедные руды с концентрацией всего 0,3-0,5% свинца.

Свинцовые концентраты содержат 40-78% Pb , 4-7 (иногда 12-15%) Zn и до 2-3% Cu .

Распространенными способами выплавки черного свинца из концентратов являются шахтная и электроплавка, а также во вращающихся короткобарабанных печах. Все они предусматривают окускование шихты перед плавкой. Его осуществляют на агломерационных машинах, получая не только спек необходимой крупности, но и выжигание серы. Используются также способы автогенной плавки свинецсодержащих шихт: горновая (реакционная) плавка, в конвертере «Калдо», КИВЦЭТ-ЦС и др.

До недавнего времени основной технологией выплавки черного свинца была восстановительная плавка окисленного агломерата в шахтных печах, по устройству подобных используемым для медных и никелевых плавок. Ее конечные продукты — черновой свинец, пыли, штейн и шлаки.

Выход свинца в черновой металл изменяется от 95% при переработке богатых безмедистых концентратов до 90% при одновременном присутствии в них значительных количеств цинка и меди. Черновой свинец рафинируют с целью придания ему необходимых потребительских свойств и извлечения из него других элементов. Применяют два способа рафинирования: огневое и электролитическое.

На огневое рафинирование поступает металл, который содержит, %: 96,2-98,9 Pb ; 0,5-2,4 Cu ; до 0,45 As ; 0,6-0,85 Sb ; до 0,21 Sn ; сотые доли Bi и Ag (1200-5600 г/т). Примеси, в соответствии с их и свинца физико-химическими свойствами, удаляются в следующей последовательности: медь — ликвацией и сульфидированием; олово, мышьяк и сурьма — окислением воздухом и щелочами; серебро — цинком;

цинк — окислением воздухом и щелочами, хлорированием, вакуумированием; висмут — кальцием и магнием, электролизом (*Основы...*).

Прямое извлечение свинца в товарный металл при огневом рафинировании составляет лишь 75-80%, что заметно ниже, чем при электролитическом рафинировании (96-98%). Тем не менее огневое рафинирование применяется чаще из-за затруднений с переработкой сложных по составу анодных шламов.

В пыль шахтной плавки из шихты переходит до 7-8% свинца и значительная часть редких металлов. Грубые фракции пыли улавливаются в циклонах и возвращаются в шихту агломерации. Тонкие частицы, главным образом сконденсированные возгоны металлов, задерживаются в рукавных и электрофильтрах. Их, а также тонкую пыль агломерационного производства подвергают специальной переработке. Состав тонких фракций, %: 50-60 Pb; 2-20 Zn; 0,3-0,7 As; 0,3-4,5 Cd; 0,03-1,3 Se; 0,015-0,3 Te; сотые доли таллия, индия.

Одна из эффективных схем использования тонкодисперсных отходов предусматривает:

грануляцию пыли с крепкой серной кислотой и ее последующую сульфатизацию в кипящем слое при 350-400°C. Расход кислоты составляет ~110% от стехиометрически необходимого для сульфатизации оксидов свинца и цинка;

водное выщелачивание гранулированного продукта с извлечением из раствора 74-93% редких элементов (индия, теллура, галлия); 95-97% цинка и 93-95% кадмия;

выщелачивание возгонов сульфатизацией с извлечением 80-85% мышьяковистого продукта, 70-75% селена, 95% хлора и фтора. В остатке от выщелачивания концентрируется в основном свинец. Его возвращают на агломерацию.

Растворы подвергают многостадийной гидро- и электролитической переработке с извлечением цинка, кадмия и редких металлов или получением цинкового купороса.

Используют также схемы щелочного электровыщелачивания, электроплавку с коксом и сульфатом натрия и т.д. Продукты электроплавки: металлический свинец, натриево-штейно-шлаковый расплав и цинко-кадмиевые возгоны. Свинец поступает на рафинирование, возгоны направляют на цинковый завод для гидрометаллургической переработки, из штейно-шлакового расплава получают цинковый концентрат и раствор, содержащий селен, теллур, индий.

Технологии выбирают с учетом конкретных условий, в которых предполагается организация переработки пыли.

Штейн восстановительной шахтной плавки окисленного агломерата получают, если в концентратах, поступающих на переработку, содержит-

ся более 1% меди. Для этого в агломерате оставляют необходимое количество серы. Образование штейна предупреждает нежелательные последствия, связанные с зарастанием горна шахтной печи медью — продуктом плавки бессернистого агломерата. Состав штейна, %: 10-37 Cu; 20-40 Fe; 8-18 Pb; 4-8 Zn; 18,7-21,8 S. Его конвертируют, получая черновую медь, перерабатываемую далее по стандартной схеме, а также пыль-возгоны (состав, %: 4-6 Cu; 45-50 Pb; 3-5 Zn и др.) и шлак, содержащий 2-3% Cu; 8-10 Pb и 7-8% Zn. Возгоны возвращают в свинцовое производство, а шлак наряду со шлаком текущей выдачи восстановительной шахтой плавки окисленного агломерата фьюмингуют. Состав *шлака текущей выдачи*, %: 0,8-1,8 Pb; 0,2-1,0 Cu; 12-20 Zn; 1-5 S; 24-29 FeO; 10-24 CaO; 18-23 SiO₂; 0,1-0,7 As.

Фьюмингование представляет собой продувку ванны шлакового расплава смесью угольной пыли с воздухом через фурмы периодически работающих шлаковозгоночных печей прямоугольной формы. Размеры их пода: ширина до 2,5, длина до 10 и высота до 9 м. При 1250-1300°C оксиды свинца и цинка восстанавливаются, пары этих металлов возгоняются. Над ванной и в газоходе они окисляются остатками кислорода дутья и уносятся в виде тонкой пыли, содержащей 15-25 и 60-75% свинца и цинка соответственно. В пыль извлекается до 90% Zn, 95-98% Pb и 96% Cd шлаков. Ее перерабатывают в цинковом производстве. Расход угля составляет около 20% массы шлака. Последний после фьюмингования является отвальным.

Продолжительность цикла продувки большинства фьюминг-установок составляет 2-3 ч. При наличии в шлаках повышенного содержания меди их обезмеживают пиритом или другими сульфидизаторами. Для этого шлак подают в электрообогреваемый отстойник, где проводят сульфидирование расплава, разделение штейна и шлака. Выход металла невысок, около 2,5-3,0% от массы шлака.

Другой способ извлечения цинка из шлаков свинцовой плавки — их переработка в вельц-печах. Применительно к утилизации цинксодержащих пылей черной металлургии эта технология уже рассматривалась (разд. 3.5).

Основное оборудование *Вельц-процесса* — трубчатая вращающаяся печь со значительными размерами (до 5х70 м), работающая в противоточном режиме. Температура в разгрузочном конце печи поддерживается равной 1150-1250°C, на выходе газов из нее — 580-650°C. В возгоны извлекаются, %: 90-93 Zn, 92-95 Pb, 99-99,5 Cd. Их выход составляет 20-25% от массы шлака, они содержат, %: 60-65 Zn; 11-15 Pb; 0,5-1,0 Cd. Обычно их перерабатывают в цинковом производстве с получением металла или цинковых белил.

В твердый остаток вельцевания (клинкер) переходит, %: 89-90 Cu; 95-99 Au; 85-90 Ag. Его выход достигает 75-85% от исходного шлака. Он утилизируется на медеплавильных заводах как вторичное сырье. Используется также технология магнитного обогащения клинкера с выходом 25-35% магнитного концентрата и 65-75% немагнитной фракции. Концентрат, содержащий 75-80% железа и 1,0-1,5% меди, применяется в свинцовом производстве при фьюминговании и переработке оборотных материалов в качестве цементатора свинца с одновременным извлечением в последний меди и благородных металлов. Немагнитная фракция, включающая силикатную часть шлака и остаток непрореагировавшего углерода (до 20%), может использоваться для получения строительных материалов и асфальтобетонов.

Преимущества вельцевания: высокое извлечение цинка, свинца, кадмия в возгоны, меди, золота и серебра в клинкер. Недостатки процесса: низкая удельная производительность, большой расход восстановителя (количество коксика достигает 50% массы шлака).

Возможен также электротермический способ переработки цинксодержащих шлаков с непосредственным извлечением цинка в черновой металл. Это является преимуществом способа в сравнении с фьюмингованием и вельцеванием шлака. Недостатки технологии: значительный расход электроэнергии (12 тыс. кВт·ч/т цинка), низкий прямой выход цинка в черновой металл (57%), невысокое качество последнего (97% Zn).

5.2.3.2. Вторичные материалы

Отходы свинца поступают в переработку на специализированные заводы в виде лома свинцовых аккумуляторов, прокатного и кабельного свинца, свинцово-оловянных сплавов (бabbitов).

Наиболее значительны ресурсы лома свинцовых аккумуляторов, составляющих не менее 75% массы вторичного свинцового сырья. В частности, в России в аккумуляторном ломе насчитывается до 1 млн т свинца. Степень его вовлечения в переработку в развитых странах составляет 90-97%. Особое распространение получила утилизация автомобильных аккумуляторов. Так, в США их ежегодное использование достигает 75 млн штук. Каждый из них первоначально содержит около 8 кг свинца, 1 кг пластика и примерно 4 кг электролита (серной кислоты). В отработанных экземплярах появляется также сульфатно-оксидная фаза.

Большинство новых технологий утилизации предусматривает заводской слив кислоты и разделку лома свинцовых аккумуляторов с получением металлической, сульфатно-оксидной активной и органической фракций. Почти каждый из перечисленных компонентов утилизируется как вторичный материал.

В частности, за рубежом *кислота* собирается в специальные емкости, ее состав корректируется, после чего она используется при производстве новых аккумуляторов.

Органическая фракция представлена корпусами из пропилена или эбонита. Полипропилен может быть применен для получения новой пластмассовой продукции. Эбонит и сепараторы (разделяют пластины с различным знаком заряда и изготавливаются из поливинилхлорида, других синтетических материалов, древесины, асбеста, стекла и т.п.) направляют на захоронение.

Активная масса (паста) после промывки водой имеет состав, %: 73,5 Pb; 16,7 SO_4^{2-} ; 0,3 Sb. Основными компонентами в ней являются PbO_2 и PbSO_4 , а также $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, Pb_2O_3 , Pb и др. Ее количество достигает 45-50% массы аккумуляторного лома, без учета кислоты.

Предложено множество решений, связанных с использованием пасты. В промышленных технологиях практикуют, например, ее отделение от других фракций дробленых батарей и плавку на черновой свинец. При этом также рекомендуется предварительная, преимущественно гидрометаллургическая, десульфатация (удаление серы) из активных масс. Она подразумевает перевод PbSO_4 в карбонат, гидрокарбонат или гидроксид свинца. Эти соединения легко восстанавливаются углеродистыми материалами при относительно невысоких температурах без выделения вредных газообразных продуктов. В то же время сера полностью утилизируется, переходя в водную фазу. Наиболее подходящим реагентом для десульфатации считают водные растворы гидроксида или карбоната натрия (Дефосфотация...).

Металлическая фракция аккумуляторов содержит около 94% Pb и 1,7% Sb (в зависимости от содержания в сплаве решеток). Эта фракция составляет 25-30% массы загружаемых батарей. Общее количество свинца в аккумуляторном ломе достигает 53-58%, сурьмы — до 2%. Степень засоренности сырья равна 34-51%.

Следует отметить, что наряду с переработкой подготовленного лома его утилизируют и в неразделанном виде.

В целом по химическому и вещественному составу аккумуляторный лом значительно отличается от первичного свинцового сырья (концентратов), поэтому, во избежание загрязнения основного продукта медью, висмутом, серебром и другими примесями, совместная переработка вторичных и первичных свинцовых материалов нежелательна.

С учетом изложенного сложились два основных варианта специализированной переработки свинцовых аккумуляторов:

технология с механизированной разделкой и сепарацией лома и последующей плавкой свинцовых составляющих (оксидно-сульфидной пасты, пластин и полюсов). За рубежом плавка осуществляется пре-

имущественно в короткобарабанных печах, в России — в руднотермических электропечах (ОАО «Рязцветмет»);

технология с плавкой неразделанного аккумуляторного лома и сжиганием органической составляющей, которое ведут в шахтных печах.

Принципиальная схема переработки разделанных батарей в короткобарабанной печи представлена на рис. 5.2

Плавку в короткобарабанных печах емкостью до 30 т ведут при 1100-1200°C. Процесс периодичен, агрегаты ($d \times l = 2,4 \times 2,4$ м, частота вращения 0,5-1,0 мин⁻¹) отапливаются мазутом или газом. Выход продуктов плавки, %: 71 сурьмянистого свинца; 20,5 шлака; 8,5 пыли. Извлечение свинца составляет 93%, сурьмы 73%. Шлак (до 15% Pb; 3,0-3,5% Sb) и пыль (28-30% Pb; 2,0-3,5% Sb) направляют на фьюмингование. В начале 90-х годов 20 в. короткобарабанные печи применялись более чем на 60 зарубежных заводах (Морачевский...).

Один из самых современных заводов с короткобарабанными печами (Фрайбург, Германия) после полной модернизации в 1997 г. перерабатывает 3 млн стартерных аккумуляторов в год, выдает 35 тыс. т свинца и его сплавов, 3500 т химически чистого сульфата натрия, 2000 т полипропилена. Извлечение свинца составляет 99%, полипропилена — более 90%. Загрязнение окружающей среды минимально, так как выбросы в атмосферу не превышают 7 г/т Pb, сбросы в СВ не более 1 т свинца (Морачевский, 2003 г.).

Схема Рязцветмета с использованием рудотермических печей отличается от технологий с короткобарабанными печами тем, что съемы рафинирования отправляют на фьюмингование, а пасту перед плавкой сушат.

Преимущества электроплавки при очевидном недостатке (высокий расход электроэнергии): снижение объемов отходящих газов и пылевывоса, сокращение выхода шлака до 3-5%.

Шахтные печи для плавки неразделанного аккумуляторного лома применяют в ряде стран (США, Великобритания, Дания, ФРГ и др.).

По зарубежным данным (фирма «Warta Batterie AG», ФРГ), шихта для шахтной плавки имеет состав, %: 60 неразделанного аккумуляторного лома (после слива кислоты), 25 оборотного шлака и железного скрапа, 15 известняка (флюс) и кокса. Печь использует нагретое до 500°C и обогащенное кислородом (до 25-30%) дутье. Отходящие газы с температурой около 250°C смешивают с вентиляционными отсосами и очищают в рукавных фильтрах. Уловленная пыль содержит 70-75% PbCl₂ и может быть подвергнута гидрометаллургической переработке с получением PbCO₃, возвращаемого в плавку. Жидкие продукты последней: черновой свинцово-сурьмянистый сплав, штейн и шлак. Два первых продукта перерабатывают стандарт-

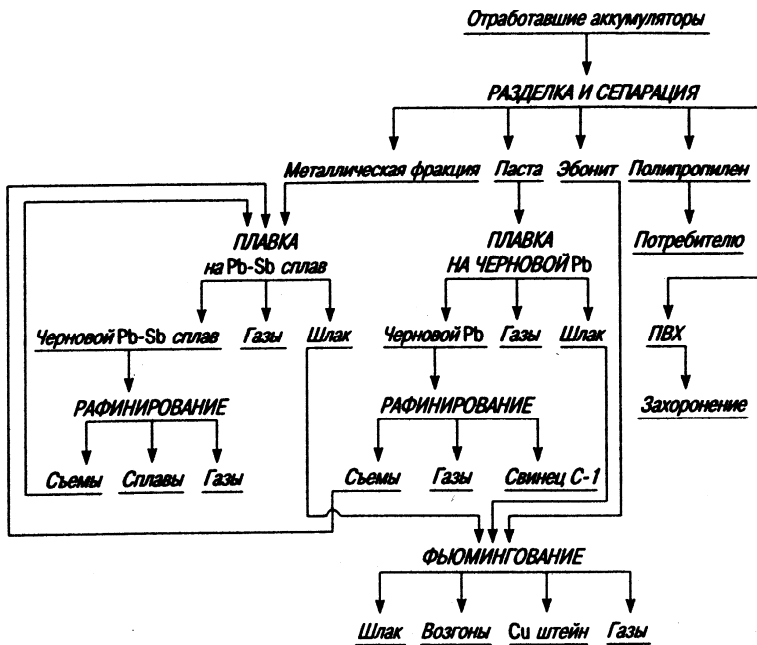


Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема переработки разделанного лома в короткобарабанных печах

ными методами, шлак является отвальным. Извлечение свинца и сурьмы в сплав достигает 96%.

В заключение отметим значительную диверсификацию по производительности предприятий, выпускающих вторичный свинец. В мировой практике известны крупные предприятия, утилизирующие до 20 тыс. аккумуляторов ежедневно (США) или выпускающие свыше 50 тыс. т/год чернового свинца. Однако и установок, производящих до 5 тыс. т/год металла, насчитывается не менее восьмидесяти. В целом в 1994 г. число предприятий и установок, получающих вторичный свинец, достигало 220 в 53 странах мира.

5.2.4. Цинксодержащие отходы

По объему производства цинк уступает только алюминию и меди. Основная область его потребления — оцинкование железа. На это в разных странах расходуется 25-50% выпускаемого металла. Значительное его количество (до 10%) используют для получения цинковых

белил. И та и другая области применения являются источником безвозвратных потерь цинка. И хотя его доля, идущая на покрытие железа, может быть частично возвращена предприятиям черной металлургии в виде шлама, его практически не перерабатывают. Таким образом, потери металла только по отмеченным двум направлениям достигают 50-60% его выпуска.

Поскольку большая часть потребления цинка связана с источником его безвозвратных потерь, то доля этого металла, получаемого из вторичного сырья, составляет не более 20%, что значительно меньше, чем у других металлов.

5.2.4.1. Собственное производство

Исходным сырьем для металлургии цинка служат обычно сульфидные руды при среднем содержании в них 2,0-7,5% Zn. Ведущий минерал руд – сфалерит (ZnS). В них, за редким исключением, присутствуют также свинец, медь, кобальт и другие металлы, т.е. сырье для извлечения цинка является полиметаллическим, комплексным. Руды обогащают, как правило, селективной флотацией. Состав концентратов, %: 47-60 Zn, 1,5-2,5 Pb, до 3,5 Cu, 3-10 Fe, около 0,2 Cd, 29-33 S. В них содержатся также таллий, индий, галлий, германий, селен и теллур).

Для извлечения цинка из концентратов применяют пирометаллургический и гидрометаллургический способы. *Пирометаллургический* вариант предусматривает различные методы обжига концентратов, например в кипящем слое или во взвешенном состоянии, спекание продуктов обжига в агломерат с последующей его восстановительной плавкой (дистилляцией) в шахтных или электротермических печах, а также твердофазной дистилляцией в горизонтальных или вертикальных ретортах. Целевым продуктом дистилляции является черновой цинк. Его обычно рафинируют с получением товарного металла.

Твердые отходы пирометаллургического процесса представляют собой пыли, возгоны, шлаки, раймовку (табл. 5.4).

Гидрометаллургический способ заключается в выщелачивании цинка из обожженных концентратов серной кислотой с последующим электролизом очищенного от примесей раствора сернокислого цинка и получением катодного металла. Отработанный электролит возвращается на выщелачивание. Твердым отходом гидрометаллургического направления является цинковый кек.

Таблица 5.4

Состав твердых отходов технологий производства цинка, %

Отход	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C	S
Пыль обжига	40-45	1-2	1-2	—	—	—	—	10	—
Отвальный цинк., шлак	8,7	1,4	0,7	28	59,2	—	—	—	1,3-3,0
Оловосо-держащий шлак	4-8	10-20	0,9-2,0	—	22-37	6-10	8-15	—	—
Шлак после фьюмингован.	1,0-4,5	-0,20	0,5-0,6	—	26-43	7-12	9-18	—	—
Клинкер после вельцев. шлака	0,4-0,9	до 1,0	до 0,1	27-35	27-31	8-12	5-6	20-23	0,1-0,3
Цинксо-держащий шлак	12-15	1-2	0,4-0,5	22-25	18-21	19-22	—	0,5-1,0	1,5-2,0
То же, отвальный	1-2	0,1-0,3	0,3-0,4	27-31	22-26	24-27	—	0,6-1,2	1,8-2,1
Вельцо-кислы	56-65	13-15	0,2-0,5	0,2-1,7	0,3-1,1	—	—	—	—
Раймовка	6-11	1-15	до 4	13-24	12-22	до 3	до 5	19-20	0,4
Кеки	15-20	1-14	до 4	23-32	2-4	—	—	—	—

Отметим основные способы переработки отходов пиро- и гидрометаллургии цинка.

Наиболее распространенный метод утилизации пылей агломерации и шахтной плавки — их использование в качестве оборотного продукта при выплавке черного свинца. В смеси с возгонами фьюминг- и вельцустановок их также обрабатывают гидрометаллургическим способом.

Шлаки шахтной плавки, в зависимости от состава исходной шихты, могут быть отвальными или содержать повышенные концентрации олова, свинца и цинка. Свинец- и цинксо-держащие шлаки, как и в металлургии свинца, перерабатывают фьюмингованием, вельцеванием или электротермией.

При *фьюминговании* в возгоны извлекается, %: 98-99 Pb, 90 Zn, 80-85 Sn. Медь и благородные металлы остаются в штейне, который перерабатывают по стандартной схеме. Обедненные шлаки гранулируются и отправляются на производство стройматериалов или в отвалы.

При *вельцевании* в возгоны извлекаются цинк, свинец, кадмий. Медь и благородные металлы остаются в клинкере, который отправляется медеплавильным предприятиям. На вельцевание поступают также

отвальные шлаки прошлых лет. В возгоны извлекается 93-97% Zn и 90-92% Pb.

Электротермический способ утилизации цинксодержащих шлаков начали использовать в 1942 г. (завод «Геркулениум», Миссури, США). Как и при переработке свинецсодержащих шлаков (разд. 5.2.3.1), в рассматриваемом случае на поверхность расплава подается кокс (3% от массы шлака). Наличие восстановителя создает благоприятные условия для возгонки цинка. Образующуюся газовую смесь направляют в барботажный конденсатор. Жидкий цинк с температурой 500°C сливается в ликвационную печь, в которой отделяется свинец. Послеконденсаторные газы, содержащие 80% CO, промываются в скруббере и подаются на сжигание в различные заводские агрегаты. В скруббере осаждается также пусыера, или тонкий шлак, содержащий до 10% Pb и свыше 45% Zn. Ее отправляют в шихту цинковой плавки. Помимо металлического цинка и пусыеры, при электротермии шлаков образуется черновой свинец. В нем концентрируется не менее 50% Pb исходного шлака. Медь последнего практически вся переходит в штейн, содержащий до 10% Cu. Его перерабатывают на черновую медь. Общее извлечение цинка в металл достигает 72% (Лакерник...).

Раймовка образуется при дистилляции цинка. После отделения на концентрационных столах или в отсадочных машинах оставшегося в ней кокса, который может быть возвращен на дистилляцию, раймовку отправляют на вельцевание или плавят в шахтных печах с возгонкой цинка. Иногда ее подают в шихту медной или свинцовой плавки.

В раймовке содержится много свободного углерода, поэтому ее вельцевание проводят без добавления восстановителя. Возгоны содержат 50-55% Pb и 10-15% Zn. При наличии кадмия их направляют на его извлечение, при его отсутствии — на извлечение цинка. Остаток вельцевания (клинкер) плавят в шахтных печах на черновой свинец и медно-свинцовый штейн, концентрирующий в себе золото и серебро. Последующей переработкой этих продуктов получают медь, свинец и благородные металлы.

Цинковые кеки близки по составу к раймовке. В основном их утилизируют такими же пирометаллургическими технологиями с получением возгонов и клинкерного остатка. Однако из-за отсутствия в кеках углерода вельцевание ведут с добавлением 40-50% коксовой мелочи.

В некоторых случаях используют гидрометаллургические технологии, в частности выщелачивание кеков раствором с концентрацией 280-300 г/л H₂SO₄ или отработанным электролитом процесса электролиза цинка. Продукты выщелачивания: медно-цинковый раствор и свинцово-железный кек. Раствор после очистки от железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы, кобальта и хлор-ионов поступает на электро-

лиз цинка. Свинцово-цинковый кек отправляют на дополнительную переработку.

Возгоны вельцевания, фьюмингования, шахтной плавки и т.п. обычно утилизируют в гидрометаллургическом переделе. Наряду с высокими концентрациями цинка и свинца они содержат от долей до нескольких процентов кадмия и других элементов.

Технология переработки возгонов в значительной степени повторяет гидрометаллургическую схему для кеков. Она позволяет в целом извлекать 95-97% цинка, 93-95% кадмия и 73-93% редких металлов.

Помимо исходных возгонов, используют свинцовые кеки, содержащие 65% сульфата свинца. Их применяют в шихте агломерации свинецсодержащего сырья. Утилизируют также ряд кеков (меднохлористых, железистых, медно-кадмиевых, кобальтовых), образующихся при очистке раствора сульфата цинка. Они служат сырьем для получения кадмия, таллия, индия и германия.

5.2.4.2. Ресурсы других отраслей

Спектр цинксодержащих отходов, образующихся в непрофильных для производства цинка отраслях, достаточно широк. К ним относятся, например, пыли и шламы доменных, литейных, стале-, меде- и свинцовоплавильных цехов, шлаки последнего, отходы химической промышленности, отработанные серебряно-цинковые аккумуляторы и катализаторы.

Ранее были рассмотрены технологии извлечения цинка из пылей черной металлургии (гл. 3), медеплавильного (5.2.1), никелевого (5.2.2) и свинцово-цинкового (5.2.3.1) производств, а также из шлаков свинцовой плавки (5.2.3.1). Отметим способы извлечения цинка из других материалов.

В литейном производстве при плавке в вагранках оцинкованного скрапа образуются пыли и шламы, содержащие 20-25% цинка. Его концентрации могут быть увеличены до 40% и более при неоднократном возвращении отходов в печь. Пыли текущего производства вдувают в вагранку через фурмы, с добавлением нефтяного кокса при использовании лежалых материалов. При утилизации шламов их обезвоживают, прессуют, брикеты загружают в агрегат совместно с другими компонентами шихты. Процесс экономически целесообразен при исходном содержании цинка в отходах около 4-5% (Rousseau).

На заводе «Valencienne» (Франция) проведены испытания процесса щелочного растворения цинкового покрытия на установке производительностью 45 тыс. т/год. Исходное сырье (измельченный автомобильный лом) непрерывно подавали в реактор с концентрацией раствора NaOH, равной 300 г/л. Образующийся раствор Na_2ZnO_2 вы-

водили в 20 последовательно расположенных электролизеров мощностью 10 кА каждый, с анодами из углерода и магниевыми катодами. Адгезия цинка к последним невелика, поэтому он вибрацией легко отделялся от них и выносился из ванны потоком электролита. Производительность установки по цинку составляла 244 кг/ч.

На заводах черной металлургии при горячем оцинковании стальных листов, лент, проволоки и других изделий образуется *изгарь*, снимаемая с поверхности ванны травления, и *гартунк*, оседающий на ее дно. Примерный химический состав изгари, %: 75 Zn; 3,5 Cl. До 30% цинка в ней представлено металлической формой, большая часть отхода имеет крупность свыше 1 мм. Вследствие загрязнения примесями изгарь не находит сбыта и часто скапливается в отвалах. Вместе с тем известны некоторые технологии ее промышленного использования. В бывшей ГДР изгарь с добавками при 460°C переплавляли в котле. Исходная смесь содержала, %: 73 изгари, 13 NaCl и 14 NH₄Cl. Процесс предусматривал непрерывный выпуск металла через шпуровое отверстие или отсосом через сифон.

Предприятия химической промышленности при производстве искусственного волокна используют цинковый купорос. Часть последнего по мере загрязнения растворов направляется в очистные сооружения, где цинк осаждается содой или известковым молоком. Осадки поступают в шламонакопители. Общее количество шламов в них составляет миллионы тонн, в пересчете на сухую массу, при содержании цинка 10-15%.

Челябинский электролитный цинковый завод предлагает богатые по содержанию металла шламы после их предварительной подготовки перерабатывать по обычным гидрометаллургическим схемам с получением металлического цинка.

Технология ВНИИЦветмета (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) предусматривает прокалку шлама при 750-810°C в трубчатой печи, отапливаемой природным газом. Прокаленный продукт, содержащий 62-70% Zn в виде оксида, а также феррита и силикатов, передается на выщелачивание при 270°C, Ж:Т=3:1 и рН 1,0-1,5. Образующий сульфатный раствор, содержащий 120-140 г/л цинка при его извлечении 91-92%, поступает на фильтрацию. Фильтрат (раствор сульфата цинка) пригоден для производства химического волокна. Твердый остаток с 10-15% цинка, в основном в виде ферритов, отправляют цинковым предприятиям, имеющим вельц-передел. Утилизация шлама предполагается непосредственно на заводе, производящем химволокно.

Наиболее простой способ использования отслуживших срок серебряно-цинковых аккумуляторов — пирометаллургический. Он предусматривает переработку вторичного сырья на черную или черновую медь. Серебро переходит в продукты и затем, следуя по стандартной технологи-

ческой схеме, извлекается из шлама электролиза меди. Цинк при плавке на медь возгоняется и далее извлекается из газовой фазы уже рассмотренными способами в виде цинковой пыли (разд. 5.2.1).

Другой пирометаллургический способ применяется к отходам так называемого биполярного цинка, образующегося при изготовлении свинцово-цинковых аккумуляторов. Технология утилизации этого материала предусматривает его переработку в отражательных печах под слоем расплавленного флюса (сульфината KCl) при температурах более $1000^{\circ}C$. Флюс защищает жидкий цинк от окисления и отделяет его от более легкого шлага. Полученный металл содержит 99% цинка.

5.3. Металлургия легких металлов

Уже отмечалось, что легкие металлы наряду с тяжелыми составляют группу крупнотоннажных технологий. Относящийся к ней алюминий по объему выпуска занимает первое место среди цветных металлов (разд. 5.1).

Стандартная схема производства алюминия включает получение из руд его безводного оксида Al_2O_3 (глинозема), электролиз глинозема, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , с выдачей металлического алюминия и его последующим рафинированием различными способами, в зависимости от требуемой степени чистоты.

Наибольшее количество отходов образуется на стадии получения глинозема. Основным сырьем для последнего в мировой практике служат бокситовые руды, содержащие не менее 32% Al_2O_3 . При их переработке получают весьма крупнотоннажные отходы, называемые красными шламами (разд. 5.3.2). Другим сырьевым материалом для производства алюминия в России служит нефелиновый концентрат — продукт комплексной переработки апатито-нефелиновых руд (разд. 2.2.3).

Использование нефелинового концентрата только для выпуска алюминия было нерентабельно из-за низкого содержания в нем Al_2O_3 . Однако положение изменилось вслед за созданием в СССР схемы его комплексной переработки, позволившей получать не только глинозем, но и ряд других продуктов.

Отходы производства и потребления алюминия, рассматриваемые далее, составляют основную массу некондиционных материалов, образующихся в металлургии легких металлов.

5.3.1. Комплексная переработка нефелиновых концентратов

Экономическая целесообразность комплексной переработки нефелинового концентрата определяется наличием в нем, кроме Al_2O_3 , большого количества щелочей и кремнезема. Состав концентрата, %:

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO _x	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂ и пр.
44,5	1,3	28,8	3,5	12,8	7,0	2,1

В настоящее время из концентрата, помимо глинозема, извлекают соединения натрия и калия. На их основе производят кальцинированную соду Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 . Извлекают также галлий, а высококремнистые отходы переработки концентрата, так называемые белитовые шламы, являются сырьем для производства портландцемента, основного вида вяжущих современного мирового хозяйства.

Комплексное использование нефелинового концентрата впервые в мире было освоено на Волховском алюминиевом заводе (ВАЗе) в Ленинградской области (1952 г.). С 1959 г. переработку нефелинового концентрата начали осуществлять на Пикалевском объединении «Глинозем», также в Ленинградской области. Его мощность в 5 раз превышала имеющуюся на ВАЗе. Третий, самый крупный, завод построен на Ачинском глиноземном комбинате (Красноярский край), на котором применяется местное нефелиновое сырье. Все эти предприятия работают по спекательно-щелочной схеме. Наряду с нею предложены и находятся на различных стадиях освоения гидрохимические щелочные, сернокислотные и азотнокислотные методы.

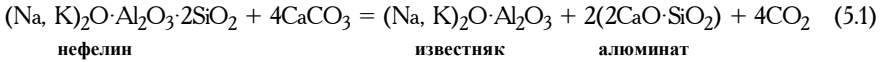
Остановимся на существовании спекательно-щелочной технологии.

Суть ее заключается в высокотемпературном разложении нефелина в присутствии известняка. При этом Al_2O_3 и щелочные соединения нефелина образуют алюминаты натрия и калия, а кремнезем — дикальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$. Они служат для получения глинозема, содо-поташного раствора и, в остатке, белитового шлама, основу которого составляет дикальциевый силикат. Раствор перерабатывают на соду и поташ, белитовый шлам — на портландцемент.

Принципиальная технологическая схема процесса: подготовка шихты к спеканию и спекание, выщелачивание спека, отделение и промывка шлама, обескремнивание и карбонизация алюминатного раствора, кальцинация гидроксида алюминия и переработка содо-поташного раствора (рис. 5.3).

Спекание нефелино-известняковой шихты является одной из основных технологических стадий. Его осуществляют в трубчатых вращаю-

щихся печах при 1300°C. В них протекает следующее взаимодействие между нефелином и известняком:



Спек содержит, %: 15,5 Al₂O₃; 45 CaO; 24,5 SiO₂; 2,1 Fe₂O₃+9,3(Na₂O+K₂O). Пыль после улавливания возвращается в печь, часть отходящих газов используется на стадии карбонизации раствора. Спек после охлаждения отправляется на размалывание с одновременным выщелачиванием. Оно проводится в шаровых мельницах теплым оборотным раствором, состоящим из смеси содо-щелочного раствора и воды после промывки шлама. Совмещение операций измельчения и выщелачивания обеспечивает высокое извлечение Al₂O₃ и щелочей из спека, достигающее 88%.

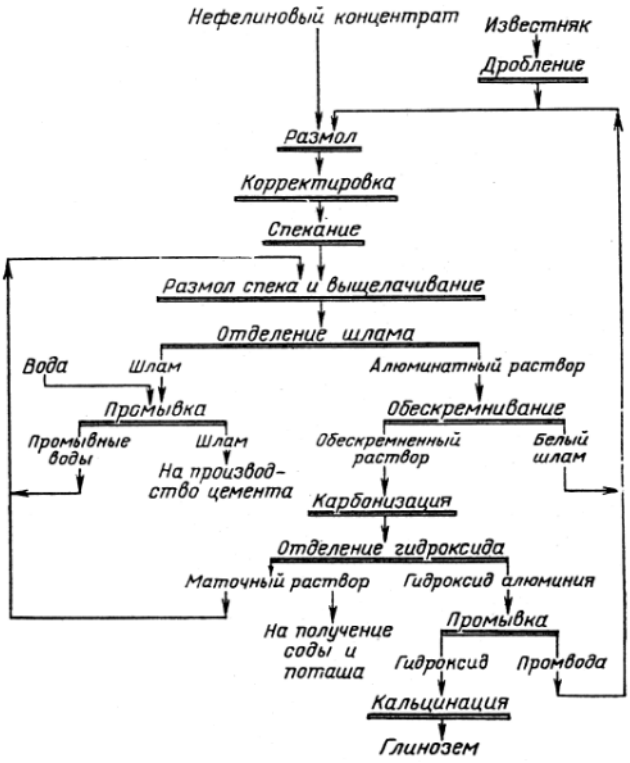


Рис. 5.3. Схема переработки нефелинового концентрата спекательно-щелочным методом

Продуктом *выщелачивания* является пульпа (Т:Ж=3,0-3,5:1; 80-90 г/л Al_2O_3 , 70-80 г/л $Na_2O_{\text{кауст.}}$, 18-20 г/л $Na_2O_{\text{карб.}}$). Ее фильтруют, шлам многократно промывают горячей (70-80°C) водой. Промывные воды используют в приготовлении оборотного раствора для выщелачивания спека, шлам, содержащий не более 0,2% Na_2O , направляют на производство цемента. Отфильтрованный алюминатный раствор стадии выщелачивания содержит 2-3 г/л кремнезема, удаление которого необходимо для последующего получения высококачественного гидроксида алюминия.

Обескремнивание осуществляют в две стадии. На первой удаляют SiO_2 в виде алюмосиликата натрия (белого шлама). Операцию выполняют в автоклаве непрерывного действия при 160°C. Белый шлам после отделения его от алюминатного раствора возвращают в голову процесса. Вторая стадия обескремнивания проводится при 92-97°C с добавлением к алюминатному раствору известкового молока.

После отделения осадка второй стадии обескремнивания алюминатный раствор содержит не менее 75 г/л Al_2O_3 , 10-15 г/л $Na_2O_{\text{карб.}}$ и не более 0,02 г/л твердой фазы. Он отправляется на раздельное получение гидроксида алюминия и содо-поташного раствора. Это реализуется на двух стадиях *карбонизации* пропусканием через алюминатный раствор углекислого газа и еще рядом разделительных операций, подробно излагаемых в специальной литературе.

Кальцинация гидроксида алюминия — завершающая технологическая операция в производстве глинозема из нефелина. Она осуществляется так же, как в стандартной технологии получения глинозема из бокситовых руд (прокалка гидроксида алюминия во вращающихся печах при 1200-1400°C). Конечный продукт (глинозем) содержит ~0,7% ПМПП и до 0,6% суммы примесей SiO_2 , Fe_2O_3 и Na_2O .

Содо-поташный раствор подвергают упарке. Различная растворимость соды и поташа позволяет осуществить при этом их раздельное получение. Состав продуктов, %:

Продукт	Na_2CO_3	K_2CO_3	K_2SO_4	KCl
Сода	93,2	2,8	3,2	0,05
Поташ	0,3	99,0	0,60	0,05

Как уже отмечалось, кольский нефелиновый концентрат является также источником галлия. Его обычно извлекают из осадка второй стадии карбонизации обескремненного алюминатного раствора. В осадке большая часть галлия входит в состав гидратированного нефелина $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$. Осадок растворяют в щелочи и направляют на электролиз для извлечения галлия.

В целом комплексная переработка нефелинового концентрата характеризуется высокими технологическими показателями. Получение 1 т глинозема сопровождается выпуском, т: 0,76 кальцинированной соды; 0,30 поташа; 0,05 сульфата калия и 10 портландцемента. Для этого требуется около 4,1 т концентрата; 7,6 т извести; 1,6 т условного топлива; 1100 кВт·ч электроэнергии; 18 ГДж тепловой энергии (пара) и 20 м³ воды. Эксплуатационные затраты на производство глинозема, соды, поташа и цемента на 10-15% ниже, чем при их раздельном получении: глинозема из бокситов по способу Байера, соды по аммиачному способу, поташа из других видов сырья и цемента из известняка и глины. Капитальные вложения возрастают, но незначительно.

О масштабах выпуска продукции из нефелинового концентрата дает представление ассортимент Волховского алюминиевого завода. На нем ежегодно при переработке этих концентратов выпускается, тыс. т: 266 глинозема, 202 соды, 84 поташа, 2640 портландцемента и до 20 т галлия.

5.3.2. Использование красных шламов

Красные шламы образуются на стадии автоклавного выщелачивания едким натром низкремнистых бокситовых руд, а также при водном выщелачивании спека высококремнистых бокситов с содой и известняком. В обоих случаях в раствор переходит алюминат натрия, перерабатываемый далее в глинозем. В нерастворимом остатке концентрируются оксиды железа, придающие ему краснокирпичный цвет (красные шламы). Их состав, %: 12-15 Al₂O₃, 46-50 Fe₂O₃, 6-11 SiO₂, 4-5 TiO₂, 8-11 CaO, 3 Na₂O, 7-10 ПМПП. К основным минералам в них относятся α-Fe₂O₃, α-FeOOH, Al₂O₃·H₂O, гидроалюмосиликаты натрия, а также Ca(OH)₂, CaCO₃ и др. Выход красных шламов близок к 50% массы бокситов, что обуславливает ежегодный объем этих отходов в России, превышающий 6 млн т, и их общий тоннаж, заскладированный в шламохранилищах, порядка 200 млн т. Площадь единичного шламохранилища составляет обычно 100-200 га, что практически равно территории алюминиевого завода. Затраты на содержание шламохранилищ исчисляются миллиардами рублей в ценах 1984 г.

К настоящему времени наметился ряд направлений утилизации бокситовых шламов: окускование руд и концентратов; комплексная переработка на чугун, глинозем и цемент, смешанные цементы, гидравлические добавки в портландцемент; заполнители для рядовых, жаростойких и асфальтобетонов, дорожные покрытия; стекло, обожженный и силикатный кирпич, стеклошлаковые материалы и заполнители,

канализационные трубы; получение красок; закладочные и литейные формовочные смеси; строительство шлаохранилищ; производство сорбентов, коагулянтов и катализаторов; выпуск удобрений.

Остановимся на технологиях, прошедших стадии полу- и промышленных испытаний или уже используемых в производстве.

Одно из основных направлений утилизации красных шламов — черная металлургия.

Промышленные испытания 60-х гг. прошлого века показали эффективность введения рассмотренных отходов в агломерат взамен бентонита.

Разрабатываются технологии плавки бокситовых шламов, чаще всего в электрических печах с получением чугуна или бедного ферросилиция и шлака. Используют и другие плавильные агрегаты, например вращающиеся и подовые печи.

Предложены кричные способы, ориентированные на получение губчатого железа. Образующиеся шлаки спекают с содой и известняком и возвращают в процесс Байера.

Институт металлургии УрО РАН в течение продолжительного времени пропагандирует двухстадийную технологию комплексной переработки красных шламов на чугун, глинозем и цемент. Способ проверен в полупромышленных масштабах. На первой стадии он предусматривает восстановительный обжиг шламов в смеси с известняком и коксиком при их соотношении 3,0:1,5:0,5 и температуре не более 1050°C. Восстановленная шихта поступает на разделительную плавку при температуре свыше 1400°C. Обе стадии реализуются во вращающихся печах. Продукты плавки — чугун и саморассыпающийся шлак. В последнем основными фазами являются γ -двухкальциевый силикат и алюминат кальция $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$. Шлак поступает на содощелочное выщелачивание Al_2O_3 с последующей переработкой раствора алюмината натрия на глинозем по схеме, аналогичной принятой при комплексном использовании нефелиновых концентратов (разд. 5.3.1). Остаток выщелачивания (белитовый шлак) имеет состав, %: 16 SiO_2 ; 3 Al_2O_3 ; 1,2 Fe_2O_3 ; 55,5 CaO ; 1,2 Na_2O ; 14,6 ПМПП. Он пригоден в качестве одного из компонентов портландцементной сырьевой смеси. Срок окупаемости капитальных вложений в технологию может составить, по расчетам, около 8 лет.

При испытаниях на опытном заводе «Гипроцемента» с использованием красных шламов в качестве сырьевого компонента шихты был получен портландцементный клинкер. Цемент на его основе при удельной поверхности 300 м²/кг имел марку 400. Состав шихты спекания, %: 71 известняка, 12 бокситового шлама, 5 песка и 12 золы.

В производственных условиях Павлодарского завода железобетонных изделий выпущен ячеистый бетон с применением красного шлама Павло-

дарского алюминиевого комбината. При объемной массе 400-700 кг/м³ он имел нормативную прочность (1,5-2 МПа). Состав ячеисто-бетонной смеси, %: 15-30 цемента, 35 шлама, 35 песка, 0-15 извести.

Производство обожженного кирпича из сырья, содержащего 10-50% бокситового шлама (остальное — глина), реализовано фирмой «Джулини» (ФРГ). При этом прочность кирпича выше, чем из традиционной шихты.

В полупромышленных условиях из смеси, включающей 10-50% красных шламов Павлодарского глиноземного комбината (остальное — песок), получили стеновой керамический материал. В опытно-промышленных условиях из керамических масс с добавлением 5-10% красных шламов изготовлена плитка, истираемость которой составила 0,03-0,07 кг/см³.

Байеровские шламы Уральского алюминиевого завода используются для отсыпки ограждающих и разделительных дамб, противофильтрационных экранов шламохранилищ.

В значительных количествах красные шламы применяются для устройства дорожного полотна, выдерживающего проезд большегрузных автомобилей.

По данным французской фирмы «Алюминий Пешине», красные шламы используются также в производстве красок (пигментных красителей, лаков), для десульфурации газов, в качестве катализатора гидрогенизации углей, при рекультивации почв.

Уровень использования красных шламов оценивается В.Ф.Протасовым примерно в 40%. Тем не менее некоторые крупные области применения красных шламов, например автодорожное строительство, нельзя признать достаточно эффективным. В данном случае, в отличие от комплексного использования нефелиновых концентратов, не извлекаются алюминий, железо, щелочи и другие составляющие этих материалов.

5.3.3. Утилизация отходов электролизного

и криолитового производств, лома алюминия

Проблема утилизации отходов электролизного и криолитового производств начала получать практические решения только в последнее время, причем одновременно на нескольких крупных предприятиях, с организацией специальных цехов, например на Красноярском алюминиевом заводе. На нем перерабатывается 13 видов отходов общей массой более 80 тыс. т в год (*Рибрик*).

Значительная часть отходов при производстве алюминия приходится на газовые и пылевые выбросы электролизных ванн. Из последних при электролизе глинозема в расплаве криолита выделяются газы, содержащие в основном фтористый водород, оксид углерода и пыль. Их очищают в скрубберах по сухой и мокрой (устаревшей) схемам.

Сухие скрубберы, работающие в замкнутом цикле с электролизерами, улавливают фтористый водород и пыль. Улавливающей средой служит глинозем, который способен адсорбировать до 4% HF. После использования его подают в электролизер. В нашей стране сухая очистка находится в начальной стадии внедрения (Кн. 2, разд. 3.4.2.1).

Обычно на алюминиевых заводах России применяют мокрую пылегазоочистку. В этом случае, взаимодействуя со скрубберными растворами извести или соды, удаляется до 97% фтора с образованием твердой CaF_2 или NaF (в растворе). Шлам фтористого кальция направляют в отвал, фторид натрия используют при варке криолита. Содержание глинозема в шламах достигает 50%.

На Новокузнецком алюминиевом заводе внедрена более рациональная технология переработки шламов мокрой газоочистки с применением реагентной солевой флотации. Основной продукт флотоустановки — фтористо-глиноземистый концентрат (400-500 кг/ч) при среднем содержании углерода в нем 3%. Концентрат возвращается на электролиз в количестве более 50 т/мес., повышая степень использования глинозема (Захаров).

На этом же заводе проведены опытно-промышленные испытания грануляции шламов мокрой газопылеочистки из отвалов. В 20-метровой вращающейся печи при температуре на ее входе 700-750°C получили гранулы с кажущейся плотностью около 2,5 г/см³, крупностью до 15 мм и с фракцией -1 мм не более 5%. Их применение на КМК взамен плавикового шпата при внепечном рафинировании стали (расход 2,5 кг/т) дало положительные результаты (Истомин).

На Иркутском и Братском алюминиевых заводах в течение двух лет на криолит и алюминиево-кремниевый сплав типа силумина перерабатывался кремнефтористый натрий. Технология включала предварительное спекание последнего с глиноземом и питание полученным спеком специальных электролизеров-маток. В течение суток в таком электролизере нарабатывалось 800-1000 кг жидкого электролита с содержанием 0,2-0,3% SiO_2 и около 1000 кг алюминиево-кремниевое сплава с содержанием кремния 4-7% (Истомин).

Основные отходы криолитовых производств — фторангидридовые. Они содержат около 90% растворимых и нерастворимых сульфатов кальция, 3-5% CaF_2 , 5-10% серной кислоты. На Полевском криолито-

вом заводе фторангидрит используют при выпуске примерно 500 т/год кирпичей, вводя его в исходное сырье в количестве 0,3% (Истомин).

К отходам в производстве алюминия можно отнести также отработанные футеровки алюминиевых электролизеров, или электродный бой. Его состав, %: 45-70 С; 4-15 Al; 2,0-2,8 Fe₂O₃; 8-17 F; 1,2-1,5 Са; 0,2-0,4 SO₄²⁻; 6-11 Na; 0,5-1,2 Mg; 0,1-0,4 SiO₂. Выход электродного боя оценивается в 40 кг/т алюминия (Киселев...). Крупные куски футеровки используют на предприятиях черной металлургии Западной Сибири. В частности, в 2001 г. на КМК были проведены доменные плавки с участием сортированного электродного боя (всего ~1600 т). Его удельный расход достигал в некоторые периоды 13 кг/т чугуна при коэффициенте замены кокса 0,6-0,8 кг/кг. По результатам плавки сделан предварительный вывод о том, что электродный бой, содержащий значительное количество углерода и легкоплавких соединений фтора, может быть эффективно использован в доменной шихте взамен части кокса, а также для улучшения шлакообразования и десульфурации (Волынкина...).

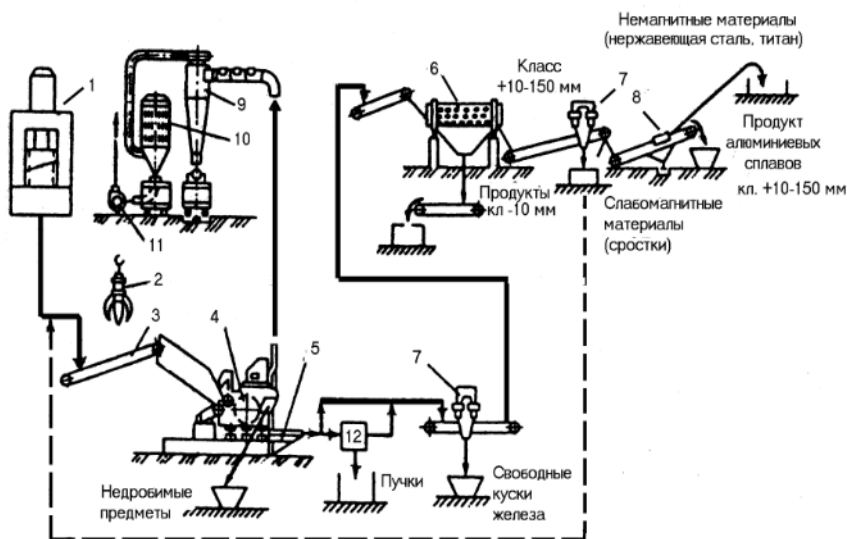
Вместе с тем основную долю отходов перерабатывают предприятия по производству вторичного алюминия. В западных странах в 90-х годах 20 в. они давали 35-40% всей продукции, причем темпы его роста превосходили выпуск первичного металла. Это обусловлено прежде всего расширением использования алюминия в автомобильной промышленности и для изготовления тары.

Комплексная линия переработки металлических алюминийсодержащих отходов включает следующие технологические операции: классификацию по крупности и видам исходного сырья, его фрагментизацию (резку на части), дробление с удалением недробимых предметов, аспирацию продуктов дробления, магнитную сепарацию в слабом и сильном магнитных полях, грохочение, электродинамическую сепарацию продуктов дробления (рис. 5.4).

Классификация используется для предварительной сортировки лома и других отходов на литейные (по внешнему виду изделия), габаритные (по размерам), деформируемые (по габаритным размерам и светлой окраске металла) и бытовые.

При *дроблении* лома получают смесь кусков цветных и черных металлов, неметаллических материалов крупностью до 150 мм. При этом предусматривается защита дробилок от поломок при попадании в них недробимых продуктов или пучков проволоки.

Предусматривается также, с использованием мощного воздушного потока системы пылеулавливания, выдувать из дробленого продукта мелкие неметаллические фракции (пыль, бумага, текстиль и т.п.).



**Рис. 5.4. Комплексная линия переработки отходов
алюминиевых сплавов:**

1 — фрагментатор; 2 — грейфер; 3 — конвейер; 4 — дробилка; 5 — питатель; 6 — грохот; 7 — магнитные сепараторы; 8 — ЭД-сепаратор; 9 — циклон; 10 — фильтр; 11 — вентилятор; 12 — устройство для удаления пучков

Магнитная сепарация в слабом магнитном поле предназначена для удаления из дробленой смеси кусков черного металла кл. 150-10 мм. Немагнитную часть рассеивают в барабанном грохоте. Надрешетный продукт вначале сепарируют в сильном магнитном поле для удаления сростков ферромагнитных включений кл. 150-10 мм, а затем подвергают *электродинамической сепарации* для выделения из смеси немагнитных материалов, нержавеющей стали, титана и медных сплавов. Продукты дробления подают в барабанный грохот для классификации по крупности.

Современная практика использования подготовленного алюминиевого лома, принятая, например, в Финляндии, состоит в его загрузке в плавильную печь с жидким алюминием, легирование и рафинирование чернового металла, разливку готового продукта в слитки, пригодные для последующей обработки.

В последнее время все большее внимание уделяется утилизации алюминиевой тары. Относительная чистота последней по примесям делает ее использование особенно эффективным, позволяя экономить свыше 90% энергоресурсов, затрачиваемых для получения первичного алюминия. В США ежегодный возврат тары превышает 900 тыс. т, в Японии — более 190 тыс. т. В этих и других (Швеция, Швейцария, Германия, Норвегия) странах ежегодное увеличение ее сбора в середине 80-х гг. 20 в. достигало 63-91%.

5.4. Ртутьсодержащие отходы

Ртуть — единственный металл, при обычных температурах находящийся в жидком состоянии. Температура его плавления составляет $-39,8^{\circ}\text{C}$, кипения — $356,6^{\circ}\text{C}$.

Области применения ртути многочисленны. В частности, в электротехнике и радиотехнике ее используют для изготовления ртутных выпрямителей, ламп дневного света, ртутных кварцевых ламп, сухих элементов, измерительных приборов (термометров, манометров). При обработке золотосодержащих руд ртуть употребляется для амальгамации золота. В основной химической промышленности она выступает в качестве жидкого катода при производстве хлора и едкого натра. Объемы и структура потребления ртути в России (2001 г.) при производстве различной продукции составляли, т: хлора и едкого натра — 120-130; винилхлорида — 15-17; термометров — 24-25; разрядных ламп — 7-8; сверхчистых материалов — 5-7; в золотодобывающей промышленности — 3-4; в целом — 191-213.

Вместе с тем ртуть и ее соединения очень ядовиты, по токсичности относятся к веществам 1-го класса опасности (кн. 2, разд. 2.6.2.2). Поэтому общемировая тенденция сводится к повсеместному сокращению применения ртути, в частности в России с 866 т в 1989 г. до 280-300 т в 1991-2001 гг. (Янин).

Из данных по объему потребления ртути следует, что большая часть (3/4) ее отходов возникает в промышленном производстве. Остальные образуются после использования различных ртутьсодержащих приборов и устройств. Однако все публикации настоящего времени описывают именно те или иные технологии утилизации последних. В этой части острее всего стоит проблема демеркуризации ртутьсодержащих ламп, а также батарей и отработанных гальваноэлементов (ГЭ), Общее содержание ртути в этих отходах в России оценивается в 250 т.

Известно несколько технологий демеркуризации ртутьсодержащих отходов: механических, механико-химических, термических, термических с криоконденсацией.

Механико-химический способ применяется в Австралии для ртутьсодержащих осадков. Технология предусматривает их обработку цементной пылью и известью при 52-62°C в течение 12 ч при рН среды, равном 12. В результате ртуть связывается в нерастворимые гидроксиды, осадок становится безопасным для его захоронения в почве (Обработка...).

Для пришедших в негодность ртутных ламп наиболее эффективным способом является их *термовакuumное обезвреживание*, в России разработанное, в частности, НПК «Меркурий».

Особенность термовакuumной технологии — применение термической возгонки ртути, ее органических и неорганических соединений в печи с незначительным разрежением. Для сбора, транспортирования и переработки ламп используются герметичные контейнеры, вмещающие 200 или 350 этих изделий либо ~1500 или 2500 горелок ламп ДРА. Загруженный контейнер герметично закрывают, доставляют в центр демеркуризации, устанавливают на технологический модуль, и только затем крышка контейнера открывается внутрь установки. В ней при 300-400°C ртуть и ее соединения возгоняются и улавливаются в системе газоочистки. По термовакuumной технологии с 1991 г. за 10 лет внедрено более 35 установок демеркуризации ртутьсодержащих ламп.

Комплекс по переработке брака, созданный на электроламповом заводе г. Саранска, рассчитан на утилизацию 3 млн изделий в год (Картузов...).

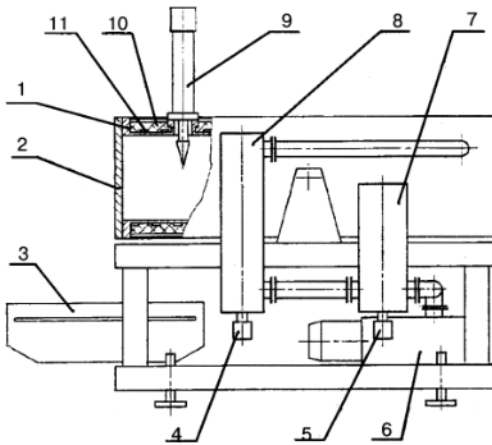
Термовакuumный способ пригоден также для отходов ртутьсодержащих батарей.

Интересно, что одна из немецких фирм применяет термовакuumную установку для утилизации до 30 т/год загрязненных маслом отходов механической обработки металлов (Wertstoffe...).

Термовакuumный с криоконденсацией способ демеркуризации положен в основу установки УРЛ-2М, созданной изобретателями г. Дубны (рис. 5.5). Он подходит для переработки люминисцентных ламп всех типов и других ртутьсодержащих отходов (термолиза, амальгам благородных металлов и др.).

Обрабатываемые люминисцентные лампы разрушают в демеркуриционной камере 1 установки с помощью специального ножа 9 повышенной прочности. Затем камеру вакуумируют, полученное ртутьсодержащее крошево нагревают до 380-450°C. Систему вакуумной откачки камеры образуют бустерный (усиливающий) паромасляный насос 7 и механический форвакуумный (для предварительной откачки)

**Рис. 5.5. Схема
установки УРЛ-2М:**



1 — демеркуризационная камера; 2 — крышка камеры; 3 — съемная мельница; 4 — съемный сборник ртути; 5 — силовой электрический шкаф; 6 — механический форвакуумный насос; 7 — бустерный насос; 8 — низкотемпературная ловушка; 9 — устройство для механического разрушения ламп; 10 — теплоизолятор; 11 — электронагреватель

насос 6. Вакуумирование камеры осуществляют через низкотемпературную ловушку 8 (НТЛ) со съемным сборником ртути 4. НТЛ является отличительной особенностью установки УРЛ-2М. Ее охлаждают до -60°C жидким азотом или, при необходимости, твердой углекислотой, получаемой при резком напуске в НТЛ сжиженной углекислоты из баллона. Для разрушения горелок ламп типа ДРЛ используют съемную мельницу 3, монтируемую на фланце камеры 1. В режиме демеркуризации ртутьсодержащих ламп фланец закрыт заглушкой. Производительность установки составляет 200 ламп/ч, содержание ртути в стеклообое $2,1 \text{ мг/м}^3$, в отходящих газах $3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3$.

Способ утилизации ламп, разработанный и внедренный Научно-исследовательским центром по проблемам управления ресурсосбережением и отходами, предусматривает их измельчение, нагревание стеклообоя для перевода ртути в парообразное состояние, очистку от нее технологических газов до санитарных норм. Метод позволяет на 95% удалить люминофор и выделить для вторичной цветной металлургии пять самостоятельных концентратов: алюминиевый (цокколи), медно-никелевый (выводы), медно-цинковый (латунные штыри), оловянно-свинцовый (припой) и свинцовый (ножки).

Исследования последнего времени за рубежом и в России позволили предложить технологии переработки люминесцентных ламп, основанные на том, что около 95-97% Hg в изделии, бывшем в эксплуатации, связано с люминофором и лишь 3-5% — со стеклом и прочими деталями. Эти данные лежат в основе способов демеркуризации ламп с использованием «сухих» и «холодных» технологических процессов. Их главная цель — максимальное полное выделение из лампы люминофора, основного носителя ртути.

Так, шведская фирма «MRT System» создала технологию утилизации отработавших ламп, основанную на процессе дробления и сепарации их в системе с пониженным давлением. В результате они разделяются на «чистое» стекло, алюминиевые цоколи, стеклянную смесь с включениями металлических частиц и на ртутьсодержащий люминофор. Его накапливают в особых емкостях. Ртуть из него выделяется в специальных дистилляторах. Технология используется в США, ряде европейских стран, Японии, Южной Кореи.

Известны также разработки американской фирмы «DYTEK», также основанные на холодной технологии. В соответствии с ними, лампа дробится в герметичных условиях на металлические детали и изоляцию, «чистое» стекло, ртутьсодержащий люминофор. Из последнего в блоке-реторте выделяется вторичная ртуть.

Отечественный аналог холодных технологий люминесцентных ламп основан на вибропневматическом разделении их на отдельные компоненты в системе с пониженным давлением (разработка ООО «НПП «Экотром»). Количество ламп, утилизируемых предприятием на установке «Экотром-2», превышает 7 млн штук в год. Она же используется на ряде других отечественных предприятий демеркуризации, начал ее экспорт (Польша, Украина). Технологический режим эксплуатации «Экотром-2» отвечает российским экологическим и санитарно-гигиеническим нормам (Тимошинин...).

Выпуск ртутьсодержащих гальванических элементов, прежде всего марганец-цинковых, начал четверть века тому назад. Потребность страны в них более 1 млрд штук в год. Сейчас они не утилизируются, поэтому ежегодно теряется около 20 тыс. т цинка, столько же марганца, 150 т ртути, 25 тыс. т железа.

Для переработки указанных отходов предлагается технологическая схема, на основе созданной в 80-х годах 20 в. опытно-промышленной установки, производительностью 170 кг/ч, мощностью 250 кВт. Схема предусматривает использование печи для нагрева ГЭ до 450°C при разрежении в ней до 50 Па и систему очистки технологического газа от пыли и ртути перед выбросом в атмосферу. Очистка включает циклон, фильтр-дожигатель, блок конденсаторов, сборник конденсата, блок адсорберов, газодувку. Фильтр-дожигатель должен обеспечивать финишную очистку от пыли и дожигание органических веществ до образования H_2O и CO_2 при температуре в его каналах 800-850°C. Вода и ртуть ожижаются при 35-40°C в блоке из пяти последовательно соединенных конденсаторов. Их разделение происходит в сборнике конденсата. Очистка от ртути реализуется в блоке из двух параллельных адсорберов с температурой газов на выходе 35-40°C (Борзых). Однако ни рассмотренная, ни какие-либо другие технологии утилизации ГЭ еще не реализованы.

Металлургические шлаки

6.1. Общие представления

Переработка первичного рудного сырья или вторичных материалов пирометаллургическими, т.е. связанными с появлением раскаленных материалов и расплавов, технологиями доминирует и в черной, и в цветной металлургии. При этом образуются целевые и нецелевые продукты. К первым относятся те, ради которых ведется процесс: товарные черные и цветные металлы или их сплавы, а также промежуточные продукты, в которых они концентрируются по ходу переработки. Нецелевыми продуктами являются пылевые и газовые выбросы, шлаки. Хотя они и не служат целью процесса, однако их появление в нем неизбежно.

Пыле- и газовыделения сопровождают все стадии извлечения металла из исходных шихт.

Шлак обеспечивает успешное выполнение ряда технологических операций, и его роль в получении качественного продукта велика. В частности, в него переходит так называемая пустая порода перерабатываемого сырья (оксиды Ca, Mg, Al, Si и др.), не содержащая целевых металлов, а также неизбежно — часть последних. В него извлекается основное количество примесей, присутствие которых в товарном продукте резко снижает его качество. Шлак защищает металл от вредных воздействий газовой атмосферы печи, предотвращая его нежелательное окисление. В ряде случаев через него передается тепло от газовой к металлической фазе. Наконец, наличие шлака зачастую снижает общую температуру процесса, что делает его более экономичным.

Для успешного выполнения столь разнообразных функций необходим шлак оптимального состава. Этого достигают, вводя в шихту (исходную смесь) для переработки определенное количество добавок (флюсов). Во многих случаях ими служат известняк или кварцевый песок, т.е. основной или кислый материал.

По окончании или в процессе самой плавки, периодически или непрерывно, жидкие шлаки выпускают из печи, охлаждают различными способами и далее отправляют на шлакоотвалы предприятий или в переработку. Наиболее крупнотоннажными являются доменные и сталеплавильные (конвертерные, мартеновские, электроплавки), литейные и ваграночные, а также отвалы шлаки производства тяжелых цветных металлов.

Шлаки — многокомпонентные системы (табл. 6.1). В них, помимо небольшого количества соединений или металлических королек (включений) целевых металлов, содержатся, как уже отмечено, оксиды кальция, кремния, алюминия, магния, а также другие оксиды, например фосфора, марганца, хрома, серы и т.п. При модуле M_0 основности — отношении $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$ — более 1 шлаки считают основными, при M_0 менее 1 — кислыми, при $M_0 \sim 1$ — нейтральными. Сталеплавильные шлаки являются обычно основными, медные и никелевые — кислыми, доменные — основными, кислыми или нейтральными.

Таблица 6.1
Состав крупнотоннажных металлургических шлаков, %

Шлак	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	P ₂ O ₅
Доменный	35-45	32-40	10-20	6-8	0,5-1,0	—
Конвертерный ЧМ	45-55	13-21	—	2-6	10-20	1,0-1,5
Мартеновский	31-56	16-22	1-10	6-14	6-18	0,6-2,1
Электросталеплавильный	55-60	18-23	5-10	9-14	<0,5	—
Плавка на медный штейн	4-10	35-45	4-10	До 2	30-45	—
Плавка на никелевый штейн	10-12	25-40	3-10	3-5	20-35	—

Выход шлаков значителен. Так, на 1 т выплавленного металла он составляет, кг: 270 доменных, 120 конвертерных, 145 электросталеплавильных, 160 мартеновских, 3000 при плавке на медные и никелевые штейны с содержанием металла 50-60%. Таким образом, шлаки — это наиболее крупнотоннажные твердые отходы металлургии.

Ежегодно в мире образуется 100 млн т доменных, 145 млн т конвертерных, 6 млн т электросталеплавильных шлаков. Объем их образования в России, по данным В.Ф.Протасова, составляет более 18 млн т/год для доменных и 11 млн т для сталеплавильных шлаков. Шлаковые отвалы дают свыше 80% всех техногенных образований черной металлургии. В них, по различным данным, накоплено 350-500 млн т материалов. Площади отвалов превышают 1 млн га.

В цветной металлургии заскладировано более 300 млн т отвальных шлаков, в том числе свыше 125 млн т — медной плавки и около 200 млн — никелевой.

Несмотря на то, что шлаки являются нецелевыми продуктами, объем их использования, особенно в черной металлургии, в настоящее

время значителен. Доменные шлаки утилизируют практически на 100%, сталеплавильные — на 60, медные и никелевые — на 40-47%.

Потребителем шлаков выступает ряд производств, однако в наибольшей степени их применяют при изготовлении строительных материалов. Имеются в виду прежде всего гранулированный шлак, щебень, песок, пемза, шлаковата, литые изделия, портланд- и шлакопортланд-цементы, шлакоситаллы. Шлаки используют также для извлечения металлов и иногда — в качестве минеральных удобрений. Рассмотрим подробнее основные направления их промышленной утилизации.

6.2. Грануляция шлаков текущей выдачи

Грануляция — процесс превращения выпускаемых из печи шлаковых расплавов, при резком их охлаждении, в кусочки размером 1-5 мм. При этом выполняются две задачи: исключаются стадии дробления шлаков; создается их стекловидная (аморфная) структура, в сравнении с кристаллической обладающая повышенной гидравлической активностью. Аморфная структура, в частности, обязательна при использовании шлаков для получения вяжущих портландцементного типа.

Наибольшее развитие грануляция получила в доменном производстве (шлаки применяют в цементной промышленности) и в цветной металлургии (дробление шлаков с целью облегчения их уборки и для утилизации при дорожно-строительных работах). Сталеплавильные шлаки гранулируются труднее, так как имеют более узкий интервал жидкотекучести, т.е. меньшую разницу температур перехода из расплавленного состояния в твердое. Отметим основные особенности грануляции, преимущественно на примере доменного передела.

Способы грануляции достаточно разнообразны и поэтому нуждаются в классификации. Последняя обычно выполняется по агрегатному состоянию охлаждающего агента и местоположению установок.

По *агрегатному состоянию* способы грануляции разделяются на мокрые, полусухие и сухие.

В *мокрых способах* охладителем является вода. Они реализуются в бассейновых и желобных установках.

В *полусухих способах* (гидрожелобных, барабанных и водовоздушных) охлаждение выполняется меньшим количеством воды, зачастую в комбинации с воздухом.

В *сухих способах* непосредственным охлаждающим агентом служит воздух, вода в прямом контакте со шлаком не участвует.

Наиболее часто для охлаждения используется вода. Как следствие, мокрая грануляция значительна по масштабам. В начальной стадии

этого процесса расплав с температурой 1300-1400°C разбрызгивается при соприкосновении его с водой, сопровождаемом микровзрывами. После затвердевания еще раскаленный шлак дополнительно дезинтегрируется под действием термических напряжений, возникающих в быстро остывающем твердом теле. Насыпная масса гранулированного шлака, в зависимости от применяемого способа его охлаждения, составляет 800-1000 кг/м³.

Из мокрых способов грануляции наиболее давним и простым является *бассейновый*. В данной технологии расплав непосредственно из ковша или по наклонному желобу сливают в бассейн с водой. Последний иногда разделяют на секции. Это обеспечивает возможность одновременных слива и выгрузки гранулированного шлака. Ее ведут грейферным краном на площадку для вылеживания и обезвоживания или непосредственно в бассейн. Очевидный недостаток бассейнового способа — высокая (15-30%) влажность шлака. Излишняя влага является не только балластом, но и создает проблему размораживания масс при их перевозке с разгрузкой в зимнее время. Расход воды в бассейновом способе велик и составляет 3 м³/т шлака.

Желобной способ предусматривает грануляцию при низком давлении воды в желобе. Граншлак отгружают скреперной лебедкой и экскаватором. Способу присущи те же недостатки, что и бассейновому методу.

Полусухая грануляция более прогрессивна. Она требует меньшего (до 2 м³/т гранулята) расхода воды, обеспечивает относительно низкую (10-20%) влажность продукта, более производительна. Эта технология, особенно гидрожелобной и барабанной способы, преобладает на металлургических заводах.

Грануляция шлака на *гидрожелобных* установках предусматривает шлакоприемную ванну, желоб длиной 3-20 м и с уклоном 5-15°, сопловые насадки (диам. 9-15 мм) для подвода сверху в желоб воды. Давление последней (до 0,5 МПа) значительно превышает используемое в желобном способе, что позволяет снизить ее расход. Струей воды шлаковая пульпа транспортируется непосредственно на склад. Стекающая вода поступает в отстойник, из которого перекачивается в систему оборотного водоснабжения.

Барабанная грануляция предполагает наличие шлакоприемной ванны. Из нее шлак попадает в широкий лоток со щелевыми соплами для подачи его под струю воды с давлением 0,2-0,5 МПа в количестве 0,8-1,0 м³/т шлака. С лотка шлаковая пульпа попадает на лопастной грануляционный барабан длиной 1,5-2,0 и диаметром 1,2-1,4 м. При его вращении с частотой 250-600 мин⁻¹ лопасти разбивают гранулы шлака на мелкие частицы и отбрасывают их на 20-40 м. Готовая продукция отгружается грейферным краном. Охлаждение барабана водой осуществ-

ляется различными способами. Например, воду подают в его полую ось. Далее через отверстия в стенках барабана она выбрасывается наружу.

Недостатки способа: наличие интенсивно вращающихся механизмов (частые ремонты барабана); пониженное качество продукции, имеющей значительное содержание шлаковых волокон.

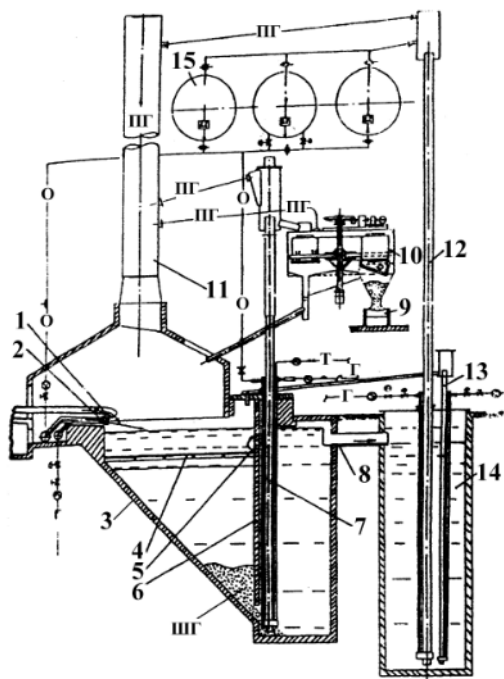
Водо-воздушная грануляция заключается в том, что начальная стадия дробления и охлаждения расплава проводится небольшим (до $0,7 \text{ м}^3/\text{т}$ шлака) количеством воды. Окончательная грануляция осуществляется за счет подачи сжатого воздуха (до $100 \text{ м}^3/\text{т}$).

Установки сухой грануляции — разработки последнего времени. Они получают распространение за рубежом, в частности в Великобритании. Одна из таких установок разработана фирмой *Quaerner Davu*. Основными элементами в ней являются вращающийся с переменной скоростью колпак, на который подают струю жидкого шлака с температурой 1500°C , и водоохлаждаемая изнутри цилиндрическая камера (диам. 18-20 м). Падающая на колпак струя разбивается на мелкие частицы, затвердевающие без слипания. Они попадают на кольцевой подвижный слой гранулята, продуваемый воздухом, и выпускаются при температуре 300°C в карманы, а оттуда на отгрузочный конвейер. Отсутствие прямого контакта с водой и быстрое охлаждение шлака исключают появление сероводорода и сернистого ангидрида, выделяющихся в мокром и полусухом способах грануляции. Нагретый до $500\text{-}700^\circ\text{C}$ воздух может быть использован для сушки материалов, в том числе шламов, для получения пара в количестве $\sim 0,55 \text{ ГДж/т}$ шлака при КПД 50% (*Masauley*).

Сухая грануляция более экономична, так как позволяет удешевить дробление шлаков, получить продукт с влажностью, близкой к нулевой, снизить загрязнение окружающей среды. Применительно к переработке жидких ваграночных шлаков она реализована на Синарском трубном заводе (Свердловская обл.). Технология предусматривает подачу расплава непосредственно из вагранки в приемную демпфер-воронку установки, а затем на цепной транспортер. На нем расплав резко охлаждается и дробится. Материал пригоден для производства вяжущих.

При классификации по признаку *местоположения* различают грануляционные установки *припечные*, располагаемые непосредственно у плавильных агрегатов, и *централизованные*, с подачей к ним шлаков в чашах.

Припечные установки более прогрессивны. Они позволяют избежать «подствывания» шлака, приводящего к нарушению технологии его слива на централизованных установках, тогда как температура расплава, поступающая в припечную грануляцию, составляет $1480\text{-}1620^\circ\text{C}$.



**Рис. 6.1. Технологическая схема
припечной грануляционной установки:**

1 — желоб подвода расплавленного шлака; 2 — гранулятор; 3 — бассейн; 4 — решетка; 5 — отверстие; 6 — скиммерная стенка; 7 — шлаковый эрлифт; 8 — лоток; 9 — коробки; 10 — обезвоживатель; 11 — вытяжная труба; 12 — водяной лифт; 13 — шламовый эрлифт; 14 — колодец; 15 — напорные баки; ШГ — шлак гранулированный; О — вода оборотная; Т — вода техническая; Г — сжатый воздух; ПГ — паро-воздушная смесь

Впервые припечной способ грануляции в отечественной черной металлургии был использован на заводе «Криворожсталь» (1974 г.), а в цветной — с 1998 г. на Надеждинском металлургическом заводе (г. Норильск). Установка Надеждинского завода (рис. 6.1) по техническому уровню превосходит известные ранее зарубежные и отечественные решения (Зайнуллин...).

Работа установки заключается в следующем. Расплав шлака из печи по желобу 1 сливается на поток водо-воздушных струй, истекающих из гранулятора 2, диспергируется и в виде раздробленных частиц

погружается в слой воды, поддерживаемый на постоянном уровне в бассейне 3. Негабаритные куски шлака задерживаются решеткой 4, а образовавшийся пар по трубе выбрасывается в атмосферу. При погружении в воду частицы шлака затвердевают, по наклонным стенкам бассейна 3 скатываются к всосу эрлифта 7 и в виде пульпы перекачиваются им в коробки 9 обезвоживателя 10.

При движении коробок вода из граншлака отфильтровывается через сетчатые днища, а обезвоженный граншлак при открывании днищ коробок высыпается через бункер-воронку на ленточный конвейер.

Подаваемая на грануляцию оборотная вода поступает из напорных баков 15 в водо-воздушный гранулятор 2, где поток воды разгоняется струями воздуха для обеспечения соответствующей дисперсии расплава при нехватке давления водяного столба. Отработанная вода из приемного бункера через проем под скиммерной стенкой 6 либо (в случае завала этого проема граншлаком) через верхний переток-отверстие 5 поступает в эрлифтный отсек, частично осветляется, перетекает по лотку 8 в колодез 14, забирается водяным лифтом 12 и подается в напорный бак 15 для очередного цикла и взмучивания шлака на всосе шлакового эрлифта 7.

Потери воды на испарение и механический унос за счет остаточной влажности граншлака компенсируются подпиточной водой из заводской системы. Избыток воды сливается в буферную емкость с последующим возвратом для подпитки.

Исходя из существующих на заводе возможностей, для грануляции расплава шлака применили водо-воздушный гранулятор. Обратная вода водяным эрлифтом перекачивается в емкости, установленные на отметке 22 м, и трубопроводами подается в водяную камеру гидромонитора со встроенными воздушными соплами. Вода на выходе из гидромонитора разгоняется воздушными струями, что обеспечивает гарантированное разбивание струи расплава и безаварийную работу установки.

Исследования работы установки в промышленных условиях показали, что практически все параметры соответствуют проектным значениям: производительность эрлифта по шлаку до 3 т/мин; влажность граншлака 2-3%; расход воздуха на шлаковый эрлифт при номинальной производительности 3 т/мин составляет до 70 м³/ч.

Гранулированные шлаки, особенно доменные, дефицитны, поскольку в значительных количествах используются в производстве цемента и других строительных материалов.

Применение грануляции в целом улучшает также экологическую обстановку в районах расположения металлургических предприятий, так как значительно сокращаются площади земельных угодий, отчуж-

даемые под шлаковые отвалы. Вместе с тем этот процесс порождает другие, хотя и менее масштабные, экологические проблемы.

Так, при мокрых и полусухих способах грануляции тепло шлаков в основном расходуется на испарение воды, т.е. безвозвратно теряется. Применительно, например, к доменной плавке это составляет около 3,5-5% ее тепловых потерь.

Использование воды для грануляции требует затрат на организацию оборотного водоснабжения, очистки ее от взвесей, обезвоживания получаемого продукта, мер по борьбе с коррозией металлических конструкций. Суммарные затраты на данные операции в 2-3 раза выше, чем на собственно грануляцию.

Оборотные воды грануляционных систем имеют, как правило, температуру 45-75°C, взвешенные вещества (до 2 г/л), щелочную реакцию (рН 9-11) и высокую жесткость (18-34 мг-экв/л). Они содержат также известь (0,8-2,6 ммоль/л), сероводород (15-175 мг/л), тиосульфаты (30-100 мг/л) и аммиак (20-100 мг/л) при общей минерализации до 5,15 г/л. Сброс такой воды не только вызывает тепловое, химическое и механическое загрязнение водоемов, но и в ряде случаев не допустим, например при контакте оборотной воды и атмосферы при наличии в первой гидросульфидов, которые станут окисляться в тиосульфаты.

Кроме того, при контакте расплава с водой она интенсивно испаряется. При взаимодействии пара со шлаком в условиях высоких температур образуются серосодержащие загрязнители (H_2S , SO_2 , H_2SO_4 и др.), переходящие в газовую фазу. Их количество зависит от концентрации серы в шлаке и может быть значительным (до 2 кг H_2S на 1 т доменного шлака).

Парогазовыделение обуславливает необходимость оснащения грануляционных установок системами улавливания выбросов (зонты, местные отсосы) и их нейтрализации. Обычно этого добиваются введением известкового молока в газоочистные устройства и воду грануляции. Однако наличие высокощелочной среды в резервуарах приводит к поглощению углекислого газа из атмосферы с образованием осадка карбоната кальция в коммуникациях (трубопроводах), быстро приводящего к их зарастанию.

6.3. Получение щебня и песка с извлечением металла

Щебень — распространенный строительный материал. Он широко используется в качестве крупного заполнителя при производстве бетонов, применяется для устройства оснований и подстилающих слоев автомобильных и железных дорог. В настоящее время для его получения в

равной мере привлекают каменные материалы естественного и искусственного происхождения. Добычу первых ведут в специальных карьерах, в качестве вторых используют ряд промышленных отходов. Среди них основное место занимают различные виды шлаков крупнотоннажных металлургических производств. Шлаковый щебень по своим свойствам (прочность, устойчивость, морозостойкость) соответствует производимому из горных пород и заменяет его с эквивалентом, равным единице. Допустимые размеры его фракций варьируют от 5-10 до 70-120 мм.

Щебень получают из медленно охлажденных жидких шлаков (литой щебень), ковшовых остатков текущей выдачи шлаков (коржей), а также отвалных шлаков. Медленное охлаждение способствует образованию кристаллической структуры щебня.

Различают первичную и вторичную переработку шлаков текущей выдачи и из отвалов.

На первичной стадии шлаки текущей выдачи охлаждают, по возможности дезинтегрируя их при этом различными способами. Вторичная переработка шлаков осуществляется в дробильно-сортировочном отделении. Она предусматривает также извлечение из них металла. Естественно, что при переработке шлаков из отвалов отсутствует стадия их охлаждения.

Рассмотрим подробнее технологию производства щебня на примере доменных шлаков, на что расходуется около 20% последних.

На стадии первичной переработки шлаков текущей выдачи чаще всего используют *траншейный* способ получения литого щебня, который реализуют вблизи доменных печей. В этом случае расплав сливают в траншею слоями толщиной 80-100 мм. Затвердевание слоя длится 20-30 мин, затем его поверхность орошают водой. Как следствие, предотвращается адгезионное сцепление образовавшейся поверхности, после испарения с нее влаги, со следующим слоем шлака, сливаемого в траншею. Общая высота слитого в траншею материала достигает 2 м. Площадь слива превышает иногда 11000 м². После двухдневной выдержки застывшие слои разрабатывают экскаватором и отправляют в дробильно-сортировочное отделение на вторичную переработку. В отделении используются дробилки различного типа (конусные, валковые, роторные), но чаще — щековые. Дробленый шлак сортируют на грохотах, получая рассеянный на различные фракции, т.е. фракционированный, щебень. Производительность дробильно-сортировочного оборудования достигает 200-300 т/ч.

Шлаковые коржи также являются заметным источником изготовления щебня. Они образуются при застывании части шлака, выпущенного из печи в ковш, при транспортировании его на различные шлакоперерабатывающие установки или шлакоотвалы. Коржи составляют в среднем

25-30% массы жидких шлаков. Отделение их переработки представляет собой траншею для приема ковшовых остатков, оборудованную магнитно-грейферным краном для предварительного дробления и извлечения крупного металла. Ковши выбивают ударами груза по днищу и кромке чаши. Куски после отбора металла далее отправляют в дробильно-сортировочное отделение для получения фракционированного щебня.

На ряде заводов коржи вывозят в отвал, проводя там их первичное дробление с отбором металла. Выпускаемый в этом случае щебень является рядовым, представляющим смесь фракций менее 120 мм.

Получение щебня из шлаковых отвалов — явление последнего времени. Такое производство освоено в 1999 г. на Чусовском металлургическом заводе. Помимо выдачи щебня различных фракций, из шлака магнитной сепарацией выделяют металлопродукт, содержащий 75-80% железа, 3-4% углерода и 0,8-1,1% титана. Его возвращают в доменный передел в составе агломерата или загружают непосредственно в доменную печь (Использование..., 2000).

Мощность установок по производству щебня может достигать нескольких миллионов тонн в год.

Схемы переработки сталеплавильных (мартеновских и конвертерных) шлаков на щебень с параллельным извлечением металла в значительной степени повторяют принятые для доменных.

Сталеплавильные шлаки поступают на первичную переработку в ковшах в жидком виде или в виде смеси твердых и жидких фаз.

Жидкий шлак сливается в траншею бескранового типа, где охлаждается водой при расходе 0,10-0,15 м³/ч на 1 м² площади. Интенсивное охлаждение приводит к нарастанию напряжений, образованию микротрещин и термическому разрушению шлакового монолита. Скорость его охлаждения при термодроблении возрастает в 30-50 раз, выход мелких фракций увеличивается в 2-3, а извлечение металла — в 1,5 раза.

Остывший шлак разрабатывается экскаватором. Перед кантовкой следующей партии шлака участок очищают, скопления воды засыпают кусковым шлаком во избежание взрывов. Рассмотренный способ утилизации жидких шлаков получил название *термоударного*.

При переработке *смеси жидких и твердых шлаков* они выгружаются в траншею, оборудованную магнитно-грейферным краном, охлаждаются водой, дробятся падающим грузом и из них магнитной шайбой извлекается металл. При такой технологии процесс термодробления проходит слабее, и в шлаке увеличивается содержание крупных кусков.

Застывшие шлаки (ковшовые остатки) выгружаются в отдельную траншею, оборудованную магнитно-грейферным мостовым краном.

При первичной переработке из шлака выделяется крупный стальной лом, составляющий обычно 60-65% металла от его общего содержания.

Зашлакованность его, как правило, не превышает 5-7%, поэтому он не нуждается в дополнительной очистке перед употреблением; требуется лишь его разделка на габаритные куски (разбиванием или резкой).

Сталеплавильные шлаки после выделения крупного стального лома содержат до 8% металлического железа в виде включений размером от десятков до долей миллиметра, что вызывает необходимость вторичной переработки шлаков с максимальным извлечением металла в дробильно-сортировочных отделениях.

Утилизация сталеплавильных шлаков текущей выдачи применяется относительно недавно, поэтому значительная их часть накоплена в шлакоотвалах, которые являются крупным резервом для выпуска щебня.

Отвалы шлаки металлургическими предприятиями перерабатываются по нескольким схемам. Наиболее простым является извлечение из них металла с помощью передвижных магнитно-сепарационных установок.

Извлечение наиболее крупных включений металла осуществляется с помощью магнитной шайбы, подвешиваемой к стреле экскаватора. Затем он на виброгрохоте разделяется на крупную и мелкую фракции, из которых первая попадает в самокантующиеся контейнеры, а вторая — в открытые бурты.

Главным недостатком схемы является то, что отсепарированный шлак вновь складировается в отвал, хотя его можно использовать в дорожном строительстве.

Если технологии переработки доменного, мартеновского и конвертерного шлаков достаточно близки, то по отношению к электросталеплавильному шлаку они не приемлемы. Это обусловлено особенностями его вещественного состава, ведущим минералом которого является двухкальциевый силикат. Охлаждение расплава сопровождается полиморфными превращениями в силикате, что приводит к разрушению (распаду) электропечного шлака с образованием пылевидного продукта. Степень распада достигает 90%.

Перегрузка порошкообразного шлака из траншеи на вторичную переработку или в транспорт сопровождается сильным пылевыделением и «вытеканием» шлака из грейферов. На практике применяется технология переработки распадающихся шлаков с отбором мелких фракций с помощью пневмокласификатора. Класификатор и вся система отбора пыли находятся под разрежением, что исключает пыле-газовые выбросы. После пневмокласификации обеспыленный продукт можно подвергать обычной механической переработке, а пылевидные фракции использовать в качестве муки для известкования кислых почв или активной добавки для получения вяжущих.

Дезинтеграция, снижение прочностных свойств в некоторых случаях могут наблюдаться также у мартеновских и конвертерных шлаков.

Причиной этого служит наличие свободной (незагасившейся) извести. Ее вредное влияние можно устранить 2-3х-часовой пропаркой или длительным (до нескольких лет) вылеживанием шлаков на специальных площадках, сопровождая его увлажнением материала.

Скрап, извлеченный при вторичной переработке шлака, перед использованием в металлургических агрегатах требует предварительной очистки и сортировки, так как его зашлакованность достигает 50-60%.

Для очистки скрапа от механически связанной минеральной составляющей имеется несколько способов, но внедрен в производство лишь барабанный. Впервые он был использован на установке Ждановского металлургического комбината. На ней барабан диаметром 1,8 и длиной 5 м расположен под углом 2-5° в самом начале установки, сразу же за приемным бункером и опрокидной колосниковой решеткой. Так как крупные куски представляют собой в основном металл, то он остается на колосниковой решетке и сбрасывается при ее опрокидывании. Металл и шлак, проходящие через решетку, в течение 5 мин возвращаются в барабане. При этом происходит очистка металла и дробление шлака. Металлические включения играют роль мелющих тел. Их зашлакованность после обработки снижается с 40-60 до 10%.

Однако на многих заводах металлопродукт, зашлакованный до 15-40%, используется непосредственно в сталеплавильном производстве, до 40-50% — в доменном, и до 50-70% — в агломерационном. При этом достигается значительный экономический эффект, так как металл, извлекаемый из шлака, на 30-40% дешевле привозного металлолома.

Следует отметить, что последнее десятилетие ознаменовалось усилением внимания к проблеме использования шлаковых отвалов, прежде всего сталеплавильных, которые до последнего времени практически не утилизировались. Крупные установки введены на ряде металлургических комбинатов.

Так, на НТМК в 1996 г. сдан в эксплуатацию самый большой в Европе (мощность 3 млн т/год) комплекс по утилизации отвальных сталеплавильных шлаков. В 2000 г. на нем переработано свыше 920 тыс. т отвального шлака и получено около 150 тыс. т металлопродукта, а также щебень и щебеночно-песчаные смеси. Объем первоначально извлекаемого металлопродукта составляет примерно 20% массы отвального шлака. Содержание железа в нем зависит от размера фракции.

Фракция, мм	0-10	10-120	120 и более
Содержание железа, %	55-60	60-70	75-90

Мелкую фракцию направляют в агломерационное производство, среднюю — в доменное, крупную — на выплавку стали.

Орско-Халиловский металлургический комбинат построил установку производительностью 500 тыс. т/год по сортировке отвальных мартеновских шлаков и перепрофилировал дробильно-сортировочную фабрику Новокиевского рудника для переработки шлаков текущей выдачи.

На Магнитогорском металлургическом комбинате с 1994 г. эксплуатируется установка, рассчитанная на использование 2,0-2,2 млн т/год текущих конвертерных и отвальных мартеновских шлаков. Из них выделяют более 400 тыс. т магнитного продукта, используемого в агломерационном (114 тыс.) и доменном (37 тыс.) производствах (Переработка...).

На КМК с 2003 г. отвальные мартеновские шлаки отправляют на дробильно-сортировочную установку. Выделяемый на ней скрап размером 13-20 мм и крупнее применяют в доменном и мартеновском производствах, более мелкий можно утилизировать в мартеновском и агломерационном производствах (Использование..., 2004).

Помимо доменных и сталеплавильных, известен опыт применения для производства щебня шлаков цветной металлургии и ферросплавных. В частности, шлаки медной и никелевой плавов, как правило, по прочностным характеристикам, теплофизическим свойствам, коэффициентам износо- и кислотостойкости значительно превышают доменные. Поэтому переработка шлаков цветной металлургии на щебень после извлечения ценных металлов — наиболее оптимальный путь решения проблемы их утилизации.

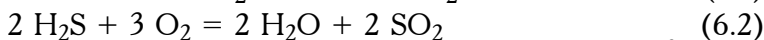
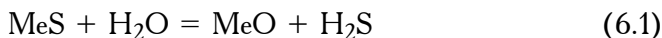
При получении щебня дроблением неизбежен выход фракции менее 5 мм, которая как щебень некондиционна, но отвечает по крупности пескам (5,0-0,14 мм). В частности, при дроблении доменных шлаков образуется до 15-20% песка с насыпной плотностью 1320-1370 кг/м³. Он полностью используется при изготовлении рядового бетона, гипсобетона, железобетонных труб, гипсо-шлаковых перегородок. Песок из сталеплавильных шлаков применяется как наполнитель асфальтобетона. В качестве мелкого заполнителя бетона утилизируется фракция 5-0 мм отвальных шлаков медной и никелевой плавов и т.д.

6.4. Выпуск других строительных материалов собственного производства

6.4.1. Шлаковая пемза

Шлаковую пемзу, или *термозит*, получают вспучиванием расплава металлургических, обычно доменных, шлаков ограниченным количест-

вом воды при их быстром охлаждении с последующей кристаллизацией пористой массы. В результате появляется продукт с меньшей, чем у исходного шлака, плотностью. Образование пор в расплавленном шлаке — следствие выделения газов при взаимодействии его сульфидов, воды и воздуха:



Характеристики пемзы: насыпная плотность 600-800 кг/м³, прочность 75-125 кг/см², пористость 48-55%, размер пор не более 10⁻³ мкм, теплопроводность в засыпке 0,18-0,28 Вт/(м·°С), морозостойкость более 15 циклов.

Области применения термозита: заполнители при производстве легких бетонов и конструкций, теплоизоляционная засыпка. Его использование снижает массу ограждающих конструкций зданий по сравнению с кирпичом на 10-15% и расход цемента — на 15-20%.

Существует несколько способов поризации расплава: бассейновый, барабанный припечной, траншейный, струйный, гидроэкранный и др.

Наиболее распространенными способами производства пемзы, особенно за рубежом, являются бассейновый и барабанный припечной.

Бассейновый способ предусматривает слив шлака с температурой 1250-1320°С в ванну-бассейн. Там он обрабатывается струями воды под давлением 0,08-0,1 МПа, поступающими через перфорированное дно. При расходе воды 0,2-0,4 м³/т шлака его вспучивание происходит в течение 2-3 мин, кристаллизация и формирование пемзы продолжаются 6-8 мин. Затем бассейн наклоняют и материал попадает в приямок. Оттуда он грейфером перегружается на промежуточный склад, где в течение 3-5 ч охлаждается до 100-150°С, после чего деинтегрируется на валковых дробилках и сортируется на грохотах.

В *барабанном* способе (рис. 6.2) шлак из ковша 1 по наклонному желобу 2 сливается в приемную ванну 3. Там он предварительно вспучивается под действием струй воды, выходящих из гидронасадки под давлением до 0,6 МПа. Вспучившаяся пластичная масса по лотку 5 подается на лопастной барабан 6, на наружной поверхности которого находятся продольные полые ребра. Вода подается внутрь барабана и под действием центробежной силы выбрасывается через отверстия в ребрах (лопастях), разбивая шлак на гранулы. Они имеют размер 8-16 мм и насыпную плотность 650-850 кг/м³. Эта технология более экологична по сравнению с бассейновой, так как отличается небольшим выделением сернистых газов вследствие короткого контакта горячих шлаков с водой.

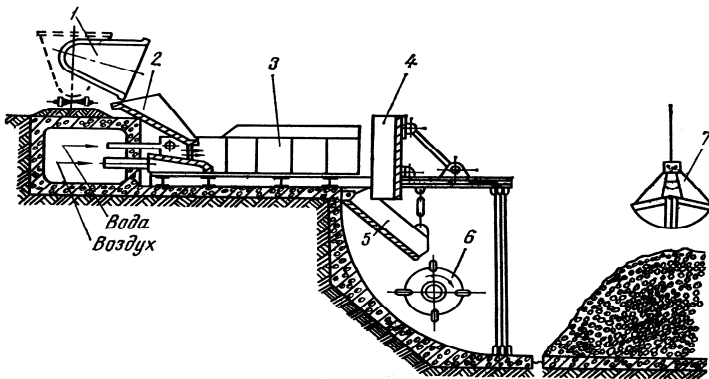


Рис. 6.2. Схема установки по производству пемзы с применением лопастного барабана:

- 1 — шлаковый ковш; 2 — наклонный желоб; 3 — приемная ванна;
4 — экран; 5 — направляющий лоток; 6 — лопастый барабан; 7 — грейферный кран

Траншейный способ наиболее прост. Траншеи устраиваются так же, как и при получении шлакового щебня. Сущность технологии сводится к обработке шлака водой при его сливе из ковша. Воду подают через брызгала с эвольвентными соплами. Их располагают группами, обеспечивающими при сливе шлака тонкий распыл воды по всей поверхности траншеи. Это обеспечивает получение относительно мелкопористого продукта. Поризованная масса падает в траншею и кристаллизуется, образуя слой толщиной 100-300 мм. Для окончательной кристаллизации материала его в течение 1,5 ч поливают водой. На увлажненную поверхность производится слив второй порции шлака.

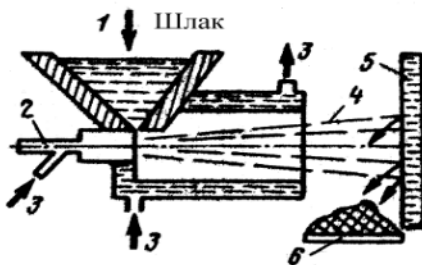


Рис. 6.3. Схема струйного аппарата для получения пемзы

Общая его высота в траншее достигает 3,0-3,5 м. Отгрузку продукта из траншеи для дробления и сортировки ведут транспортерами. Фракционированную пемзу подают на открытый склад.

В *струйном* аппарате (рис. 6.3) струя 2 энергоносителя (сжатый воздух или пар) эжектирует воду 3. Образующаяся смесь с высокой кинетической энергией разбивает

струю вытекающего из приемной камеры 1 шлака, вспучивает и охлаждает его, разбивает на отдельные гранулы. Поток раскаленных гранул выносится струей энергоносителя из аппарата, ударяется о водоохлаждаемый экран 5 и в виде плоских кусков опадает на пластинчатый транспортер 6. Во время движения последнего полученная пемза слипается, окончательно охлаждается, образуя застывшую массу шириной 60-80 и толщиной 15-30 см. Она передается на дробление и сортировку. Образующие попутно песок (фракция 5-0 мм) и шлакопемзовый щебень размером 5-60 мм складываются в отдельные штабеля. Преимущества аппаратов: относительная долговечность вследствие отсутствия движущихся частей, контактирующих с расплавленным шлаком; простота и низкая стоимость конструкции.

Гидроэкранный способ — разновидность струйной технологии. В этом способе расплавленный шлак через приемную воронку сливают в футерованный желоб. Там он струями воды, подаваемыми с торца желоба, разбивается на капли. Шлако-водная масса, с целью формирования равномерной пористой структуры, выбрасывается на водоохлаждаемый экран, где происходит ее вспучивание, затем на второй желоб, где дополнительно обрабатывается водой, и на второй экран. Полученный полупродукт попадает в приямок, где частично кристаллизуется, грейферным краном перегружается на промежуточный склад для полного охлаждения и окончательной кристаллизации. После промежуточного склада материал подвергают дроблению и сортировке, а затем отправляют на склад готовой пемзы. Рассев ее ведется на фракции 5-0, 10-5, 20-10 и 40-20 мм.

Производство пемзы, как и гранулированного шлака, сопровождается образованием в парогазовой смеси сернистых соединений (H_2S , SO_2) в концентрациях, превышающих ПДК, а также пылевыведением (до 3-4 г/м³). Снижения выбросов можно достичь, интенсифицируя охлаждение пемзы еще до начала вылеживания на площадке, а также используя безводные способы ее производства.

6.4.2. Минеральная вата и изделия из нее

Одна из областей широкого использования изделий из шлаковых расплавов — изготовление тепло- и звукоизоляционных материалов, в частности минеральной ваты и плит. В общем выпуске теплоизоляции минеральная вата и плиты на ее основе составляют более 50%.

Малая теплопроводность этих изделий обусловлена высокой пористостью. Например, минераловатный войлок на синтетической связке имеет объемную массу 50 кг/м³, истинную пористость 98% и коэф-

фициент теплопроводности в 20 раз более низкий, чем у кладки из красного кирпича. Минераловатные изделия могут применяться при температурах до 600°C. Они имеют относительно низкую стоимость, огне- и биостойки и обладают малой гигроскопичностью.

Минеральная вата на 80-90% состоит из волокон диаметром до 7 мкм, длиной 2-10 мм, а также содержит шарообразные или грушевидные корольки, ухудшающие ее свойства.

Основное сырье для выпуск минераловатных изделий — кислые доменные шлаки, т.е. имеющие высокое содержание оксидов кремния и алюминия, а также ваграночные и мартеновские, медные и никелевые отвальные и др. Из них производят более 80% этих материалов.

Минеральную вату получают, воздействуя энергоносителем (газообразным или механическим) на струю силикатного расплава. Последний представляет собой или жидкий шлак текущей выдачи (ваннный способ), или специально расплавленный твердый кусковой шлак (ваграночный способ).

Существуют три основных способа производства минеральной ваты из силикатных расплавов: *дутьевой*, *центробежный* и *комбинированный*. В первом случае энергоносители (воздух или пар под давлением 0,7-1 МПа) направляют на горизонтальную или вертикальную струю расплава под углом 10-20° к ней. При центробежном способе минеральную вату из расплава получают с помощью одно-, двух- и многоступенчатых вращающихся дисков.

Наиболее эффективен комбинированный центробежно-дутьевой способ фирмы «Стилмеш-Франсэз», внедряемый у нас с 1961 г. (рис. 6.4). Им производят около 85% минераловатной продукции в

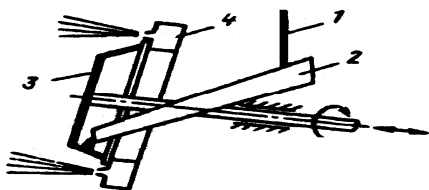


Рис. 6.4. Схема центробежно-дутьевого способа получения минеральной ваты:

1 — струя расплава; 2 — лоток; 3 — вращающаяся чаша; 4 — кольцевое сопло

стране. Он заключается в том, что расплав, поданный на вращающуюся водоохлаждаемую чашу, сбрасывается с ее кромки в виде пленок, струй и капель, которые, подвергаясь воздействию энергоносителей, расщепляются на элементарные струйки, затвердевающие в виде волокон диаметром 5-10 мкм. Такие чаши-центрифуги позволяют перерабатывать до 2-2,5 т/ч расплава с вы-

ходом волокна до 80% при расходе пара (или воздуха с температурой до 400°C) 1,2-1,4 т на 1 т ваты.

Необходимо отметить, что так называемая «сырая» вата практически не производится. Заводы в основном выпускают мягкие, полужесткие и жесткие *минеральные плиты*. С этой целью раздув струи расплава осуществляют в камере волоконосаждения, типовые размеры которой равны 10 × 1,5 × 4 м. По всей длине и ширине камеры устанавливают сетчатый транспортер, сквозь который просасывают воздух. Формируемую минераловатную поверхность увлажняют раствором связки (битума, синтетической смолы и т.д.). При выходе из камеры волоконосаждения слой минеральной ваты уплотняют валком и получают войлок, поступающий в камеру полимеризации. В ней при тепловой обработке дымовыми газами связка затвердевает, готовая продукция в виде непрерывного ковра подается к ножам продольной и поперечной резки.

Промышленность выпускает мягкий, полужесткий и жесткий типы плит с плотностью соответственно 75, 125 и 150 кг/м³ при расходе фенол-формальдегидной смолы 7-9, 9-11 и 11-13 кг/м³.

6.4.3. Шлакоситаллы

Ситаллами называют искусственные композиции *микрористаллического строения*, получаемые *направленной инициированной кристаллизацией* изделий из *стекольных масс*. Часть их (шлакоситаллы) получают на основе шлаков, преимущественно доменных.

Шлакоситаллы обладают высокой прочностью на сжатие (до 500 МПа). Они прочнее, чем каменное литье, кислотоупорная керамика, фарфор и некоторые природные камни. Их прочность на изгиб близка к прочности чугуна, хотя они вдвое легче. Им присуще высокое сопротивление истиранию, которое превышает аналогичный показатель каменного литья в 4-8 раз, гранита и мрамора в 20-30 и фарфора в 35 раз. Эти материалы тепло- и морозостойки, устойчивы к воздействию кислот и щелочей, имеют низкий коэффициент термического расширения.

Известны технологические схемы производства шлакоситаллов с использованием гранулированных и жидких шлаков, из которых преимущественное развитие получила в основном первая.

Шихта включает обычно до 65% доменного шлака, 35-40% кварцевого песка, а также центры направленной кристаллизации (нуклеаторы) — сульфат натрия, кремнефтористый натрий, оксиды и сульфиды хрома, титана, марганца, железа и т.п. Она плавится в ванной печи непрерывного действия, полученная стекломасса поступает на передел.

Изделия из ситаллов формуют методами вытягивания и прокатки, прессования и литвя под давлением. Из них изготавливают трубы (диам. 30-100 мм), плоские и волнистые кровельные материалы, защитную облицовку ограждающих конструкций, находящихся в агрессивных средах, химически стойкие полы в промышленных зданиях, санитарно-технические изделия, химическую аппаратуру и т.д.

6.4.4. Литые изделия

На эти цели используют доменные, а также огненно-жидкие никелевые шлаки, получая брусчатку, шлаковые и металло-шлаковые трубы, плиты, детали к трубопроводам и т.д.

Брусчатку для дорожного строительства изготавливают полигонным способом. В литейную яму устанавливают разборные металлические формы из листового железа толщиной 3-5 мм. Дно форм засыпают измельченным шлаком, а верх закрывают пластинами с пригрузами во избежание их смещения. Между ними оставляют зазоры в 10-15 мм для заливки шлакового расплава. Формы заполняют так, чтобы над ними образовался теплоизоляционный слой в 10-15 см. Они могут быть установлены в несколько ярусов. Охлаждение отливки до 80-30°C продолжается 3-5 сут. Отжиг изделий достигается за счет теплоты покровного слоя. Обычные размеры брусчатки 160×160×120 и 120×120×180мм, масса соответственно 8 и 6 кг. Другие ее показатели: плотность 2000-2500 кг/м³, предел прочности на сжатие в сухом состоянии 70-120 МПа, водопоглощение 2%, истираемость 0,15-0,25 г/см², морозостойкость 50-150 циклов.

Литые шлаковые трубы получают центробежным методом и намораживанием.

При центробежном способе шлаковый расплав заливают во вращающуюся трубу-изложницу. Под действием центробежных сил частицы отбрасываются к ее стенкам и затвердевают. При отливке другой разновидности труб (металло-шлаковых) во вращающуюся с частотой 500-600 мин⁻¹ изложницу поочередно заливают чугун и шлак. Шлак, имеющий меньшую, чем чугун, усадку, обжимается им. Такая отливка не нуждается в термической обработке.

Металло-шлаковые трубы и элементы трубопроводов предназначены для транспортировки абразивных материалов на горно-обогатительных фабриках, тепловых электростанциях, угольных шахтах, рудниках и др.

По способу намораживания шлак заливают в холодный металлический кожух. При контакте с ним температура шлака резко снижается,

он затвердевает, образуя прочный слой на металле. Затем изделия подвергают термической обработке. Таким способом можно получать фасонные изделия сложной конфигурации (колена, отводы и т.п.).

Изготовление плит производится заливкой шлака в разъемные металлические формы с выдержкой его в них 1-3 мин и последующей кристаллизацией в течение 20-30 мин при 900-1000°C отжигом. Размер получаемых изделий от 250×250×20 до 700×500×100 мм. Их используют взамен стальных плит при транспортировании агломерата, для устройства полов промышленных зданий (*Вторичные...* 1986).

6.5. Использование шлаков в металлургических переделах

Шлаки не только сырье для изготовления разнообразной продукции строительного назначения, отгружаемой сторонним организациям. Они и выделяемая из них металлическая фракция в ряде случаев используются как источник извлечения целевого элемента. Для шлаков цветной металлургии эта проблема рассмотрена в предыдущей главе. Отметим ее состояние применительно к шлакам черной металлургии, точнее — к сталеплавильным. Доменные шлаки вследствие незначительного содержания в них железа в металлургических переделах не используются.

В качестве оборотных чаще всего бывают востребованы мартеновские и конвертерные шлаки. Они содержат значительные (6-20%) количества оксидов железа (табл. 6.1), до 12% металлических включений, высокую (до 3,5) основность. Один из способов переработки заключается в их применении как железосодержащего сырья и флюса в основных металлургических переделах: при агломерации, в доменной плавке, сталеплавильных печах, вагранках и др.

Сталеплавильные шлаки в агломерационной шихте используются в зарубежных странах. Так, на заводе «Явата» (Япония) в 1 т агломерационной шихты вводили до 30 кг мартеновского шлака. Однако, во избежание прироста содержания фосфора или хрома в чугуна, максимальная добавка шлака, по данным завода, составляла 13 кг/т чугуна. На заводе «Новая Гута» (Чехия) на 1 т агломерата добавляют 50 кг сталеплавильного шлака. В США мартеновские шлаки вводят в аглошихту совместно с другими отходами металлургического производства. Перемешивание и увлажнение шихты производят в барабанном смесителе, а спекание — на агломашине. Готовый спек дробят до фракции 40 мм и после грохочения используют в шихте доменных печей. Производительность установки 860 тыс. т/год. В агломерацию поступает шлак фракции 6 мм, что увеличивает газопроницаемость спекаемого слоя.

Сталеплавильные шлаки в шихте доменных печей применяет ряд зарубежных и отечественных предприятий. Уровень их утилизации зависит от вида шихты, марок выплавляемых сталей и химического состава шлаков. Во Франции он равен 100-250 тыс. т/год для одного завода, в США — 124 кг/т шлака (завод в Белфонте) и т.д. По опыту Аргентины, введение в печи до 100 кг/т чугуна шлаков, содержащих 25% FeO и 40% CaO, снижает стоимость шихты на 9,3% (Вторичные... 1986 г.). Шлаки такого состава выполняют роль железоблюсы при доменной плавке.

На металлургическом заводе им. Серова опробовано применение мартеновского шлака (основность 2,0-3,4) для комплексного рафинирования чугуна. Шлак в количестве 2-4 т выпускали в горячий чугуновозный ковш. Затем туда же с высоты около 3 м заливали 35-40 т чугуна. В результате этого достигнута десульфурация на 36% и обескремнивание на 25%, на 45-56% восстанавливался марганец шлака, за счет физического тепла последнего на 35°C повысилась температура чугуна.

В Японии на заводе «Вакаяма» конвертерные шлаки после дробления и отмагничивания корольков металла вводят в сталеплавильные печи при расходе 25 кг/т целевого продукта. Мероприятие позволяет экономить известь (10 кг/т стали), улучшить условия шлакообразования, дефосфорации, уменьшить с 4 до 0,2% количество свободного CaO в шлаке, исключить применение плавикового шпата CaF₂.

На Чусовском металлургическом заводе из конвертерных шлаков производят пентаоксид ванадия.

На Златоустовском металлургическом заводе при выплавке хромосодержащей мартеновской стали в ванну печи подается отработанный электропечной шлак производства стали X18H10T с содержанием 15-30% хрома. Последний извлекается без ухудшения технологического процесса плавки. За счет восстановления хрома из шлака и уменьшения его угара расход феррохрома снижается на 3-3,5 кг в расчете на 1 т стали.

Для улучшения шлакообразования кислые мартеновские шлаки подаются в завалку кислой печи в количестве 3% от массы металлической шихты при выплавке шарикоподшипниковой стали и 0,5-1% при получении легированной стали для поковок ответственного назначения.

Высокоосновные конвертерные шлаки используют как десульфуратор при внепечной обработке стали.

На ряде металлургических и машиностроительных предприятий сталеплавильные шлаки применяют в качестве флюсов в вагранках. При этом повышается жидкоподвижность шлаков и восстанавливается находящееся в них железо, уменьшаются потери чугуна и содержание серы в нем. Переработка сталеплавильных шлаков в вагранках дает и другие преимущества: вследствие улучшения теплового баланса плавки

температура чугуна и шлака повышается на 20-40°C, при этом последний легко удаляется и обрабатывается; устраняется образование настелей над фурмами и тем самым обеспечивается ровный ход плавки, а также облегчается ремонт вагранки.

Наиболее пригоден для плавки в вагранке шлак крупностью 30-150 мм, содержащий %: не менее 45 CaO+MgO, не более 25 SiO₂, 10-20 FeO, 3-9 MnO. Оптимальный расход добавки составляет около 4% массы металлозавалки.

Отметим, что некоторые виды шлаков в металлургическом производстве могут использоваться не только для извлечения целевого металла и улучшения отдельных параметров плавки, но и как компоненты вяжущих композиций. Так, на Череповецком металлургическом заводе саморассыпающиеся электротепные шлаки применяют в качестве отвердителя в производстве монолитных футеровок сталеразливочных ковшей фасоннолитейного цеха, крышек промежуточных ковшей машин непрерывного литья заготовок и нагревательных колодцев, тиглей индукционных печей. Стоимость этих футеровок ниже, чем изготовленных из обычных огнеупорных материалов.

6.6. Получение вяжущих

Производство вяжущих — наиболее перспективное направление использования шлаков. Здесь можно выделить получение нескольких основных типов продукции: вяжущие портландцементного типа (собственно портландцемент, шлакопортландцемент, шлаковый цемент), шлакощелочные и плавленые. Приоритет в разработке этих продуктов и их промышленной реализации принадлежит специалистам бывшего СССР и России. На эти цели используется более 75% общего количества получаемых в стране доменных гранулированных шлаков.

6.6.1. Портландцемент и его разновидности

Традиционными сырьевыми материалами для производства портландцементного клинкера, основного (65-100% по массе) компонента портландцемента, служат, %: 70-75 известняка, 20-25 глины, 3-5 железосодержащих добавок.

Использование доменного шлака в качестве сырьевого компонента при производстве клинкера позволяет: заменить глину, т.е. сократить мощности карьеров по ее добыче; снизить удельный расход известняка в ~1,5 раза и, соответственно, мощности предприятий по его разработке; уменьшить влажность сырьевой смеси на 5-10%. Снижение влаж-

ности и расхода известняка элиминирует тепловые затраты на обжиг клинкера. В частности, при введении в шихту обжига 30% шлака энергозатраты на получение клинкера снижаются более чем на 20%.

Шлакопортландцемент является продуктом совместного или раздельного помола портландцементного клинкера, гранулированного доменного шлака и гипса. Шлак в готовом продукте составляет 30-70%, гипс — до 5%. Допускается также замена части шлака (не более 15%) гидравлическими добавками, т.е. веществами, способными к взаимодействию с водой с некоторым набором прочности. При содержании шлака в смеси более 70% получают шлаковый цемент.

Экономическая эффективность применения доменного шлака в производстве шлакопортландцемента значительна: последний на 40-50% дешевле портландцемента.

Цементная промышленность постоянно ощущает острый дефицит доменных гранулированных шлаков и железосодержащих добавок. Это стимулирует работы по использованию мареновских, конвертерных, ферросплавных и других металлургических шлаков. В частности, обезжележенный методом флотации отвальный шлак медной отражательной плавки на штейн с 1995 г. применяется на Сухоложском цементном заводе в количестве 3,5-4% взамен ~2,5% пиритных огарков. При этом свойства клинкера остались без изменения, производительность печи по его обжигу увеличилась более чем на 2%, расход топлива сократился примерно на 4%. Внедрение нового сырьевого компонента не потребовало изменения технологии или оборудования (Новый...).

Шлаковый цемент обычно получают, используя в качестве активатора твердения известь. Его производство может быть организовано непосредственно на металлургическом предприятии. Такая технология внедрена, например, на Магнитогорском металлургическом комбинате. Состав вяжущего, %: 15 извести, 85 гранулированного доменного шлака, 3-5 гипса. Его прочность на сжатие 145 кг/см², на изгиб 60 кг/см² (Производство...).

Следует отметить, что интерес к шлаковым цементам, история которых ведет отсчет с 1863 г., резко возрос в последние десятилетия 20 в. в связи с работами проф. В.Д. Глуховского и его сотрудников по созданию нового вида шлаковых цемента — шлакощелочных вяжущих.

6.6.2. Шлакощелочные

Немодифицированные металлургические шлаки обладают весьма низкими вяжущими свойствами даже после их тонкого измельчения (до 5-8% остатка на сите 0,08 мм, или до удельной поверхности

300-350 м²/кг по прибору ПСХ-4). Однако исследования В.Д.Глуховского с сотрудниками показали, что вяжущие свойства шлаков резко возрастают при введении активаторов твердения, в качестве которых могут быть использованы щелочи (натриевая и калиевая), сода, поташ, жидкое стекло и другие добавки. Новый тип вяжущих получил название шлакощелочных и нашел применение в промышленности при производстве высокомарочных вяжущих композиций (цементов) на основе доменных гранулированных шлаков.

Расход активирующих добавок составляет 5-10% массы шлака. В этом качестве, помимо названных выше, пригоден ряд щелочных отходов промышленных производств, например содо-сульфатные и содо-поташные смеси. Прочность на сжатие ШЩВ может достигать 100-120 МПа.

ШЩВ имеют неоспоримые экономические преимущества в сравнении со стандартным вяжущим общестроительного назначения (портландцементом), производимым обжигом цементной сырьевой смеси при температуре около 1450°C. Получаемые размолотом шлака с введением активаторов твердения, они позволяют снизить: себестоимость в 1,7-2,9 раза, расход условного топлива в 3-5 раз, электроэнергию в 2 раза, приведенные затраты в 1,9-2,5 раза (Глуховский...).

В ряде работ показана возможность получения ШЩВ не только на основе доменных, но и других металлургических шлаков: сталеплавильных, цветной металлургии (медных, никелевых, свинцовой плавки), ваграночных и др. В частности, при выпуске на Джизакском комбинате строительных материалов опытно-промышленной партии ШЩВ на электротермофосфорном шлаке при использовании в качестве щелочного компонента дисиликата и метасиликата натрия была получена марка цемента, равная 1000-1200 (Глуховский...).

6.6.3. Плавленные цементы

Наряду с традиционными способами производства цемента спеканием сырьевой смеси во вращающейся печи при 1400-1450°C известны технологии его получения при более высоких температурах, в расплаве. При его остывании и измельчении образуется продукт, обладающий вяжущими свойствами. Эти технологии так называемых плавленных цементов являются наиболее интенсивными методами производства.

Некоторые из предложенных способов получения портландцементного клинкера методом плавления опробованы в полупромышленных и промышленных условиях: в доменной (Германия и СССР) и электродуговой печи (Швеция и СССР), конвертере и циклонной плавильной

камере (СССР), в плазменной печи (США). В настоящее время из этой серии работ в России реализовано производство клинкера глиноземистого цемента из высокоглиноземистых доменных шлаков плавки на чугун в условиях Пашийского цементно-металлургического и Алапаевского металлургического заводов. Температурные интервалы этих и обычных доменных шлаков не слишком отличаются. Плавленый электропечной цемент, один из наиболее высококачественных в мире, производит французская фирма «Lafarge».

Для корректировки состава шлаков с целью снижения температуры плавления цемента предложен ряд веществ, например стекло, пемза, оксиды металлов (железа, кальция, магния, титана), борная кислота, доменный шлак, угольная зола, битый кирпич, красная глина, гранулированная цементная смесь и др. Предлагается также вести плавку на алинитовый клинкер (температура плавления 1400-1500°C).

Фирма «Lafarge Fondu International» (Франция) совместно с французским институтом железа и стали разработала метод «Camelux» одновременного производства шлакового цемента и выплавки стали в кислородном конвертере. С этой целью в конвертер добавляется шихта, содержащая оксиды кальция, магния, железа и алюминия. Указывается, что достоинством получаемого шлакового цемента является его пригодность для использования в промышленности строительных материалов без предварительной грануляции (George...).

Особенно перспективно получение клинкера в электродуговых печах, позволяющих легко достичь высоких температур и строго выдерживать их. По японским данным, в этом случае при кооперации металлургического и цементного производств срок окупаемости капитальных вложений составляет 5 лет. Недостатком электропечного производства плавленого цемента является значительный расход электроэнергии, достигающий 1000 кВт·ч/т готового продукта.

В целом использование так называемых огненно-жидких шлаков для получения цементного клинкера позволяет в сравнении с традиционной технологией сократить в 2-5 раз расход условного топлива, что делает экономически оправданным удельные капитальные затраты в 1,7-2 раза более высокие, чем по сухому способу производства традиционного портландцемента (*Шапкарин...*).

Тем не менее, хотя первые работы по получению плавленых цементов были выполнены в Германии еще в 1892-1893 гг. (В.Михаэлис), масштабы реализации этого направления пока недостаточны.

6.7. Изготовление бетонных и других изделий

Бетоны — искусственные каменные материалы, получаемые при затвердевании взятой в определенной пропорции тщательно перемешанной и уплотненной смеси из вяжущего, воды, мелкого (5-0,14 мм) и крупного (150-5мм) заполнителей. Использование последних исключает большую усадку цементного камня, снижает расход вяжущего, стоимость бетона. В их качестве применяют преимущественно природные минеральные породы, а также отходы производства.

При получении бетона и изделий из него металлургические шлаки пригодны в качестве основного компонента бесцементных вяжущих, а также как крупный и мелкий заполнители.

Для изготовления бесцементных бетонов наиболее подходят доменные и близкие к ним по составу и свойствам ваграночные шлаки. Вследствие острого дефицита первых большее применение получили ваграночные шлаки. Приведем примеры реализации подобных технологий.

Хорошо освоено производство силикатного бетона на основе ваграночного шлака. В частности, на Дзержинском заводе бесцементных дорожных плит (Нижегородская обл.) в качестве вяжущего использовали известково-шлаковую смесь, которую готовили совместным помолом ваграночного шлака, гашеной извести и кварцевого песка. В качестве активирующей добавки вводили гипсовый камень или гипс. Как заполнитель бетона применяли речной песок с модулем крупности 1,5-1,8. Бетонная смесь состояла из одной части известково-шлакового вяжущего и трех частей песка.

Оптимальные составы бесцементного вяжущего автоклавного синтеза на основе гранулированного ваграночного шлака имели активность 60-80 МПа, предел прочности при изгибе составил 14 МПа.

Результаты испытаний бетона на основе этого вяжущего показали, что он характеризуется прочностью 40-50 МПа, средней плотностью 2000-2200 кг/м³, выдерживает до 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания в 5%-м растворе хлорида натрия по ГОСТ 10060-87.

Плиты формовали в групповой металлической форме размером 6,0x1,5 м с применением основного технологического оборудования, используемого в производстве обычного железобетона. Затем их запаривали в автоклаве при 175°С в течение 12 ч.

Прочность бетона в дорожных плитах в зависимости от тонкости помола и расхода вяжущего изменялась от 26 до 50 МПа. Призмечная прочность бетона превышала требования, регламентированные СНиП 2.03.02-86, в 1,4-1,8 раза. Испытания плит на прочность и

трещиностойкость под контрольными нагрузками показали, что изделия удовлетворяют проектным требованиям.

Использование этих бетонов для сборных железобетонных конструкций позволяет, кроме решения экологической задачи, высвободить для других нужд до 350 кг портландцемента, 0,8-0,9 м³ щебня или гравия на каждом кубометре бетона.

На организацию производства такого вяжущего требуется капитальных вложений вдвое меньших, чем для портландцемента, при себестоимости примерно в 1,5 раза более низкой.

Известен опыт применения молотого гранулированного ваграночного шлака Харьковского тракторного завода для производства ячеистого бетона с частичной заменой им цемента и молотого кварцевого песка, а также ваграночного шлака Нижнетагильского металлургического комбината для наружной отделки стеновых панелей.

Серия работ по использованию вяжущих на основе гранулированных ваграночных шлаков Синарского трубного завода и извести выполнена автором применительно к безобжиговому окускованию шламов Синарского трубного завода и осадков производственных сточных вод. Она показала возможность получения безобжиговых окатышей, удовлетворяющих различным требованиям: как сырья для доменного производства при окусковании шламов и как продукта, в котором в значительной степени связаны токсичные вещества осадков, и поэтому пригодного для безопасного захоронения. Для упрочнения окускованного материала использованы методы нормального и ускоренного твердения (разд. 4.1).

Широкое применение в производстве бетонов находит также шлакопортландцемент.

Вяжущие свойства сталеплавильных шлаков менее выражены, чем ваграночных и доменных, поэтому работ по их утилизации значительно меньше. Однако и в этой части известно использование мартеновских шлаков как одного из компонентов вяжущего при изготовлении шлакоблоков и твердеющей закладки. В качестве последней пригодны также гранулированные доменные шлаки.

Утилизация шлаков в качестве крупного и мелкого заполнителей бетона тоже хорошо известна.

Так, в зарубежной практике дробленые негранулированные доменные шлаки практикуют в качестве мелкого заполнителя в жаростойких бетонах на основе глиноземистого цемента. Этот шлакобетон имеет плотность 2080-2320 кг/м³, т.е. относится к числу тяжелых, обладает высоким сопротивлением к истиранию. Его применяют для изготовления элементов футеровки с максимальной температурой нагреваемой поверхности 800-1000°С.

При использовании в качестве заполнителей шлаковой пемзы получают легкие жаростойкие бетоны на глиноземистом цементе, имеющие среднюю плотность 1440-1600 кг/м³. Ее же применяют для изготовления легких бетонов с низкой теплопроводностью. Более 83% их расходуется на наружные стеновые панели и 17% — на внутренние.

Гранулированные шлаки широко вовлекают для частичной (30-40%) замены природного песка в составе мелкозернистых бетонов до марок В 30 включительно, при изготовлении тонкостенных железобетонных и армоцементных конструкций и шлакоблоков.

Щебень из доменных и сталеплавильных шлаков является эффективным крупным заполнителем для бетонов, так как их механическая прочность на 70-80% выше, чем естественных, достигая 50-100 МПа. Кроме того, более интенсивное взаимодействие на границе шлакового щебня с цементными фазами снижает расход вяжущего на ~10% по сравнению с использованием природного, например гранитного, щебня.

Сталеплавильные шлаки, как показывает опыт США и Великобритании, весьма эффективны при введении в асфальтобетоны, сообщая им повышенное сопротивление ударным нагрузкам в сравнении с природными минеральными наполнителями и хорошую текучесть.

Помимо бетонов, металлургические шлаки нашли применение при изготовлении других изделий. Они выполняют роль отощителей при производстве обожженного и являются компонентом вяжущего при получении силикатного кирпича, служат высокоэффективным плавнем в составе керамических масс при выпуске облицовочных плиток, используются при варке различных видов стекол и т.п. В меньших объемах шлаки применяют для изготовления продуктов нестроительного назначения: абразивных материалов для струйной обработки поверхностей; зернистых засыпок для фильтров; наполнителей и пигментов для шпатлевок; красок, мастик; линолеума и т.д.

6.8. Применение в сельском хозяйстве

В состав металлургических шлаков входит ряд компонентов, делающих их полезными для использования в сельском хозяйстве. В частности, из сталеплавильных шлаков уже в течение некоторого времени производят шлако-известковые и шлакофосфорные удобрения.

Пригодность сталеплавильного шлака к применению в качестве удобрения объясняется тем обстоятельством, что он содержит значительное количество оксида кальция при относительно меньшей доле оксида кремния. Это делает привлекательным утилизацию шлака как материала для известкования кислых почв взамен извести. Наличие в

нем марганца, железа, кремния, алюминия и других элементов повышает его ценность в сравнении с известью, так как эти соединения в качестве микроэлементов необходимы для развития растений.

Пионером в производстве шлако-известковой муки является завод «Амурсталь». На нем перерабатываются мартеновские шлаки, характерные для большинства предприятий страны. Установка пущена в эксплуатацию в 1964 г. Ее производительность 120 тыс. т/год муки с извлечением 5 тыс. т скрапа и магнитного продукта.

В помольное отделение подаются куски шлака менее 200 мм, из которых магнитной шайбой выбран металл. Размол осуществляется в две стадии: в стержневой мельнице грубого помола до фракции 30-0 мм и в шаровой мельнице тонкого помола до фракции 0,8-0 мм. По ходу технологического цикла производится выделение металла железотделителями и барабанными сепараторами.

Шлаковая мука завода «Амурсталь» отвечает требованиям ТУ 14-11-117-80 на шлаки сталеплавильные для известкования кислых почв. Они предусматривают содержание (CaO+MgO) не менее 43%, влажность 2%, максимальный размер зерна не более 2 мм, фракцию -0,5 мм 90%, а менее 0,25 мм — 70%. Коэффициент замены известковой муки сталеплавильным шлаком равен 0,94.

Установлено, что мартеновский шлак улучшает микрофлору почвы, увеличивая в ней содержание микроорганизмов, полезных для жизнедеятельности растений, является хорошим компонентом в органоминеральных компостах; повышает качество продуктов и содержание белковых веществ в сене и зерне, а также сахара и витаминов; уменьшает заболеваемость растений. Например, поражение свеклы пятнистостью снижается на 40%, а повреждение корнем — на 30% при 100% поражаемости на контрольном поле.

Наибольший эффект для повышения урожая пшеницы дает совместное внесение извести, магнезии, фосфора и марганца. Почти такие же прибавки получены и от внесения одного шлака.

Имеющиеся данные показывают, что молотый шлак целесообразно использовать для компостирования с торфом. При этом повышается урожай и содержание сахара в корнях сахарной свеклы.

Электросталеплавильные и ферросплавные шлаки высокой основности, содержащие оксид кальция до 52% и оксид магнезии до 10-12%, также применяются в качестве известковых удобрений. При остывании на воздухе в результате силикатного распада они превращаются в тонкий порошок и вносятся в почву без помола.

По данным Пермского сельскохозяйственного института, внесение в почву 2 т/га основных шлаков электроплавки дает возможность получить прибавку урожая клеверо-тимофеечного сена больше, чем от

20 т/га навоза, а использование шлака вместе с навозом дополнительно увеличивает прибавку урожая до 25%.

Коэффициент замены известковой муки ферросплавным шлаком составляет 0,98.

Другой тип шлаков, применяемый в сельском хозяйстве, фосфатшлаки, получают при переделе фосфористых чугунов на сталь в мартеновских печах и конвертерах. Они являются фосфорным удобрением типа суперфосфата. Впервые в этом качестве начали использовать шлаки комбината «Азовсталь», содержащие 10-12% P_2O_5 .

На комбинате в отделение переработки поступает отсепарированный кусковый шлак размером 150-200 мм. Первичная его дезинтеграция осуществляется в шаровой мельнице. Полученная фракция 25 мм отделяется и тарельчатым питателем подается в мельницу тонкого помола, работающую в замкнутом цикле с воздушным сепаратором. Частицы крупностью менее 2 мм попадают в циклон, из которого подаются в силосный склад, а из него — в бункера упаковочных машин. Коэффициент замены шлаком суперфосфата равен 0,80.

Заканчивая рассмотрение проблемы утилизации отвальных металлургических шлаков в народном хозяйстве, следует отметить, что практически все виды продукции из них успешно конкурируют с природными материалами. В частности, экономия приведенных затрат по сравнению с традиционным природным сырьем (в скобках) при изготовлении аналогичной продукции из шлаков составляла, %: граншлак — 15,5 (клинкер); пемза — 2,3 (керамзит); щебень литой — 2,6 (щебень гранитный); щебень из коржей — 1,1 (щебень из осадочных пород); шлаковата из расплава — 1,7 (минвата на карбонатном сырье); фосфатшлак — 0,5 (суперфосфат). Лишь производство шлакоизвестковой муки дало увеличение приведенных затрат примерно на 4% в сравнении с известняковой мукой (*Вторичные...* 1986 г.). Однако известно, что расходы на применение металлургических шлаков почти в 10 раз ниже по сравнению с последней (Аканова).

Золо-шлаковые и кремнеземо-глинистые материалы

7.1. Общая характеристика

К рассматриваемой группе относятся крупнотоннажные отходы зол, топливных шлаков, отработанных формовочных и стержневых смесей (горелых земель), некоторые виды безжелезистых пылей ферросплавного производства, отходы глин.

Золы и топливные шлаки — твердый, в основном неорганический остаток сгорания угольного топлива, образующийся на ТЭС и в котельных. Их содержание зависит от вида топлива, способа его сжигания и составляет, %: 5-30 в каменном угле и антраците, 10-35 в буром угле, 50-80 в горючих сланцах, 2-50 в торфе, 0,5-1,5 в дровах, 0,15-0,20 в мазуте. Помимо неорганической части, в золо-шлаках присутствует около 5-6% несгоревшего топлива. В них же остаются радиоактивные изотопы уранового, радиевого и ториевого рядов, содержащиеся в исходном угле. Поэтому зола может иметь опасно повышенную радиоактивность, что вызывает необходимость контроля последней.

Выход золо-шлаковых отходов весьма значителен. В частности, только за одни сутки работы ТЭС мощностью 1 млн кВт сжигается около 10 тыс. т угля и образуется 1000 т шлака и золы. На ТЭС России ежегодно накапливается более 50 млн т отходов, из которых около 20% составляет уловленная зола. Общий объем складирования отходов превышает 1 млрд т. При сжигании 1 т угля в золе в среднем содержится 2700 г металлов, в том числе 200 Zn, 700 Ni, 300 Co, 400 U, 200 Sn, 500 Ge, 100 Pb, 300 Be (Шевердяев...).

Основное различие между золами и топливными шлаками — в их крупности. В настоящее время в топках топливо сжигается тремя основными способами: в слое на колосниковой решетке в виде фракций размером от 3 до 150 мм; при вдувании в топку твердого топлива в пылевидном состоянии (факельный процесс); во взвешенном состоянии, когда часть мелко измельченного топлива сгорает в полете, а крупные зерна — на колосниковой решетке. При сжигании крупных кусков топлива развивается неодинаковая температура как по их сечению, так и в различных зонах топки. Это приводит к неравномерной термической обработке минеральных остатков топлива и вызывает неоднородность их физических свойств. При сжигании в пылевидном

состоянии обеспечивается более равномерная термическая обработка. Во взвешенном состоянии часть топлива сгорает в слое, а часть — в условиях, аналогичных факельному процессу.

На большинстве ТЭС топливо сжигается в пылевидном состоянии при температуре в топочной камере 1200-1600°C. При этом большая часть несгорающих минеральных соединений выделяется в виде пыли с удельной поверхностью 200-350 м²/кг и размером 5-100 мкм, выносимой из топок дымовыми газами (зола-унос). Более крупные частицы оседают на под топки и оплаваются в кусковые или стекловидные шлаки с размером частиц 0,2-30 мм.

При сжигании в слое на колосниковой решетке, характеризующимся более низкими температурами, образуется собственно зола — рыхлая масса, состоящая из неоплавленных или оплавленных с поверхности мелких зерен. Шлак в этом случае представляет собой спекшуюся, пористую, достаточно прочную массу, состоящую из отдельных кусков неправильной формы размером 1-25 см.

В процессе сжигания приходится удалять значительные количества золо-шлаковых отходов. С этой целью применяют жидкое или твердое шлакоудаление из нижней части топочных камер и улавливание золы-уноса. При жидком шлакоудалении получают гранулированный материал.

Количественное соотношение между шлаками и золой-уносом зависит от конструкции топки и способа сжигания. В агрегатах с твердым шлакоудалением в шлак обычно переходит 10-20% всей золы топлива, с жидким — 20-40, в циклонных топках — до 85-90%.

Химический состав золо-шлаковых отходов, %: 45-85 SiO₂; 5-25 Al₂O₃; 6-15 Fe₂O₃; 3-20 CaO; 0,5-3,0 MgO; до 3 сульфатов (по SO₃); до 3 щелочей (Na₂O+K₂O); до 25 ПМПП и т.д. Отсюда следует, что эти материалы относятся к числу кислых, с преобладанием оксидов кремния и алюминия. Вместе с тем отметим, что в отдельных случаях (некоторые бурые угли и сланцы) доля оксида кальция может достигать 40%.

Плотность золо-шлаковых отходов для разных видов топлива различна и составляет, г/см³: для золы и шлака из бурых углей соответственно 2,0-2,3 и 2,2-2,4; из каменных углей 2,1-2,4 и 2,4-2,6.

Переработка зол и топливных шлаков имеет большое практическое значение с точки зрения защиты окружающей среды и в технико-экономическом плане, поскольку эти материалы могут найти широкое применение. В ряде стран (Германия, Франция, Бельгия и др.) их утилизация еще в начале 80-х гг. 20 в. находилась на уровне 60-80%. Однако в России используется, по различным источникам, лишь 6-15% золо-шлаковых отходов.

Формовочные и стержневые смеси применяют в литейном производстве. Основа их — песок и глина. Последняя является связующим веществом, увеличение ее количества повышает прочность и пластичность смеси. Песок делает ее более газопроницаемой и огнеупорной. В зависимости от доли глины, формовочные смеси разделяют на тощие (2-10%), жирные (20-30%) и очень жирные (до 50%). Чаще используют формовочные смеси, содержащие 80-90% песка и 10-20% глины. Стержневые смеси имеют еще более высокую долю песка.

Горелая земля — продукт многократного использования формовочных и стержневых смесей в процессе изготовления литых изделий. В каждом цикле свежая смесь добавляется в количествах, составляющих порядка 15% ее общей массы. Кремнезем горелой земли представлен β - SiO_2 , обладающим повышенной растворимостью в сравнении с природным песком и большой теплотой смачивания. Крупность ее частиц, обломков формовочных стержней, металлической арматуры и т.п., попавших в смесь в процессе литья, выбивки, обрубки и очистки отливок, обычно не превышает 0,14 мм.

Пыли ферросплавного производства разнообразны по составу, который определяется типом выпускаемой продукции. С точки зрения перспектив утилизации наиболее интересны высококремнеземистые пыли получения ферросилиция, ферросиликохрома и силико-марганца, нашедшие применение при выпуске различных строительных материалов и изделий. Пыли ферросилиция и ферросиликохрома образуются в наибольших количествах и близки по составу, который обычно находится в пределах, %: 83-96 SiO_2 ; 0,3-1,0 CaO ; 0,7-1,5 Al_2O_3 ; 1,0-4,1 MgO ; 3-13 Fe_2O_3 ; до 0,5 С.

Следует отметить, что кремнеземистую пыль с наивысшим (93% и более) содержанием SiO_2 получают только в открытых (бессводовых) ферросплавных печах. В закрытых конструкциях улавливаемая пыль содержит также продукты коксования электродной массы самоспекающихся электродов. Отрицательное влияние этих продуктов особенно проявляется при мокрых способах пылеочистки. Образующийся шлам в таком случае настолько насыщен сконденсировавшейся смолой, подсмольной водой, фенолами и т.п., что его переработка в настоящее время практически не ведется (*Утилизация...* 1994).

Пыль выплавки ферросплавов — весьма дисперсный материал. В частности, пылевые отходы выплавки ферросилиция имеют полную и внешнюю удельную поверхности соответственно 22 и 0,4-0,6 $\text{м}^2/\text{г}$ при размере частиц 3 мкм, увеличивающемся до 17 мкм в процессе вылеживания. Высокая дисперсность обуславливает небольшую объемную массу (0,2-0,7 $\text{г}/\text{см}^3$) пылей при их истинной плотности порядка 2,3 $\text{г}/\text{см}^3$. Вещество пылей по структуре преимущественно аморфно,

незначительное количество кристаллической фазы в них представлено α -тридимитом и магнетитом.

Высокая дисперсность ферросплавной пыли увеличивает ее реакционную способность при взаимодействии с другими компонентами строительных и вяжущих композиций, в составе которых она часто утилизируется. Вместе с тем высокая дисперсность повышает слеживаемость, что затрудняет пневмотранспортировку пыли и ее разгрузку из автоцементовозов и пневмоцистерн. Добавление к ней более грубодисперсных материалов устраняет этот недостаток. К ним относятся пыли дробления и рассева ферросплавов по фракциям.

Охарактеризуем сложившиеся направления переработки рассмотренных выше кислых по составу отходов, взяв за основу золошлаковые как наиболее крупнотоннажные. Использование отработанных формовочных смесей и пылей ферросплавного производства в целом совпадает с направлениями утилизации топливных зол и шлаков, поэтому рассматривается более конспективно.

7.2. Утилизация зол и золо-шлаковых смесей

Утилизация этих материалов, в соответствии с действовавшей в 1994-2003 гг. Федеральной программой России «Отходы», предусматривает строительство в различных регионах предприятий по введению золо-шлаковых отходов ТЭС в вяжущие и стройматериалы с последующей рекультивацией земель освобождаемых золо- и шлакоотвалов.

7.2.1. Вяжущие композиции

Попытки рационального использования летучей золы ТЭС сухого отбора в технологии бетона взамен части цемента известны с начала 20 в. Многочисленные лабораторные исследования и практика подтверждают, что такая замена, кроме экономии цемента, зачастую обеспечивает улучшение свойств бетонной смеси и бетона.

Проблематичной является возможность эффективного применения золо-шлаковых отходов гидроудаления, характеризующихся нестабильным составом, свойствами и низкой пуццоланической активностью. Однако выполненные в последнее время научно-исследовательские работы выявили новые перспективы в использовании золо-шлаковых отходов гидроудаления — на их основе могут быть созданы высокоэффективные композиции, сопоставимые по своим свойствам с цементами М300-400.

Основная масса разработок направлена на получение зольно-известковых и зольно-щелочных вяжущих.

7.2.1.1 Зольно-известковые

В соответствии с рядом работ, технологии получения вяжущих этого типа включают следующие основные операции:

предварительное усреднение золо-шлаковых отходов с целью стабилизации их химического и гранулометрического составов;

перемешивание золо-шлаковых отходов и измельченной негашеной извести в барабанном гомогенизаторе;

помол гомогенизированной зольно-известковой смеси в мельницах различной конструкции (предпочтительна барабанная шаровая мельница или вибромельница) с введением оптимального количества полуводного гипса (2-5% по массе) и суперпластификатора. В данном случае полуводный гипс играет роль регулятора сроков схватывания теста.

Влажность зольно-известковой смеси перед помолом не должна превышать 1,5-2% по массе.

Целью помола является разрушение стекловидной оболочки вокруг зерен золы и вскрытие активных поверхностей, способных к пуццоланической реакции, а также обеспечение более высокой степени гомогенизации всех составляющих получаемого вяжущего. При этом фактором, предопределяющим основные свойства конечного материала, является полноценность механо-химической обработки вяжущего. Его удельная поверхность должна находиться в пределах 5000-7000 см²/г.

При соблюдении всех технологических параметров нормальная плотность теста композиций составляет 22-24%, что способствует достижению достаточно высокой плотности искусственного камня. Это, в свою очередь, обеспечивает получение вяжущего активностью 35-42 МПа при тепловлажностной обработке образцов состава 1:3 (вяжущее: стандартный кварцевый песок). Дальнейшее повышение его дисперсности сопровождается снижением прочности, что связано с ростом водопотребности теста.

Уточнение рецептуры вяжущих на основе золо-шлаковых отходов различных ТЭС показало, что максимальная прочность стандартных образцов достигается при следующем соотношении компонентов: золо-шлаковый отход — 70-80%; негашеная дисперсная известь — 15-25%; полуводный гипс — 2-6% при соответствующей дозировке суперпластификатора.

Гидравлическая активность топливных шлаков в зольно-известковых композициях может быть существенно усилена некоторыми добавками.

Так, введение в золо-шлаковую смесь (ЗШС) хлоридов кальция и натрия существенно увеличивает степень гидратации вяжущих и уплотняет

их, что способствует повышению водостойкости материала, ускоряет его твердение, особенно в начальный период, поднимает морозостойкость.

Использование смеси из 10% портландцементного клинкера и 10% гашеной извести для активации твердения золы и совместный помол компонентов шихты до 8-10% остатка на сите 0,08 мм позволяют достичь 28-дневной прочности образцов нормального твердения, равной 11-17 МПа. Это лишь немногим ниже, чем при использовании для возбуждения вяжущих свойств 20% ПЦК.

Показана также возможность получения золо-карбонатных бесцементных вяжущих при их активации в турбулентном смесителе (*Золо-карбонатные...*).

7.2.1.2. Зольно-щелочные

Работами ряда научно-технических организаций и вузов показана возможность применения золы-уноса для бесцементных алюмосиликатных композиций взамен дефицитных гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков, на основе которых приготавливают шлако-щелочные вяжущие.

Выявлено, что зольно-щелочные составы активностью 20-50 МПа могут быть получены затворением золы-уноса растворами едкого натра, активностью 12-18 МПа — совместным помолом золы-уноса, ЗШС, извести и затворением их растворами соды, активностью 30 МПа и более — совместным помолом золы-уноса, основных металлургических шлаков или клинкера и затворением этой смеси растворами едкого натра, соды или метасиликата натрия.

Эти композиции могут твердеть при пропаривании, а также в нормальных условиях, и по своим эксплуатационным характеристикам близки к шлако-щелочным вяжущим на основе доменных шлаков.

В процессе совершенствования производства зольно-щелочных вяжущих предложена технология, не требующая использования дефицитных щелочей (едкий натр, едкое кали) или совместного помола золы-уноса с добавками. Они могут быть получены затворением растворами содового плава, содо-сульфатной смесью или жидким стеклом комбинации немолотой золы-уноса с порошкообразными известью или содержащими известь веществами: пушонкой, пылью цементных клинковообжигательных печей, автоклавным вяжущим.

Эффективный щелочной компонент для зольно-щелочного вяжущего — каустифицированный содовый плав (или сода, содо-сульфатная смесь) — может быть получен растворением (варкой) карбонатов щелочных металлов в известковом молоке плотностью 1170-1200 кг/м³ в течение 1-3 ч при 80-100°C и механическом перемешивании. При оп-

тимальном молярном соотношении гидроксида кальция (магния) с карбонатом натрия (содой), составляющем 1:1,2, активность вяжущего автоклавного твердения достигает 30-40 МПа.

Использование гашеной извести-пушонки для приготовления вяжущих обладает рядом преимуществ по сравнению с применением негашеной извести: снижается водопотребность смеси, отсутствует опасность объемных изменений и растрескивания образующегося вяжущего.

Высокие результаты упрочнения (52-73 МПа при нормальном твердении в течении 28 сут, 60-80 МПа при тепловлажностной обработке) получены при применении зольно-щелочных вяжущих (50-61% шлаков ТЭС, 4-8% R_2O) с добавлением 20-30% доменных шлаков и 0,15-0,25% лигносульфонатов.

Технология приготовления зольно-щелочного вяжущего весьма не сложна, может быть использована на большинстве заводов ЖБИ для приготовления бетонов кл. В10-В30.

Установлено также, что комплексные вяжущие на основе жидкого стекла, гидроксида кальция и золы-уноса обладают повышенными морозостойкостью, водостойкостью и водонепроницаемостью. Высокая прочность выявлена у вяжущих на основе зольной пыли, щелочной или карбонатной добавки натрия или калия в сочетании с лимонной кислотой.

7.2.1.3. Другие

Помимо зольно-известковых и зольно-щелочных вяжущих, известны и другие типы зольных цементов, разработанные преимущественно в начальный период исследования этих композиций.

Известно, например, вяжущее на основе смеси мартеновского основного шлака (44-84%) и золы-уноса (6-36%), в котором в качестве возбудителя твердения использовано 10-30% портландцемента (А.С. 846513 СССР).

В ряде случаев в качестве активаторов твердения использованы растворы кислот: ортофосфорной (состав вяжущего, %: кислота — 28-40, зола-унос — 30-60, шамот — 12-30); 60%-й серной в количестве 0,8% от массы золы; 0,4-2,0%-й концентрированной соляной; 3%-й соляной с добавлением 0,5-1,0% ССБ. В последнем случае прочность зольных и шлако-зольных бетонов и строительных растворов при нормальном, ускоренном твердении и автоклавной обработке превышает 200 кг/см².

Добавки в гипс 2-3% золы обеспечивают стабилизацию прочности гипсовых растворов, в том числе во влажных условиях.

И наконец, золы находят применение в традиционных способах производства портландцемента. В 70-е гг. 20 в. на цементных заводах

СССР с этой целью утилизировалось более 1,5 млн т угольных и сланцевых зол.

Так, золы сухого отбора и ЗШС гидроудаления могут быть утилизированы в качестве алюмосиликатного компонента при получении портландцементного клинкера взамен глины, глинистого сланца и др. Этот клинкер дает цемент высокого качества. Использование зол в таком направлении возможно и при сухом, и при мокром способах производства цемента, причем снижается конечная температура обжига клинкера, сокращается расход топлива, смягчаются требования к карбонатному сырью.

Одно из интересных направлений применения зол — выделение при фракционировании магнитной части методом магнитной сепарации с последующим ее вовлечением как корректирующей железосодержащей добавки в производство портландцементного клинкера либо как добавки к железной руде при выплавке чугуна.

Зола-унос сухого улавливания может выступать в качестве самостоятельного медленно твердеющего вяжущего, а также в сочетании с портландцементом и известью, в том числе при строительстве автомобильных дорог для укрепления грунтов. Опыт строительства Братской ГЭС на примере утилизации отходов Иркутской ТЭС-1 показал, что зола-унос может быть применена для изготовления бетонных растворов при строительстве плотин, дамб и других гидротехнических сооружений. Ее можно также использовать в качестве покрытия на полигонах для размещения ТБО.

7.2.2. Производство строительных материалов и изделий

Помимо получения вяжущих, зола-шлаковые отходы пригодны для изготовления кирпича, пористых заполнителей, керамики, дорожных материалов, теплоизолирующей засыпки, зольного гравия, других строительных целей. При этом не менее 15-20% всех утилизируемых отходов применяют для изготовления бетона и железобетона.

7.2.2.1. Бетонные и железобетонные

В 1986 г., по данным Минэнерго СССР, при производстве бетонных и железобетонных изделий и конструкций более чем на 150 предприятиях страны было использовано около 3,5 млн т зола-шлаковых отходов, в том числе примерно 1 млн т в виде сухой золы-уноса и 2,5 млн т ЗШС. Ориентировочно, при усредненном расходе на 1 м³ бетона золы-уноса 150 кг и ЗШС 500 кг, можно считать, что с при-

менением золо-шлаковых отходов было изготовлено порядка 12 млн м³ изделий и конструкций.

Рассмотрим основные виды бетонных и железобетонных изделий с использованием золы и ЗШС. Общее же количество технологий производства бетона с вовлечением отходов ТЭС и котельных превышает 100.

Зольные

Зола-унос добавляется в производстве тяжелых, легких, ячеистых бетонов.

Для тяжелых бетонов она используется взамен части цемента (10-30%) или части песка (150-200 кг/м³), обеспечивая снижение расхода цемента на 30-100 кг/м³. Аналогичны условия утилизации золы-уноса для конструкционных легких бетонов. Для теплоизоляционных легких бетонов зола-унос вводится частично или полностью взамен песка, обеспечивая снижение на 100-150 кг/м³ массы бетона и расхода цемента на 20-40 кг/м³. Практически нет экономии цемента и снижения плотности бетона для случаев использования пористого песка.

Таким образом, золы-унос сухого отбора могут широко вовлекаться как активная минеральная добавка, позволяющая заменить часть цемента при изготовлении бетонных и растворных смесей без ухудшения их качества. Эти же золы как заполнители бетонных и растворных смесей повышают их пластичность и удобоукладываемость, увеличивают прочность изделий.

Летучую золу можно применять в качестве инертного наполнителя в асфальтах.

Важно отметить, что в ряде случаев зола-унос пригодна для утилизации в промышленности строительных материалов без дополнительной обработки (помола, просеивания и т. п.).

Низкокальциевые золы сухого отбора могут использоваться как кремнеземистый компонент в производстве автоклавных материалов (силикатный кирпич и газозобетон). При замене 30-40% песка золой каменных углей возрастают прочность автоклавных материалов, морозостойкость и атмосферостойкость, изделия имеют четкую геометрическую форму, более гладкую поверхность. За счет повышения прочности на 20-30% может быть снижен расход известкового вяжущего, применяемого в производстве указанных материалов, сокращается время тепло-влажностной обработки изделий, а следовательно, и расход пара.

Особое направление в утилизации зол ТЭС составляет изготовление на их основе изделий из неавтоклавного ячеистого бетона, широко используемых в жилищном и культурно-бытовом строительстве.

В настоящее время технология производства изделий из неавтоклавного ячеистого бетона средней плотности, обеспечивающая улучшение их физико-технических свойств и интенсификацию процесса изготовления, состоит в применении малоподвижной ячеистобетонной смеси и алюминиевого газообразователя, вибрационных воздействий (на стадии формирования поровой структуры, а также приготовления смеси) и тепловой обработки при атмосферном давлении. Такая технология диктуется использованием вяжущего, характеризующегося замедленным начальным структурообразованием (по сравнению с ячеистым бетоном на смешанном цементно-известковом вяжущем).

В Иркутске по этой технологии освоено производство наружных стеновых панелей из неавтоклавного газозолобетона для двухэтажных жилых домов и зданий соцкультбыта. Изделия изготовляют на агрегатно-поточной и конвейерной линиях комбината строительных конструкций. С целью снижения их усадки и повышения трещиностойкости применяются ячеистые смеси повышенной вязкости следующего состава, на 1 м^3 : цемент М400 — 330 кг, зола-унос — 450 кг, алюминиевая пудра — 0,9 кг и $V/T=0,4$. Необходимая степень поризации смесей обеспечивается за счет использования при формировании специальных прерывистых режимов вибрирования. Бетон стеновых панелей имеет среднюю плотность $800-900 \text{ кг/м}^3$ и класс по прочности при сжатии В2,5-В3,5, морозостойкость его составляет около 50 циклов, коэффициент теплопроводности $0,19-0,21 \text{ Вт/м}^\circ\text{С}$. По результатам натурных наблюдений, стеновые панели после 6 лет эксплуатации имели трещины шириной $0,1-0,2 \text{ мм}$.

Аналогичное качество неавтоклавного ячеистого бетона средней плотности получено и на других комбинатах строительных конструкций.

Значительный интерес как сырье для изготовления бетонных изделий представляют крупнотоннажные отходы прошлых лет.

С применением отвальных зол московских ТЭЦ в ППО «Мосстройматериалы» организовали производство однослойных керамзитобетонных панелей, блоков стен подвалов, дорожных плит. Однако уровень утилизации невысок, сложности возникли с организацией использования зол в связи с их высокой влажностью. Не дает существенного эффекта введение этих материалов для экономии цемента в бетонах кл. В20-30. Поэтому более эффективной представляется утилизация в производстве сборного железобетона Москвы сухих зол от сжигания подмосковных бурых углей, обладающих меньшей водопотребностью, большей пуццолановой активностью и сокращающих расход цемента на 20% и более.

Зо́лы утилизируют не только в качестве достаточно активного заполнителя, снижающего расход вяжущего при производстве бетонов. В ряде случаев они позволяют получать бесцементные бетоны.

Результаты исследований тяжелых бетонов на основе бесцементного вяжущего показали их высокую атмосферо- и морозостойкость (250-300 циклов попеременного замораживания и оттаивания), долговечность, стойкость при попеременном увлажнении и сушке. В частности, при использовании зольно-щелочных цементов прочность тяжелых бетонов, равная 20-30 МПа, достигается при расходе вяжущего 320-400 кг/м³ (Бабаев...).

В свое время для некоторых изделий на основе зольно-щелочных вяжущих были разработаны технические условия, например ТУ УСССР 34 2910703-001-89 «Блоки фундаментные из зольно-щелочного бетона».

Золо-шлаковые

Золо-шлаковые отходы ТЭС и котельных по масштабам образования в целом превосходят зольные. Большая их часть гидроудалением складируется в отвалы.

Как и зо́лы, золо-шлаковые смеси ТЭС не обладают сами по себе вяжущими свойствами и характеризуются пуццоланической (гидравлической) активностью, проявляемой во взаимодействии с цементным вяжущим. В зависимости от пуццоланической активности зо́лы по отношению к конкретному цементу, ее водопотребности, удобоукладываемости бетонной смеси, расхода вяжущего, температурно-влажностных условий и длительности твердения, достигаемая экономия цемента может колебаться от 10 до 40%. В частности, пуццоланическая активность повышается с ростом температуры тепловой обработки. Так, при прочих равных условиях экономия цемента при температуре пропаривания 85°C может составить 80-120 кг/м³, а при 70°C уменьшиться до 40-60 кг/м³ бетона (расход золо-шлаковой смеси 150 кг/м³). С увеличением подвижности бетонной смеси и снижением марки бетона экономия цемента при введении золо-шлаков ТЭС увеличивается в 1,2-1,3 раза.

Для вовлечения отвальных золо-шлаковых отходов в эффективную переработку необходимы обследование и картирование конкретных отвалов в целях определения качественных характеристик ЗШС. Отбираемая непосредственно возле пульпопровода, она содержит значительное количество шлаковых составляющих и может применяться в тяжелых бетонах для замены части песка и щебня с одновременной экономией 20-50 кг/м³ цемента. Такие смеси складируются (в закрытых складах), транспортируются и дозируются, как обычные заполнители.

ЗШС, отбираемая в зонах отвала, удаленных от пульпопровода, имеет мало шлаковых включений и в основном содержит зольные фракции. Она фактически является отвальной золой и обычно характеризуется удельной поверхностью $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ и более, может применяться в качестве мелкого заполнителя легкого бетона и для экономии цемента при производстве тяжелых бетонов. Многолетний опыт ряда заводов стройиндустрии свидетельствует, что отвальную золу после соответствующей реконструкции складов и трактов подачи допустимо пропускать на предприятиях ЖБИ по стандартной технологической схеме заполнителей. Основой успешной работы при утилизации ЗШС и отвальной золы является организация их поставок и складирования (в первую очередь создания запаса на складе для работы в зимнее время). Определенные трудности создаются в весенне-осенний периоды, когда излишняя влажность золы приводит к ее слипаемости и зависанию в бункерах и течках. В летнее время вероятно пыление сухой золы. Поэтому заслуживает внимания технология применения отвальной золы в виде зольной пульпы, освоенная промышленностью.

Золо-шлаковые отходы на ряде заводов по производству бетонных изделий привлекают для изготовления различного вида продукции.

В производстве газозолобетона по литьевой технологии с подготовкой кремнеземистого компонента мокрым помолом ЗШС допустимо использовать так же, как золы сухого отбора (для замены части песка). Тепло-влажностная обработка изделия может быть осуществлена в герметичных пакетах термоформ при $160-180^\circ\text{C}$ и давлении пара $0,6-0,8 \text{ МПа}$.

Для легких бетонов ЗШС (с малым содержанием шлака) применяется в качестве мелкого заполнителя и обеспечивает одновременно снижение плотности бетона и расхода цемента в тех же пределах, что и сухие золы. Для производства шлакоблоков она употребляется, как правило, без дополнительного введения обычных заполнителей.

Возможно приготовление тяжелых и мелкозернистых бетонов на одной ЗШС, без использования обычных заполнителей. В этом случае снижение расхода цемента не достигается. Тем не менее за счет исключения затрат на добычу и подготовку природных заполнителей получают существенный экономический эффект.

Бетоны на основе золо-шлаковых отходов изготавливают и на бесцементном вяжущем, полученном из этих же отходов.

В частности, с применением золо-шлакового вяжущего, обычного строительного песка и мелкозернистого щебня с максимальной крупностью зерен (10 мм) изготовлены экспериментальные партии стеновых пустотных блоков. После термообработки, в возрасте 21 ч, образцы-кубы имели среднюю прочность 28 МПа , а через 28 сут — 32 МПа . Многопустотные блоки размером $20 \times 20 \times 40 \text{ см}$ в результате 28-суточного твер-

дения в естественных условиях, после термообработки, набирали прочность при сжатии 12-16 МПа. С использованием легкого заполнителя прочность блоков при сжатии составила 7,5-8 МПа (Бабаев.....).

Условия повышения качества

Качество строительных материалов и изделий из них может быть существенно повышено при соблюдении некоторых условий. Прежде всего имеются в виду выполнение определенных требований по составу исходных зол и шлаков и использование технологических решений, учитывающих особенности этих материалов: повышенные содержания углистых остатков, потерь массы при прокаливании, оксидов кальция и магния, соединений серы.

На основании результатов исследований институтов строительного профиля Госстрой СССР разрешал применение зол ТЭС Мосэнерго от сжигания антрацита и тощих каменных углей с повышенными до 40% ПМПП для производства армированных керамзитобетонных панелей (при ограниченном содержании золы в составе бетона и увеличенном расходе цемента) и внутренних стеновых панелей. В опытном порядке Научно-исследовательским институтом железобетона разрешено использование зол от сжигания каменных углей с повышенными ПМПП для производства ряда армированных конструкций. Однако в целом вопрос о возможности применения подобных зол для выпуска любых армированных и, особенно, преднапряженных конструкций остается открытым.

В энергетическом балансе страны существенное развитие получает Канско-Ачинский бассейн. Однако золы от сжигания углей этого бассейна (Ирша-Бородинского, Назаровского, Березовского месторождений) относятся к высококальциевым и характеризуются наличием свободного оксида кальция (от 3 до 13%), повышенным содержанием сернистых соединений (до 7%). Они обладают способностью к самостоятельному гидратационному твердению, и на их основе могут быть получены малоцементные бетоны и строительные растворы с прочностью 5-10 МПа, с заменой 40-50% цемента золой. При производстве армированных железобетонных конструкций в опытном порядке был разрешен ввод зол от сжигания канско-ачинских углей в количестве до 10-15% от массы цемента при условии ограниченного содержания свободного оксида кальция (до 9%) и сернистых соединений (до 5%).

Более высокое содержание оксида кальция обычно приводит к разрушению отформованных изделий при догашивании в них остаточных количеств свободной СаО в виде пережога, сопровождаемом увеличе-

нием внутренних напряжений в материале: продукт гидратации (гидроксид кальция) имеет больший объем, чем соответствующий оксид.

Увеличение концентраций соединений серы ведет к коррозии: сульфидной в арматуре железобетона и сульфатной в бетонной массе.

Отрицательное влияние оказывает также повышенное содержание оксида магния, который гидратирует с еще большим запозданием, чем пережог оксида кальция. С учетом изложенного, необходима обязательная паспортизация зол углей с указанием доли в них свободных оксидов кальция и магния.

Золы от сжигания большинства углей в основном соответствуют стандартным требованиям по химическому составу и могут быть использованы для производства почти всех железобетонных конструкций, за исключением предварительно напряженных, армированных термически упрочненной арматурой, склонной к коррозионному растрескиванию. Однако эффективность их применения решается в каждом конкретном случае с учетом стабильности химического состава и дисперсности. В этом отношении наиболее целесообразна утилизация зол сухого отбора. Вовлечение отвалных зол, зачастую засоренных и содержащих значительное количество шлаковых включений, менее надежно.

Эффективность утилизации зол и золо-шлаковых смесей возрастает при соблюдении оптимальных технологий и приемов их применения.

Использованию отходов ТЭС должна предшествовать подготовка частиц: у золы-уноса — гомогенизация или фракционирование (сортировка) с целью снизить потери при прокаливании до менее 5%; шлаки, как правило, измельчаются и просеиваются для достижения равномерной зернистости и сохранения постоянного внешнего вида. Поскольку зола-унос ТЭС, сжигающих малореакционные угли, содержит до 25% горючей массы, разработаны рекомендации по ее обогащению и утилизации с использованием углеродистой фракции в качестве энергетического топлива (*Гоголев*).

В ряде случаев необходима активация зол различными способами, приводящая к ускорению гашения пережогов и устранению деструктивных явлений. Здесь следует выделить механический (тонкий помол в различных мельницах), химический (введение необходимых добавок), тепловлажностный (предварительная обработка зол в пропарочных камерах или автоклаве), термический (дополнительный обжиг зол или их смесей с другими компонентами) способы активации. Возможно и комбинированное применение указанных методов.

В настоящее время не существует механических или химических способов активации, оказывающих положительное влияние при количестве $\text{CaO}_{\text{своб}}$, превышающем 6-7%. При любом из способов активации масса золы, вводимой в состав бетонных и растворяемых смесей, должна

быть тем меньше, чем больше $\text{CaO}_{\text{своб}}$ она содержит. Для зол с долей $\text{CaO}_{\text{своб}}$ 7-10% необходима автоклавная обработка, а при количестве $\text{CaO}_{\text{своб}}$ более 10% она может быть использована только после предварительной термической обработки (обжига).

При производстве силикатного кирпича из золы сухого отбора и ЗШС, с целью предотвращения деструкции изделий из-за гидратации остеклованных частиц оксидов кальция и магния, предлагают проводить мокрый помол золы.

Заканчивая изложение раздела, можно резюмировать, что на основе ЗШС, золы или шлака в промышленных условиях получены:

бетон на однокомпонентном заполнителе из золо-шлаковой смеси, в котором полностью исключаются природные заполнители;

бетон с добавкой золы-уноса, в котором она применяется одновременно взамен части вяжущего и природных заполнителей;

бетон на комбинированном заполнителе, включающем золо-шлаковую смесь или шлак в сочетании с природными заполнителями;

бетон жаростойкий с использованием золо-шлаковых материалов;

раствор строительный с утилизацией золо-шлаковых материалов;

тампоначный раствор и закладочная смесь для шахтного строительства с применением золо-шлаковой смеси;

бетоны легкие и ячеистые с добавкой золы-уноса;

бетоны на золо-шлаковых вяжущих.

7.2.2.2. Кирпич, керамика и другие обожженные материалы

В настоящее время накоплен значительный опыт использования отходов ТЭС для производства обожженного кирпича и других керамических изделий, особенно стеновой керамики.

Проблема утилизации золо-шлаковых отходов ТЭС для производства стеновой керамики решается по двум основным направлениям. Первое — применение в качестве эффективной добавки к основному сырью на действующих кирпичных заводах взамен традиционных материалов. Второе — использование в виде основного сырья для производства стеновой керамики на специализированных предприятиях, расположенных в непосредственной близости от ТЭС.

По результатам систематических исследований массовых топливосодержащих отходов разработаны и опубликованы «Технические условия на золу ТЭС, пригодную для производства керамического кирпича и камней», «Указания по испытанию золы и золо-шлаковой смеси ТЭС как добавок при производстве стеновых керамических изделий» и «Рекомендации по выбору и использованию золо-шлаковой смеси отвалов ТЭС в производстве стеновых керамических изделий». Ука-

занными нормативными документами регламентированы требования к отходам ТЭС, применяемым в качестве добавки, методы их испытания и особенности промышленного производства стеновой керамики с вводом в глиняную массу золы.

В зависимости от применяемого глинистого сырья, количество вводимой в шихту золо-шлаковой добавки может изменяться в следующих пределах, об. %: для глин малопластичных — 10-20, умеренно пластичных — 20-30, среднепластичных — 30-40. При этом не ухудшается пластичность массы при одновременном значительном улучшении ее сушильных свойств, что ведет к сокращению сроков сушки, уменьшению количества брака, повышению марочности кирпича. За счет заметного содержания в золах частиц несгоревшего угля сокращается расход технологического топлива. При соответствующем подборе состава сырьевых шихт и технологических параметров производства возможно изготовление глино-зольного кирпича с использованием золы в количестве 60-70% от глино-зольной смеси. В этом случае более целесообразен полусухой способ формования, хотя возможно получение такого кирпича и по пластическому способу при применении высокопластичных глин. При содержании в ЗШС шлака крупностью свыше 3-5 мм в количестве более 5% необходимы его предварительные отсев и измельчение. С целью исключения этой операции следует использовать золу из участков отвала, расположенных вдали от места слива.

Технология производства обжигового кирпича на основе зол ТЭС состоит в следующем. Исходные сырьевые материалы (золы до 70%, остальное — глина) дозируются в заданном соотношении. Глинистое сырье естественной влажности направляется в камневыделительные вальцы. Затем шихта перемешивается и увлажняется до 18-20% в двухвальном смесителе. Подготовленную массу загружают в приемное устройство ленточного шнекового пресса со специальной насадкой и резательным приспособлением. Последнее дает возможность получать гранулы цилиндрической формы размером 12-16 мм. Сформованные сырцовые гранулы сушат на движущемся сетчатом конвейере до влажности 8-10%. Сушку ведут в непересыпающемся слое, что исключает необходимость в оснащении сушилок пылеулавливающими устройствами. Подсушенные гранулы передают в стержневой смеситель, в котором они измельчаются до крупности менее 1,5 мм. Приготовленный порошок транспортируют к прессу. Сформованный сырец устанавливается на печную вагонетку и передается в туннельную печь, в которой обжигается 48 ч.

Ограничения по применению зол для изготовления кирпича накладывает наличие в них избыточных количеств углерода и оксида кальция. По этим параметрам золы как сырье для промышленного производства мелкоштучных стеновых изделий могут быть

классифицированы на 4 группы: 1-я — с содержанием горючей массы менее 8%; 2-я — с содержанием горючей массы более 8%; 3-я — низкокальциевые (СаО менее 10%); 4-я — высококальциевые (СаО более 10%).

Золы, характеризующиеся низким содержанием горючих остатков (1-я группа), пригодны в качестве сырья для производства обжиговых керамических изделий. Золы с высоким содержанием горючих остатков (2-я группа) не подходят для этих целей ввиду отсутствия печей для обжига сырья с содержанием топлива, превышающим нормативные требования (углерода не более 5%). Использование таких зол как основного сырья возможно лишь при их обогащении (флотацией), что дает возможность снизить содержание углистых остатков до 1-5% и получить кирпич М 125-150. Высококальциевые золы 4-й группы, например Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса, не пригодны в качестве основного сырьевого материала для производства обжиговых керамических изделий.

Характерной особенностью кирпича на основе зол являются устойчивые и высокие показатели прочности при изгибе. Он выдерживает 50 циклов попеременного оттаивания и замораживания и по этому показателю относится к марке МРЗ-50.

Высокая влажность золы в отвалах служит одной из причин, сдерживающих применение ее в производстве керамических изделий. Снижения влажности золы достигают естественной ее сушкой на месте выхода или потребления путем окучивания в гряды (бурты) или рыхления и перелопачивания.

На основе зол возможно получение и других, помимо кирпича, керамических изделий (фасадная плитка, плитка для полов), а также золоситаллов.

Из других направлений утилизации зол ТЭС для производства строительных материалов можно указать следующие.

Зола сухого отбора пригодна для применения в производстве асфальтовых бетонов, выполняя роль дефицитного минерального порошка, вместо которого часто используют цемент.

Перспективной является утилизация ЗШС для подсыпок при строительстве дорог, площадок под крупные объекты, насыпей под железнодорожное полотно, засыпок шахтных выработок; при этом целесообразно смешение золо-шлаков с природным грунтом с целью получения большей плотности и прочности.

Центробежное грохочение ЗШС и обогащение золы-уноса электросепарацией позволяют получить зольные щебень и песок, гранулирование — зольный гравий.

Возможно также применение золы и шлаков ТЭС в производстве кровельных рулонных материалов, для заполнения околотрубного пространства нефтяных скважин.

В последние годы выявляется новое направление в переработке зол — плавление в печах Ванюкова (ПЖВ) с получением материалов, по свойствам не уступающих гранулированным доменным шлакам.

7.2.3. Утилизация в металлургии

Золы — не только практически не исчерпаемый источник сырья для производства вяжущих и строительных материалов, но могут представлять интерес как потенциальный источник техногенного сырья для металлургии, поскольку в их состав входят соединения железа, цветных металлов.

Известна технология комплексной переработки каменноугольных зол на глинозем и портландцемент.

Основными технологическими стадиями процесса извлечения глинозема из зол являются: приготовление известняково-зольно-содовой шихты совместным мокрым или сухим помолом компонентов; спекание шихты в печи (вращающейся или шахтной); измельчение спека; выщелачивание спека содовым раствором; фильтрация; осаждение из фильтра гидроксид алюминия с помощью отходящих газов, содержащих CO_2 ; кальцинация с получением глинозема (Комплексная... 1992).

В процессе производства глинозема сода регенируется и возвращается в технологический цикл. Образующийся при данной технологии побочный продукт представляет собой материал, по химическому составу подобный белитовому шламу обычного глиноземного производства. Он содержит, %: 3,79 ПМПП; 30,2 SiO_2 ; 3,0 Al_2O_3 ; 0,40 Fe_2O_3 ; 57,1 CaO ; 0,85 MgO ; 0,25 SO_3 ; 2,5 R_2O .

На основе этого материалы были изготовлены и обожжены трехкомпонентные (известняк, белитовый шлам, огарки) и четырехкомпонентные (известняк, белитовый шлам, исходная зола, огарки) цементные сырьевые смеси. Клинкеры после измельчения до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ с добавкой 5% гипса при испытаниях на 28-е сутки твердения имели активность 440-625 $\text{кг}/\text{см}^2$.

Реализация технологии комплексной переработки зол на глинозем и портландцемент в значительной степени базируется на оборудовании цементного завода, следовательно, время и затраты на освоение данной технологии на нем существенно сокращаются. При этом производительность печи обжига цементного клинкера возрастет на 20-25%, расход топлива снизится на 15-18%. Предварительные расчеты пока-

зывают, что рентабельность производства может составить 50% при сроке окупаемости 2-3 года.

В Казахском политехническом институте (г. Алма-Ата) была изучена комплексная переработка зол экибастузских углей на глинозем и железный концентрат. Магнитная сепарация показала, что при напряженности магнитного поля порядка 119,5 кА/м при сухом и 83,5 кА/м при мокром методе из золы удается выделить до 10% магнитной фракции в первом случае и 4-5% во втором. Содержание Fe_2O_3 в основной немагнитной фракции снижается с 4 до 2,2-3,2%. В магнитной фракции доля железа достигает 41-43%, или 60% по Fe_2O_3 (Гоголев).

Перспективным представляется направление в области использования золы, связанное с извлечением из нее железа, цветных, особенно редких, металлов.

В частности, на стадии лабораторных исследований показано, что железосодержащая фракция золы извлекается электромагнитной сепарацией и может быть электроплавкой переработана в чугуны. Кроме чугуна, из золы получают и другие продукты. Их стоимость в пересчете на 1 млн т золы составляет, дол. США: 7500 — коагулянт в виде оксихлорида алюминия, 10000 — цемент, 4000 — концентрат индия, 600 — циркония, 285 — лантана, 1500 — иттрия, 315 — галлия. Состав перерабатываемой золы: 28-34 Al_2O_3 , 6-12 Fe_2O_3 , 45-49 SiO_2 , 1-3 TiO_2 (все — мас%), а также 25-30 скандия, 150-200 циркония, 10-30 галлия, 60-100 лантана, 100-150 иттрия (все — г/т).

Переработка золы на территории СНГ впервые внедрена в 1997 г. (Украина, Луганская ГРЭС). Технологическая схема установки производительностью 400 тыс. т/год золы предусматривала сгущение золовой пульпы, основную и перечистную флотацию сгущенного продукта с получением угольного концентрата, отделение последнего фильтрацией и его сушку. Концентрат имеет зольность 22-25%, содержит 0,5-0,6% S и потребляется предприятиями металлургии и энергетики. Извлечение в него угля достигает 90%. Предусмотрено дополнить созданное производство строительством завода керамических изделий, что позволит утилизировать всю золу ГРЭС и в перспективе ликвидировать ее отвалы (Мнушкин).

Известна технология производства окатшей из тонкоизмельченных железорудных концентратов и отходов, в которой наряду и известью в качестве одного из компонентов вяжущей композиции применяют 2,5-5% зольной пыли (зольно-известковое вяжущее). — Пат. 1574719 Великобритании.

7.2.4. Использование в качестве адсорбента и наполнителя

Большие возможности утилизации золы связаны с ее сорбционными свойствами. По составу она близка к природным неорганическим катионитам класса пермутита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, особенно при гидрозолоудалении. Активным адсорбентом по отношению к органическим малодиссоциирующим соединениям типа нефтяных загрязнений выступают также несгоревшие частицы угля, присутствующие в золе.

Статическая емкость золы по катионам металлов составляет, мг/г: 3-10 Cu, 2-5 Zn, 4-6 Pb. Поскольку она не слишком велика, то золу целесообразно использовать только для очистки слабозагрязненных сточных вод. Степень очистки зависит от количества вводимой золы. Опыты показывают, что при концентрации Cu, Zn, Pb в исходном растворе на уровне 0,25-6,6 мг/л расходом золы, достаточным для снижения содержания металлов до следов, является 3 мг/л. Увеличение кислотности раствора подавляет сорбцию металлов.

Опытно-промышленные испытания золы ТЭЦ при очистке сточных вод Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (Казахстан) показали возможность ее использования в следующих случаях: применение золы взамен извести на существующих очистных сооружениях; смешение стоков с золопульпой в насосной станции с последующей транспортировкой смеси в золоотвал и ее нейтрализацией (*Утилизация.... 1994*).

Сложную проблему, в том числе для самой теплоэнергетики, представляет очистка отходящих газов, особенно от оксидов серы и азота.

Из выполненных разработок представляет интерес применение гидрозоловой пульпы для адсорбции оксидов серы. В основе метода лежит связывание этих оксидов гидроксидом кальция, содержащимся в щелочной гидрозоловой пульпе. Достигнута 90%-я степень улавливания SO_x с получением сульфата кальция. Установка производительностью 10 тыс. м³/ч работала на ТЭЦ г. Фрунзе (*Гоголев*).

Новая область утилизации зольных отходов сжигания углей — приготовление на их основе наполнителя, получившего название «термин», для резиновой промышленности. Термин используется взамен традиционных наполнителей (белая сажа, каолин) для легковых покрышек, ободных лент, резинотехнических изделий (*Новый...*).

7.3. Применение кремнеземо-глинистых отходов

Кремнеземо-глинистые отходы, как отмечалось в начале главы, представлены горелыми землями, некоторыми видами пылей производства ферросплавов, отходами глин.

7.3.1. Горелые земли и отходы глин

Эти материалы составляют основную долю отходов литейного производства. Большую их часть регенерируют, не подлежащие регенерации горелые земли также можно использовать.

Способы *регенерации* рассматриваемых отходов относятся к числу физических. Их можно разделить на *механические* (мокрый и сухой) и *электростатический*. Последний называют также электрокоронным.

При регенерации *мокрым* способом формовочные и стержневые смеси, т.е. горелая земля, поступают в систему последовательно расположенных отстойников. Их донную фракцию (песок) после выгрузки просушивают и возвращают в производство. Таким же образом поступают с кеком фильтрации слива отстойников, представленным в основном глинистой фракцией. Мокрая регенерация применяется, как правило, в сочетании с гидравлической очисткой литья.

Сухой способ регенерации заключается в интенсивной продувке горелой земли воздухом в закрытом барабане. Таким образом достигается отдрка с поверхности зерен песка связующих веществ с последующим отсосом и улавливанием их, а также других пылевых фракций.

Электростатический способ, разработанный и использовавшийся еще в СССР, основан на пропускании горелой земли в пространство между коронирующим и осадительным электродами электрофильтра с напряжением до 100 кВ. При высокой удельной поверхности мелких частиц они в сравнении с крупными зёрнами получают больший по отношению к массе электрический заряд. Это обуславливает преимущественное улавливание на осадительном электроде пылевидной фракции.

Одним из видов формовочных и стержневых материалов являются также разработанные в нашей стране жидкие самотвердеющие смеси, в частности жидкостекольные. До недавнего времени жидкостекольные смеси (ЖСС) не регенерировали: традиционными способами из них не удавалось извлечь кондиционный песок, а введение отработанной смеси в свежую приводило к накоплению в ней легкоплавких соединений натрия из ЖСС. Лишь в 80-х гг. 20 в. ГНЦ РФ «Уральский институт металлов» разработал и внедрил процесс сухой регенерации ЖСС, позволяющий получать песок высокого качества.

Технология предусматривает самоизмельчение кусков регенируемой смеси в барабанной или вибрационной мельнице с получением песка, дезинтегрированного до нескольких зерен. Далее микроагломераты очищают от связующих одновременно с тепловой сушкой в кипящем слое. Это позволяет отделить (в разупрочненном состоянии) быстровысыхающие пленки связующего и удалить их с отходящим воздушным потоком на пылеулавливание. В качестве обрабатывающего инструмента применяют более прочные и твердые, чем кварцевый песок, вращающиеся абразивные круги.

Основными агрегатами линии регенерации отработанных ЖСС являются барабанная мельница и установка очистки песка в кипящем слое (рис. 7.1). Схема включает также магнитный сепаратор, системы дозирования и транспортирования сыпучих материалов, очистки воздуха от пыли (на рисунке не показана).

Линия производительностью 5-6 т/ч по песку внедрена на Уральском заводе металлургического машиностроения. Выход регенированного песка составляет 85-90% от исходного при вдвое меньшей стоимости, его доля при приготовлении ЖСС равна 30%. После некоторой реконструкции технологической линии ожидалась возможность полной замены свежего песка регенератом (Радя)

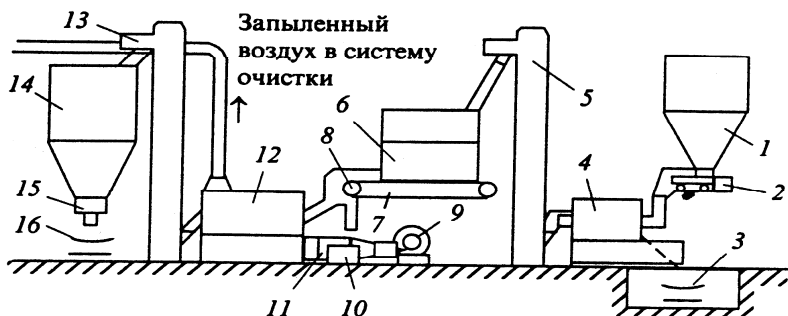


Рис. 7.1. Схема линии регенерации отработанных жидкостекляных смесей:

- 1 — бункер отработанной смеси; 2 — дозатор; 3 — ленточный транспортер; 4 — барабанная мельница; 5 — элеватор; 6 — бункер-накопитель; 7 — ленточный питатель; 8 — магнитный сепаратор; 9 — вентилятор; 10 — конвейер для металлических отходов; 11 — электрокалорифер; 12 — оттирочная камера; 13 — элеватор; 14 — бункер для регенированного песка; 15 — затвор-дозатор; 16 — ленточный транспортер

Горелые земли, как и золо-шлаковые смеси, используют при изготовлении вяжущих и строительных материалов.

Так, отработанные формовочные и стержневые смеси применяются в известьсодержащих вяжущих композициях. При оптимальном составе (%: 10-20 отработанных смесей, 80-90 гашеной извести) вяжущие через 28 сут нормального твердения имели активность 16-20 МПа. Основными новообразованиями системы выявлены гидросиликаты кальция. Образцы из 70% горелой земли и 30% извести после автоклавирования достигали прочности 48 МПа (Малахов...).

Горелые земли (33-40%) предложено использовать также в составе портландцементсодержащих (40-60%) комплексных гидравлических вяжущих с небольшими (7-20%) добавками доменного шлака и в сырьевой смеси для изготовления шлакоблоков, %: 12-14 портландцемента, 7-10 молотого вагранчного шлака, 20-24 отработанной формовочной смеси, 7-9 щелочной воды продувки паровых котлов, остальное — вагранчный гранулированный шлак. Такие технологии уже внедрены в промышленных масштабах.

Отработанные смеси могут найти применение в производстве плавеных вяжущих, при получении которых их утилизируют в качестве кремнеземсодержащей добавки.

Горелые земли используют также при производстве сборного железобетона. Известно их вовлечение в качестве мелких заполнителей бетона, при изготовлении стеновых камней, пено- и ячеистого бетона, автоклавного и безавтоклавного кирпича. Бетоны с добавлением отработанных смесей в качестве мелкого заполнителя отличает ускоренный набор прочности, их морозостойкость на 20-30% выше нормируемой величины. Плотность бетона может быть при этом увеличена на 5-8%. На составах с 50% цемента и 50% отработанной смеси неавтоклавированный пенобетон с плотностью 300 кг/м³ набирает прочность до 1,3 МПа. Автоклавный пенобетон имеет прочность 2,7-4,6 МПа, коэффициент теплопроводности 0,7-0,8 Вт/м·К, морозостойкость 23-31 цикл.

Технология утилизации горелой земли при производстве обожженного кирпича применяется в Литве. После магнитной сепарации с целью удаления металлических включений землю направляют на кирпичный завод, где она полностью заменяет кварцевый песок.

Кроме рассмотренных областей применения, можно отметить также использование отработанных формовочных и стержневых смесей для получения шлакоблоков, как балластный материал для выравнивания рельефа и устройства насыпей, при изготовлении холодного и горячего асфальтобетона и др.

В настоящее время нашли применение технологии утилизации глиняных отходов карьеров. В частности, французская фирма «РМЕ

Entema» ввела в эксплуатацию промышленные микроволновые печи для переработки при 1200°C отходов карьеров на куски обожженной глины сферической формы. Печи диаметром 2 и высотой 3 м оборудованы генераторами микроволн частотой 915 МГц. Продолжительность обработки составляет 30 мин. Ей предшествует сушка глины при температуре до 700°C до остаточной влажности 20-24%. Печи могут работать в непрерывном режиме, их работа автоматизирована. При общей мощности 400 кВт их суммарная производительность равна 1,6 т/ч. Себестоимость производства глины по данной технологии на 40% ниже в сравнении с применением вращающихся печей (Scondella).

7.3.2. Пыли и шлаки ферросплавного производства

Пыли, в согласии с данными разд. 7.1, разделяются на две группы: высокодисперсные, крупностью несколько микрометров, выплавки ферросплавов при их доле 3-5% от массы шихты;

грубые — стадии дробления и отсева ферросплавов по фракциям. Их выход может быть весьма значителен. Например, количество фракции 3,2-0 мм при получении крупки (10-3,2 мм) из ферросилиция достигает 50-60% (Оборудование...).

Эти отходы утилизируют обычно в двух направлениях: окускование и возвращение в плавку; использование для производства вяжущих и строительных материалов.

В соответствии с практикой ЧМК брикетируются и возвращаются в плавку: пыль системы сухой газоочистки при производстве высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных печах; циклонная пыль фракционирования ферросиликохрома ФСХ48 и ферросилиция ФС65 и ФС75; мелкофракционные (<5 мм) феррохром и ферросилиций всех марок.

Установка для окускования пыли сухой газоочистки имеет производительность 1,5 т/ч брикетов при усилии прессования 35-40 МПа. Она расположена за открытой рудовосстановительной печью мощностью 16,5 МВА, с рукавными фильтрами. Основное оборудование установки — двухвалковый пресс (диам. валков 580) шириной 40 мм. Размеры брикетов 60×50×25 мм, связующее — дисперсный оксид магния, шихта перед прессованием перемешивается и увлажняется. Окускованный материал водостойчив, обладает высокой термостойкостью. Его применение повышает извлечение хрома в товарную продукцию на 1-2%.

На комбинате осваивается также технология выплавки углеродистого феррохрома с использованием автоклавированных брикетов без связующего, представленных мелочью хромитовой руды (Освоение...).

Аналогичные схемы брикетирования внедрены и для других вышеотмеченных материалов, в том числе с введением в качестве вяжущего жидкого стекла (Оборудование...; Способ...).

На Запорожском заводе ферросплавов (Украина) освоены технологии утилизации отходов производства ФС и ферросиликомарганца (ФСМ). В частности, из аспирационных пылей сухих газоочисток производств марганца и кремния получают окатыши (диам. 10-15 мм), содержащие, %: 17-26 Mn, 20-27 SiO₂, 13-17 С, 1,6-1,75 S. Состав других получаемых из отходов продуктов представлен ниже, %:

Отход	Mn	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	C	S
Металлоконцентрат из отвальных шлаков ФСМ	18-19	7-11	49-50	6-10	—	1-4	0,6-0,8
То же, от выплавки ФС	—	—	66-79	10	19-20	2-3	0,3
Металлоконцентрат из текущих скрапов ФСМ	36-50	8,2	40-50	—	10,7	3,6	0,5

Вторичные ресурсы используют при производстве ФСМ в электрических печах мощностью 23 МВ·А при напряжении 165 В. На 1 т сплава расходуется, кг: 25 — окатышей, 28 — металлоконцентратов из отвальных шлаков, 180 — металлоконцентрата из скрапов, 100 — отвальных шлаков ФС (65-66% SiO₂, 27% Al₂O₃).

Утилизация вторичных ресурсов при выплавке ФСМ позволила повысить извлечение марганца на 4%, снизить удельный расход электроэнергии на 5,3%, марганецсодержащего сырья на 6,5%, восстановителя на 15,6% (Утилизация...).

Высокодисперсные пыли плавки на ферросилиций с успехом могут быть также использованы как добавка при получении цемента и самостоятельное вяжущее, в качестве упрочняющих и пластифицирующих добавок в бетонные смеси (силикатные, ячеистые), кладочные и штукатурные растворы, силикатный кирпич. В частности, введение в состав бетонной смеси 5% пыли производства ферросилиция повышает прочность бетона на 50%, до уровня 90-100 МПа (Concrete...).

ОАО «Кузнецкие ферросплавы» наладило поставки микрокремнезема на внешний рынок: с 2002 г. как сертифицированный продукт для Японии количеством около 7 тыс. т (Кузнецкие...).

Неорганические отходы вяжущих, строительных материалов и химических производств

В этой главе рассматривается последняя группа неорганических отходов, состоящая из веществ, относящихся к двум отраслям народного хозяйства.

Значительную часть их представляют вяжущие и строительные материалы. Другая часть отходов (содовых, галитовых и др.) — вещества, образующиеся в традиционных технологиях основной химии (производство кислот, оснований, солей, удобрений). Вместе с тем некоторые из них по составу, свойствам, областям рационального применения близки к отходам вяжущих и строительных материалов, как, например, фосфогипс. Другие аналогичны металлосодержащим отходам, например пиритные огарки.

Исходя из изложенного, рассматриваемые здесь отходы разделены на вяжущие, строительные и химических производств.

8.1. Отходы вяжущих

Эту группу, в соответствии с материалами, имеющимися для обсуждения, достаточно условно можно разделить на кальцийсодержащие (цементно-известковые и гипсовые) и магнийсодержащие (асбестоцементно-магнезиальные).

8.1.1. Цементно-известковые и гипсовые

Основным видом вяжущих является портландцемент и его разновидности. Он составляет порядка 90% мирового выпуска цементов, превысившего в настоящее время 2 млрд т/год. Отходами портландцемента являются пылевынос на стадии его производства и готовая продукция, утратившая потребительские свойства при длительном хранении.

При обжиге сырьевой смеси на портландцементный клинкер образуется около 100 кг пыли на 1 т готовой продукции, или не менее 200 млн т/год в мире, более 5 млн т в России. Пыль по составу близка к клинкеру, но имеет повышенные ПМПП (неразложившийся известняк). Этот материал, а также пылевынос стадии подготовки

сырьевой смеси (до 4% ее массы) частично возвращают на обжиг клинкера. Кроме того, ряд изобретений указывает на возможность использования пыли клинкерообжигательных печей в составе бетонных смесей и в качестве компонента безобжиговых вяжущих. Последние наряду с цементной пылью могут включать и другие отходы, например гранулированные металлургические шлаки, фосфогипс, бокситовый шлам, молотую горелую породу. Часть пыли используется в качестве добавки при помоле клинкера и как мелиорант в сельском хозяйстве.

Количество возвращаемой в технологический процесс пыли лимитируется повышенной концентрацией в ней щелочей. Обычно оно ограничивается уровнем последних в 1,2%. Более высокое содержание щелочи в сырьевой смеси снижает качество цемента. Поскольку удаление щелочей, например отмывкой, экономически нецелесообразно, то значительное количество цементной пыли складывается в отвалы.

Товарный *портландцемент* при длительном хранении в неплотной таре поглощает из воздуха влагу и углекислый газ, что снижает его прочность: через 1-2 месяца на 10, через 3 месяца на 17 и через год на 40%. Механические свойства цемента в закрытой таре также ухудшаются.

Снижение качества вяжущих при хранении связано с уменьшением объемных и поверхностных, в частности электронных, дефектов (Fiegers...). В свою очередь, снижение поверхностных дефектов обусловлено вышеотмеченной адсорбцией газов на цементной поверхности.

Потребительские свойства лежалого цемента, в ряде случаев уже практически не подлежащего использованию, могут быть восстановлены введением химических добавок, например растворов жидкого стекла и CaF_2 , свежих гипса, ангидрита, доменного измельченного шлака, летучей золы и др. В этом случае прочность восстанавливается на ~85, а при добавлении свежего цемента — на 100%.

Одним из эффективных способов увеличения активности вяжущих является механическая активация, осуществляемая в различного типа помольных агрегатах. Наиболее предпочтительны мельницы с повышенной энергонапряженностью.

Теоретические основы механической активации рассмотрены в ряде работ, в частности автором (Лотош. *Процессы...*). При ее реализации поглощается упругая энергия и на контактах трущихся тел образуются точки с повышенной температурой, обусловленные слабой теплопроводностью твердых тел. Вследствие этого тепло не успевает отводиться в глубь тела и расходуется на сублимацию вещества и активацию молекул.

Повышенная химическая активность сохраняется достаточно долго, до тех пор, пока не исчезнут обусловленные механической активацией дефекты структуры. К их числу относятся: образование новой поверх-

ности, диспергирование; сдвиговые напряжения в решетке и искажения типа дислокаций; образование твердого продукта механолиза. С увеличением поверхности связано всего несколько процентов изменения реакционной способности (Болдырев).

Эффект механической активации вяжущих хотя и существен, но в разных системах различен. Применительно к производству безобжиговых окатышей, т.е. тонкодисперсным системам, автор показал, что достаточна предварительная активация вяжущего и шихты, сопровождаемая увеличением удельной поверхности на 10-15%. Повышение прочности затвердевших образцов может достигать при этом 10-15 раз.

Источником *известьесодержащих отходов* являются пыль обжига известняка, осадок гашеной извести, образуемый при изготовлении известкового молока, остатки известкового флюса на металлургических заводах и др.

Борьба с выбросами аэрозолей извести является одной из важнейших природоохранных проблем. Это обусловлено как видимым белым цветом выброса, так и его массовым и ярко выраженным щелочным характером. Пыль, содержащая гашеную и особенно негашеную известь, раздражающе действует на органы дыхания, слизистые оболочки и влажную кожу. В местах производства и потребления извести необходимы тщательная аспирация в местах ее выделения, эффективное обеспыливание оборудования и помольных отделений, закрытие всех транспортных трактов и бункеров герметичными кожухами, крышками и т.п.

Грубая пыль, улавливаемая в циклонах при обжиге известняка и представленная в основном известью, возвращается, как правило, в процесс. Более тонкие фракции пыли обжига и других источников ее образования применяют, в сочетании с другими компонентами (фосфогипс, кремнеземсодержащий унос производства ферросилиция, металлургический шлак), для получения вяжущих и твердеющих закладок.

Для крупномасштабных отходов извести, в частности пушонки, выход которых, по опыту завода «Химпром» (г. Волгоград), может достигать 100 т/сут, предложено их депонирование на полигонах. Под последние целесообразно использовать отработанные известково-гравийные карьеры. Полагают, что в течение многолетнего складирования из известняковых отходов в естественных условиях образуются карбонаты кальция, количество которых будет достаточным для промышленной разработки (Депонирование...).

На металлургических заводах, в частности ФРГ, работают установки горячего брикетирования мелкой (менее 8 мм) извести на вальцевых прессах. Известковые брикеты совместно с кусковой известью используют в качестве флюса в металлургии и в производстве стекла.

Известно также применение известковой пыли для нейтрализации кислых сточных вод и в качестве добавки к сырьевой смеси силикатного кирпича.

Гипсовые вяжущие и их отходы — последние из рассматриваемых здесь кальцийсодержащих композиций. Они представлены сульфатом кальция, но содержат различное количество кристаллизационной воды, зависящее от условий получения. Низкообжиговые вяжущие, продукт прогрева гипсового камня до 110-180°C, по составу отвечают формуле $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и включают строительный (алебастр), формовочный и высокопрочный (технический) гипс. Высокообжиговые композиции, получаемые термообработкой гипсового камня при 600°C и более (ангидритовый цемент и эстрих-гипс), представлены безводным сульфатом кальция.

При производстве гипсовых вяжущих исходное сырье можно целиком заменить сульфатсодержащими отходами. Для этого широко применяют фосфогипс и другие некондиционные материалы химической промышленности (разд. 8.3.1). С этой же целью утилизируют аналогичные строительные отходы, образуемые на различных стадиях получения и потребления гипсовых вяжущих. Так, пыль, выделяющуюся на всех стадиях производства гипса, гипсовых и гипсоволокнистых изделий (дробление, помол сырья, сушка и варка гипса, формование и сушка заготовок), практически всю возвращают в технологический процесс. Бой, брак и обрезки гипсоволокнистых плит измельчают и в количестве 3-5% добавляют к основной сырьевой смеси перед ее мокрым измельчением.

В качестве регулятора сроков схватывания портландцемента за рубежом (США) наряду с другими сульфатсодержащими материалами используют отходы от изготовления гипсовых перегородок (Stillwagon).

Известно также применение отходов производства гипсоволокнистых стеновых панелей и сухой штукатурки для очистки сточных вод свиноферм (США, Северная Каролина). Гипс реагирует с соединениями аммония в стоках, служащими основным компонентом зловонных газов, и образует не имеющий запахов осадок сульфата аммония, который утилизируют как удобрение. Для этих целей ежегодно используется порядка 130 тыс. отходов гипсоволокнистых плит (Gypsum...).

8.1.2. Асбестоцементно-магнезиальные

К этой группе относятся отходы асбеста, обожженных каустических магнезита и доломита, изделий из них.

Асбест — волокнистый материал из группы серпентина, представленный гидросиликатами магнезия, чаще всего хризотилом $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Он обладает рядом ценных свойств и в виде асбоцементной крошки,

волокон, плит используется в качестве теплоизоляционной засыпки, теплоизолирующих экранов, для изготовления огнестойких рабочих костюмов. Технологическим недостатком асбеста является легкая искрашиваемость, поэтому его часто применяют в виде асбестоцементных изделий, получаемых из смеси асбеста, портландцемента и воды.

Однако следует особо подчеркнуть, что в прошедшее десятилетие сформировалась принципиальная линия на повсеместное сокращение применения асбеста и изделий из него. Масштабы использования этих материалов уже снижены втрое, поскольку исследования последних лет выявили канцерогенность асбеста, изделий из него и на его основе (Кн. 1, разд. 9.7).

Основными отходами асбестоцементной промышленности являются хвосты обогащения асбестовых руд, низкосортный асбест, асбоцементные тонкодисперсные пыли, шламы и обрезки асбестоцементных изделий, сточные воды.

Применение отходов обогащения асбеста с его доизвлечением и получением щебня различных фракций уже отмечалось (разд. 2.3).

Низкосортный асбест представляет собой пылевидный материал крупностью менее 0,25 мм, имеющий состав, %: 39-52 хризотила, 42-51 лизардита, 1-1,2 брусита, менее 1 доломита и 3-5 магнетита. Его можно использовать при изготовлении прессованных плиток, кирпича и как заполнитель (Белозерова).

Пыли асбестоцементных производств содержат как крупные (размер более 50 мкм) частицы, улавливаемые в пылесадительных камерах, аспирационных шахтах и скрубберах, так и весьма мелкие фракции (дисперсность менее 0,5 мкм), задерживаемые в рукавных фильтрах и электрофильтрах. Их выход находится на уровне 1-2% при составе, %: 15-19 SiO_2 , 4-5 Al_2O_3 , 2-4 Fe_2O_3 , 44-49 CaO , 3-7 MgO , 1-9 R_2O , 1-3,5 SO_3 , 21-27 ПМПП. Обычно они применяются в шихте асбестоцементных изделий.

Влажные отходы (шламы) в количестве до 3% к сырьевой смеси используют при изготовлении некоторых асбестоцементных изделий и других материалов в сочетании с диатомитом, асбестом, глиной, битумом, цементом, алюминиевой пудрой и т.п.

Обрезки асбоцемента, составляющие ~2% массы изделий, а также бой последних измельчают и в доле до 3% вводят в сырьевую смесь.

Учитывая канцерогенность асбеста, представляют интерес технологии его обезвреживания. В этом плане прежде всего следует отметить обработку асбестовых отходов пламенем плазменной горелки, развивающей температуру 3000-4000°C (США, Технический университет, г. Атланта). Способ позволяет в течение 6-30 мин превратить асбестовое волокно в стекловидный продукт, в котором остается не более

1% исходного материала, обладающего канцерогенными свойствами. Полученная масса безвредна при хранении и пригодна для утилизации в качестве заполнителя в бетоне, высокопрочного камня для жилищного и дорожного строительства и т.п. (Устранение...).

Другой способ перевода асбестосодержащих отходов в безвредный продукт или превращения их в безопасный строительный состоит в их прессовании с последующими пропариванием и обработкой брикетов в атмосфере углекислого газа при температуре 80-85°C (Березовой...).

К отходам *каустического магнезита и доломита* относятся пыли обжига отмеченных карбонатов при относительно невысоких температурах (порядка 800°C для магнезита и 600-700°C для доломита). Каустические продукты используются в вяжущих композициях, например в цементе Сорреля, в котором затворителем являются раствор хлорида или сульфата магния. Наиболее масштабное в России производство каустических магнезита и доломита сосредоточено на заводе «Магнезит» (г. Сатка, Челябинская область). В разное время на нем ежегодно образовывалось порядка 0,5-1,0 млн т пыли обжига на эти продукты. Их состав, %:

Отход	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ПМПП и др.
Магнезитовая пыль	0,5-2,5	0,8-1,9	22-28	45-47	0,7-1,6	20-22
Доломитовая пыль	0,1-0,7	0,2-0,5	40-50	20-30	0,2-0,5	26-29

В настоящее время магнезитовая пыль практически полностью используется в производстве, повторно подвергаясь обжигу в составе исходной шихты. Доломитовая пыль в небольших количествах применяется в сельском хозяйстве для раскисления почв и при изготовлении огнеупорных порошков и изделий.

Автор показал, что каустический магнезит и его пыль обладают примерно равными и весьма высокими вяжущими свойствами в составе цементных композиций, предназначенных для безобжигового окускования различных тонкодисперсных шихт, прежде всего металлургических. В качестве других компонентов этих композиций эффективны портландцемент и его разновидности, а также металлургические шлаки (Лотош. *Процессы...*).

8.2. Строительные

Данная группа отходов образуется на предприятиях стройиндустрии, при возведении и сносе строительных объектов. Их можно разделить на отходы общестроительные, огнеупоров, стекольных производств.

8.2.1. Общестроительные

К этой категории отнесем отходы производства и эксплуатации бетонных, каменных, керамических изделий, материалы, образующиеся при разрушении и сносе построенных объектов, или, как их часто называют, строительный мусор. Последнее не совсем верно, учитывая определение этого понятия (разд. 1.1).

К отходам производства и эксплуатации бетонных изделий и конструкций относятся пыли и шламы различных видов сырья, применяемого при их изготовлении, неизбежные бой, брак, остатки этого и строительного процесса.

В настоящее время пыль, уловленную при измельчении сырья в бетонных и железобетонных производствах, практически полностью возвращают в технологический процесс.

Значительное внимание в ряде стран уделяется использованию бетонного лома и отходов бетонных изделий.

Еще до 70-х гг. 20 в. фирма «Шэмрок БЭСЛ Комп.» (США) организовала предприятие по переработке обломков с производительностью по ним 1560 т/год.

В Москве переработка бетонов и некондиционных бетонных изделий ведется с 1977 г.

Однако и в настоящее время крупнотоннажное использование строительных отходов по-прежнему находится только в Москве: около 60 тыс. т/год из 10 млн т бетонного лома в целом по России. Утилизацией их занимается компания «Рецикл материалов Инт», перерабатывающая бетонный лом на щебень фракций 0-40 и 20-40 мм. Цена выпускаемой продукции втрое превышает ее для бетонных отходов. Компания использует роторную гусеничную дробилку производительностью 300 т/ч, двухситный грохот (400 т/ч), экскаваторы, погрузчики, гидромолоты, гидробетоноломы и другое оборудование. Имеется также участок подготовки металлосома к утилизации. Особенно большое количество щебня получают при сносе домов массовых серий. Переработка отходов непосредственно на объекте увеличивает ее эффективность применительно к различным их видам. Таким образом были утилизированы, например, железобетонное полотно летного поля аэро-

порта «Домодедово», асфальтобетон на Ленинском проспекте, железобетонные плиты и балки метромоста в Лужниках и др. (Протопопов).

Известно также применение термоудара для разрушения отходов, значительно упрощающее технологию переработки бетонного лома в низкомарочные цементы и бетоны.

Остатки бетона используют совместно с горелой землей литейного производства. Их смесь формуют и спекают при 1150°C , получая легкий заполнитель, невысокая плотность которого (1400 кг/м^3) обусловлена выгоранием углерода, присутствующего в горелой земле (Recycle...).

Интересен способ, предложенный финским заводом «Lohia Rudus Oy AB». Производя ежегодно 40 тыс. м^3 бетона, он перерабатывает $\sim 800 \text{ м}^3$ его отходов. Технология предусматривает дефракционирование бетона, в том числе в промышленных шнеках, осветлительном бассейне, гидроциклоне, обезвоживание шлама. Воду и вымытый из отходов заполнитель используют для производства нового бетона, а тонкодисперсный шлам с высоким содержанием оксида кальция применяют в сельском хозяйстве для известкования почв (Betonrecycling...).

Для дезинтеграции отходов плотного железобетона (плиты, столбы, сваи, шпалы) применяют виброщепковые дробилки производительностью до 300 т/ч . Арматура при этом разрушается по сварным швам и хорошо очищается от бетона. Далее она компактируется и отправляется на переплавку. Из бетонной части производят щебень. Ее можно также измельчать до крупности цемента и использовать как вяжущее марки 100 для нулевого цикла строительства или как 30%-ю добавку к цементам марок 300-500 (Вайсберг...).

Некоторое применение находят отходы *ячеистого бетона* (неавтоклавно и автоклавно).

Лом *неавтоклавно пенобетона* может быть утилизирован после двухстадийного дробления. На первой стадии куски пенобетона крупностью до 350-400 мм дезинтегрируют в щековой дробилке до фракции 15-20 мм.

На второй стадии в быстроходной валковой дробилке получают материал крупностью 70% менее 0,4 мм. Его можно использовать для производства пенобетона по стандартной схеме.

Из лома *автоклавно газобетона* можно изготовить два товарных продукта: щебеночный (-50 +5 мм) и мелкокусковый (-12 +1 мм). Крупную фракцию применяют в качестве теплоизолирующей засыпки. Это рентабельнее, чем захоронение на свалке, хотя себестоимость засыпки выше среднегоптовой цены на нее. Фракция -12 +1 мм находит сбыт в качестве адсорбирующего носителя при очистке и кондиционировании бытовых и промышленных сточных вод. Ее себестоимость в 2,0-2,5 раза ниже оптовой цены (Вайсберг...).

Дробленый ячеистый бетон применяют также в качестве удобрений, подстилки и карбонатной добавки в корм на птицефабриках, заполнителей строительных растворов (Сажнев...).

Отходы каменных изделий образуются при разрушении зданий, реконструкции дорог, тротуаров, из бортовых камней и лотков. Из них за рубежом, в частности более 1,5 тыс. компаний США, производят дробленый камень. Его применяют в основном в качестве заполнителей в бетонах, наполнителей в асфальтобетонных и других битумных составах, для устройства дорожных оснований и т.д. Повторно используется, например, около 35% материала изношенных асфальтовых дорог (Bricker...).

К основным *керамическим отходам* относятся тонкодисперсные пыли, бой и брак полуфабрикатов, фасонных изделий фарфора, фаянса, кирпича и облицовочной плитки, формовочных материалов и др.

Тонкодисперсные пыли, уловленные при измельчении сырья и обжиге керамических изделий, возвращают в технологический цикл.

Отходы прессования и сушки полуфабрикатов, а также бой и брак повторно применяют в шихте или при изготовлении новых форм. В частности, на предприятиях строительного кирпича его бой и брак после измельчения до 8 мм вводят в сырьевую смесь в количестве 3-5%. Это повышает прочность изделий на 20-30%.

До 15% осадков сточных вод керамических производств используют в качестве добавки в глинистую смесь для производства изделий грубой керамики и плиток для полов.

Большой эффект может дать утилизация *строительного мусора*. Практика развитых зарубежных стран показывает, что можно рециклировать до 80-95% его количества, уменьшив объем вывоза отходов из города в 3-4 раза и объем ввоза в него песка, грунта и щебня — на 1/3. До 80-90% строительного мусора находит применение при обратной засыпке котлованов, ландшафтном строительстве, подготовке дорог, что создает весьма значительные объемы его утилизации. Так, в ФРГ около 300 предприятий ежегодно перерабатывают более 30 млн т строительного мусора.

Установки фирм ФРГ по утилизации функционально разделяют на стационарные, сборно-разборные и передвижные.

Первые мощностью 80-400 тыс.т/год по отходам размещают на пересечении крупных транспортных путей (автомобильных, железнодорожных и водных), как правило, вне городской черты. Их обслуживающий персонал — около 12 человек.

Сборно-разборные установки мощностью до 100-120 тыс.т/год состоят из тех же функциональных устройств, что и стационарные, только меньшей мощности. Их штат составляют два человека. Сборка и

монтаж осуществляются в течение нескольких смен. Агрегаты монтируют в черте города вблизи крупных объектов реконструкции.

Передвижные комплексы создают на гусеничном и колесном ходу. Шума от них не больше, чем от обычного грузовика, поэтому городские власти ФРГ разрешают их работу в жилых кварталах, где производится разрушение старых объектов. Мощность установок до 350 т/ч по отходам. Через два часа после доставки к объекту они могут быть пущены в работу. Обслуживают их два человека.

В большинстве развитых стран правительства субсидируют исследования по сбору, переработке и повторному использованию строительных отходов. Фирмы, занятые этим бизнесом, получают дотации или определенные льготы из федерального или местного бюджета.

Вместе с тем применяются меры, понуждающие к утилизации строительных отходов. Так, во многих странах устанавливаются определенные сроки их хранения на полигонах. Например, в США к 2000 г. была намечена их переработка на уровне 50%. В Голландии решением правительства все организации, осуществляющие новое строительство, обязаны использовать материалы, полученные после переработки строительных отходов.

Изготовлением оборудования для утилизации этих отходов заняты десятки фирм США, Англии, ФРГ, Японии и других стран, причем его выпуск за последние 10-15 лет увеличился многократно.

В России производством аналогичной техники не занимаются, хотя только в Москве ежегодно образуется около 4,5 млн т строительного мусора. Не ведутся также научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по применению этих материалов (Утилизация...).

Промышленность строительных материалов перерабатывает также ряд органических отходов, например древесных от разрушенных полов, дверей, окон (разд. 10.5).

8.2.2. Огнеупорные

Как уже отмечалось (Кн. 1, разд. 1.5), огнеупорными называют строительные материалы, используемые для сооружения тепловых агрегатов и способные противостоять действию высоких температур, а также физическим и физико-химическим процессам, протекающим в этих агрегатах. В виде штучных изделий (кирпича различных размеров и форм) их применяют для кладки доменных, сталеплавильных, нагревательных печей черной металлургии, разнообразных печей цветной металлургии, стекловаренных и цементных печей, печных газоходов, дымовых труб и.д. Огнеупоры в виде монолитных масс служат для

футеровки ковшей, отдельных узлов и частей печей (лещадей, подин, желобов для выпуска металла, шлака и т.п.).

По химико-технологическому составу огнеупоры чаще всего представлены кислыми кремнеземистыми, в основном динасовыми (92-95% SiO_2), нейтральными (шамот с 30-45% Al_2O_3 и с менее чем 65% SiO_2) и основными (90% MgO , 5-7% Fe_2O_3) материалами.

Основными отходами производства и эксплуатации огнеупоров являются пыли и шламы, куски огнеупорных материалов и изделий (бой, брак и отработанные огнеупоры).

Размер частиц составляет, мкм: динасовых 10-60, шамотных 30-100. Их плотность в зависимости от крупности изменяется от 2,3-2,6 до 2,9-3,1, а насыпная масса — от 0,7 до 1,4 г/см³. Выход динасовых пыли и шлама равен 11-21, а шамотных — 2-10 кг/т изделий. Они используются при производстве огнеупорных материалов, при ремонте металлургических печей и агрегатов в смеси с огнеупорными порошками.

Химический состав дисперсных материалов, %:

Отход	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	Др.
Пыль и шлам динасовые	65-96	0,1-2,5	0,2-3,0	0,1-0,7	0,3-2,5	0,1-0,4	2,4-2,9
Шамотная пыль	50-62	20-40	0,4-0,6	0,3-0,9	1,9-3,6	0,6-3,5	2,4-3,6

Более значительные, чем пыли и шламы, количества приходятся на кусковые отходы производства и эксплуатации огнеупоров. Их выход составляет 15-20% от массы последних, или 1,0-1,2 млн т в России начала 80-х гг. 20 в. Большая их часть (60%) образуется в черной металлургии.

Бой и брак огнеупоров и изделий из них по химическому составу соответствуют маркам применяемых для их изготовления огнеупорных материалов. В отходах, образующихся при разборке отслуживших футеровок печей и агрегатов, дополнительно содержатся смолографитовые и металло-графитовые куски и спеки.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом утилизируют отходы преимущественно кирпичной футеровки, но далеко не полностью. Лом монолитных футеровок пока не находит широкого применения из-за значительных изменений первичных свойств материала.

Подготовка огнеупорного лома к утилизации обычно заключается в его ручной сортировке.

Начальная стадия сортировки кладки металлургических и иных печей и сооружений происходит непосредственно на рабочих площадках у самих объектов. Здесь производится выборка годного для повторно-

го использования кирпича, который собирается в контейнеры и отправляется потребителю.

Ручная сортировка огнеупорного лома отличается низкой производительностью и тяжелыми условиями труда. Вследствие большой трудоемкости работы значительное его количество выбрасывается в отвалы. Из-за низкого качества он применяется в ограниченных количествах. Так, при изготовлении шамота на его долю приходится до 10%, а в шихте периклазовых порошков — не более 7%. Лишь на некоторых крупных металлургических комбинатах действуют установки по механизированной сортировке огнеупорного лома.

Отсортированная кондиционная фракция лома используется как вторичное сырье для производства строительных материалов. Так, лом dinasовых изделий применяют при изготовлении бетонных и dinasовых блоков, плит для наружной облицовки зданий. Шамотный отход утилизируют при получении металлургического кирпича, пористой керамики, жаропрочных бетонов. Магнезиальный лом пригоден при производстве периклазо-хромитовых и хромито-периклазовых изделий и порошков. Муллито-кремнеземистые, муллитовые и муллито-корундовые отходы используют при изготовлении высокоглиноземистых масс для футеровки разливочных ковшей. Малоизмененные огнеупорные изделия, отобранные при ремонте различных агрегатов, вновь идут на их кладку.

Крупные отходы огнеупорного лома, к которым относятся блоки футеровки размером более 500 мм, направляют в отвал.

Мелочь огнеупоров размером 20-30 мм чаще всего также складывается в отвале. Однако иногда ее подвергают магнитной сепарации для извлечения частиц металла. В этом случае она поступает на измельчение до крупности не более 3 мм, а затем на магнитную сепарацию. Магнитная фракция отправляется на переплавку, немагнитная пригодна как заполнитель бетонов.

На некоторых предприятиях утилизируют бой углеродсодержащих кирпичей. В частности, остатки ковшовой футеровки, содержащие металл и углерод, применяют в качестве заполнителя бетонных и железобетонных смесей многопустотных панелей, качество которых удовлетворяет требованиям на эту продукцию.

Бой науглероженного кирпича используется также при ремонте футеровки дверей коксовых печей. Получаемые при этом с добавлением глиноземистого цемента и жидкостекольного компонента блоки имеют высокую теплостойкость и повышенный срок службы.

В некоторых случаях лом огнеупоров находит применение в шихте для производства электроплавленных изделий.

8.2.3. Стекольные

Стеклами называют аморфные вещества, получаемые из расплавленной массы силикатов, образованных из смеси кварцевого песка, соды, известняка и других компонентов. В зависимости от вида стеклообразующих оксидов, стекла разделяются на силикатные, алюмо- и боросиликатные, алюмофосфатные, силикотитановые, еще более сложные трехкомпонентные и др.

Основными отходами производства и использования стекольной продукции являются тонкодисперсные пыли в технологиях ее изготовления, бой и брак, отслужившие изделия, осадки сточных вод стекловыпускающих предприятий.

Пыли, уловленные при измельчении сырья, применяемого для варки стекла, а также при плавке стекольной массы, состоят из частиц исходных компонентов и продуктов разложения шихты (хлоридов, фторидов и т.д.). При этом с отходящими газами выбрасывается до 30% соединений фтора, до 15% борного ангидрида (B_2O_3), до 50% соединений мышьяка и до 10% свинца, содержащихся в шихте. Концентрация пыли, на 50% и более представленной тонкодисперсным кремнеземом, составляет 100-430 г/м³.

Бой и брак стекла, отслужившие изделия по составу практически полностью отвечают соответствующим маркам выпускаемой продукции.

Сточные воды стекольных производств в основном содержат только механические примеси, отличающиеся, однако, многообразием компонентов (стекольной крошки, известняка, шлифовального порошка и т.п.). Концентрация примесей достигает 60 г/л.

Отметим основные области применения отходов производства и потребления стекла.

Тонкодисперсные пыли действующих предприятий, образуемые при измельчении сырья и улавливаемые более чем на 80%, возвращают в исходную шихту.

Бой и брак изделий, отходы сферы потребления (оконного стекла, стеклопрофилита, посуды, стекловолокна) в России и за рубежом в значительной степени возвращают на переплавку. Из ежегодно образуемых 0,5 млн т этих материалов в нашей стране утилизируется порядка 80%. Основная масса их применяется в стекловаренном производстве, в шихту которого можно вводить порядка 50% боя стекла. В США из 12,9 млн т отходов стекла (1995 г.) вторично использовалось 27%.

В России, США, Франции, ФРГ, Чехии и других странах созданы установки для подготовки стеклобоя к утилизации в стекловарении. Отходы стеклотары загружают в приемный бункер, связанный ленточным

конвейером с дробилкой. Из дробилки измельченный до 3-5 мм стеклобой выгружают в перфорированный лоток, через отверстия которого мелкая фракция стекла попадает на нижний конвейер. Отсасывающая установка удаляет из измельченного стеклобоя пробки, алюминиевые колпачки, кольца, древесные стружки и т.п. Для извлечения железосодержащих загрязнений применяют магнитную сепарацию. Подготовленный таким образом стеклобой ковшовым элеватором подается в бункер хранения как один из компонентов шихты для варки стекла.

Опыт Чехии показал, что при добавлении к сырью 25% битого стекла расход электроэнергии сокращается почти на 40% (Пальгунов...).

Возможны и другие пути утилизации отходов стекла, например в качестве наполнителя в дорожном строительстве. В США из массы с добавкой стеклобоя получают изделия строительной керамики, панели и т.д.

В СССР была показана практическая возможность использования измельченных отходов стекловолокна в производстве кирпича. Например, Полоцкий завод стекловолокна (Белоруссия) получал в виде отходов более 2,5 тыс. т/год материалов следующего состава, %: 53 SiO₂; 15 Al₂O₃; 0,4 Fe₂O₃; 17 CaO; 4 MgO; 0,5 K₂O+Na₂O; 10,3 V₂O₃. Производимые на предприятиях строительных материалов с применением стеклобоя кирпичи имели более высокие показатели прочности, чем изделия без их добавки.

В последние годы разработаны новые материалы с использованием отходов:

перлитокремнезит — на основе отходов цветных стекол и просыпи вспученного перлита;

пенокремнезит — на основе отходов цветных стекол, обрезков и боя плит из пеностекла;

стеклохромазит — на основе стеклогранулята, окрашенный в массе хромсодержащими отходами машиностроительных заводов;

хромазит, верхний слой которого получен с использованием легкоплавких глазурей на основе хромсодержащих отходов машиностроительных заводов.

Созданные материалы могут иметь плотность 1,35-2,5 т/м³, сопротивление удару 7,5-9,4 кг/см².

Изделия выпускают в виде плит размером 300х300 и 200х300 мм при их толщине 15-20 мм. Их применяют для облицовки внутренних и наружных поверхностей стен, для настилки полов в общественных и промышленных зданиях.

Материал (перлитокремнезит и пенокремнезит) упрочняют соответственно при 930 и 900°С в тоннельной печи, в которую их загружают в вагонетках (Мелконян).

Перспективным направлением утилизации стеклобоя представляется его использование для получения теплоизоляционного материала (пено-стекла). Технология, прошедшая опытно-промышленную проверку, состоит в следующем. Отходы с химическими добавками измельчают в шаровой мельнице до размера 30 мкм, из порошка готовят блоки и в формах отправляют их в тоннельную печь. При 700-800°С исходная масса вспенивается выделяющимися газами. После охлаждения блоки механически обрабатывают и отправляют потребителям. Изделия можно получать также в виде гранул (гравий), вспенивая материал во вращающейся печи (Стеклобой...).

Что касается осадков сточных вод стекольных производств, то они выделяются в отстойниках с использованием известкового молока, образующиеся шламы не утилизируют и вывозят в отвал.

8.3. Химическое производство

8.3.1. Гипсосодержащие отходы

8.3.1.1. Основные виды

В народном хозяйстве страны образуется более 50 видов гипсосодержащих отходов. Значительную долю их получают в неорганических и органических производствах химической промышленности. Основная часть этих отходов представлена дигидратом сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), но их примеси, в зависимости от генезиса материалов, различаются по химическому и фазовому составу. К наиболее часто встречающимся гипсосодержащим отходам относятся следующие.

Фосфогипс — отход сернокислотного производства фосфорных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты.

Сернистый гипс образуется при мокрых способах улавливания SO_2 из отходящих газов процессов сжигания топлива в различных технологических устройствах ТЭС, металлургии, химии и других производств.

Борогипс — продукт сернокислотного разложения борсодержащих минералов при получении борной кислоты. Различают датолитовый и ашарито-борацитовый борогипс, образующиеся при использовании в качестве исходного сырья датолита $\text{CaB}[\text{OH}][\text{SiO}_4]$, ашарита MgHBO_3 и гидроборацита $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фторогипс — отход сернокислотного производства плавиковой кислоты HF из полевого шпата. В его состав входит до 70% растворимого ангидрита, 20% дигидрата и полугидрата сульфата кальция, 2-6% плавикового шпата CaF_2 .

Хлорогипс получается при кальциевой очистке рассолов, главным образом бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, от сульфатов. Содержание хлор-иона в нем обычно составляет 2-3,8%.

Феррогипс образуется при осаждении из растворов, например сточных вод, сульфатов железа известковым молоком. Возникающие при этом шламовые осадки включают до 40% дигидрата сульфата кальция, 6-7% SiO_2 .

Титаногипс — отход сернокислотной переработки титанового сырья, в основном ильменита $FeTiO_3$. Он часто содержит в качестве примесей не только минералы титана, но и оксиды алюминия, железа, соли сульфата аммония.

Гидролизный гипс — продукт технологической обработки целлюлозы. В его состав входят также соли лигнина, декстрин, ксилан, фурурол, соли сернистой кислоты и другие примеси.

Цитрогипс образуется при биохимическом получении лимонной кислоты.

Тартратогипс — отход производства винной кислоты, содержащий 62-64% дигидрата кальция.

Другие виды гипсовых отходов можно отнести к попутным продуктам получения монокарбоновых и дикарбоновых органических кислот.

В настоящее время довольно широко в переработку вовлечены наиболее крупнотоннажные гипсодержащие отходы — фосфогипс и сернистый гипс. Основные направления их утилизации рассматриваются ниже.

8.3.1.2. Фосфогипс

В зависимости от вида исходного сырья, используемого для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, различают апатитовый и фосфоритовый фосфогипс.

Апатитовый фосфогипс образуется при переработке апатитовых концентратов на фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. *Фосфоритовый фосфогипс* является побочным продуктом сернокислотного разложения фосфоритовых руд. В первом случае используют апатитовые концентраты Ковдорского, Хибинского и других месторождений (разд. 2.2.3), во втором — фосфориты Каратау. Апатитовый фосфогипс преобладает, так как апатиты составляют основное (до 80%) сырье, добываемое для производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений.

Фосфогипс — весьма крупнотоннажный отход химической промышленности, образующийся в количестве 4,5 т на 1 т P_2O_5 в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Ежегодные объемы его накопления в мире составляют 120-130 млн т. В отвалах России за складировано до 300 млн т шлама фосфогипса. Занимаемая ими пло-

щадь достигает 1000 га. Используется всего 10-15% отхода, в том числе при производстве строительных материалов — 4%. Шлам тонкодисперсен: содержит 40-55% фракции менее 10 мкм (в возрасте до 8 мес.), имеет удельную поверхность 3400-4300 см²/г. Состав апатитового фосфогипса, %:

CaO	SO ₃	H ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	R ₂ O	F	CaSO ₄ ·nH ₂ O
31-32	45	20	0,9	1,3	0,9-1,8	0,20	0,20	95-97

Фосфоритовый фосфогипс отличается большим (до 10%) содержанием SiO₂, отражающим особенности исходного сырья, меньшим количеством SO₃ (37-39%) и H₂O (16-18%) при доле гидратированных сульфатных соединений кальция на уровне 83-85%. В состав последних в обоих типах фосфогипса в различных отношениях входят дигидрат и полугидрат сульфата кальция.

Следует отметить возможную радиоактивность фосфогипса, величина которой зависит от содержания радиоактивных элементов, прежде всего Ra-226, в исходном сырье. Однако, по данным обзора Paul A.C. с соавторами, дозы непосредственного облучения вблизи куч фосфогипса не превышают 3 мЗв/год. Эта величина ниже допускаемой НРБ-99 (5-30 мЗв/год) для российского населения категории Б. Последнее, в зависимости от условий своего проживания или размещения рабочих мест на предприятии, может попадать под воздействие радиоактивных веществ или других источников излучения, используемых в учреждении и/или удаляемых во внешнюю среду.

К настоящему времени сформулированы разнообразные направления применения фосфогипса в народном хозяйстве:

производство гипсовых вяжущих: низкообжиговых (строительных, формовочных, высокопрочных), высокообжиговых (ангидритового цемента и эстрих-гипса);

изготовление строительных изделий с использованием непереработанного фосфогипса: блоков и панелей — в смеси с золой-уносом и известью; кирпичей — прессованием фосфогипса с вяжущим, полученным из него же; изделий из фосфогипса и органических связующих, например карбамидной смолы; фосфогипсобетона (фостона);

производство теплоизоляционных материалов, добавки к асфальту, применение в строительстве автомобильных дорог;

в цементной промышленности как компонент сырьевой смеси и замедлитель сроков схватывания готового вяжущего;

в качестве наполнителя: бумаги, в лакокрасочной промышленности и при изготовлении пластмасс, стекла, нитрата аммония;

для выпуска серной кислоты с попутным получением ряда продуктов (портландцемента, извести, силикатных материалов);

получение удобрений и солей (сульфат аммония, мел, смесь с карбамидом, сульфат натрия);

в сельском хозяйстве для мелиорации солонцовых (взамен природного сыромолотого гипса) и кислых почв (в смеси с пылевидными известковыми материалами типа известняковой муки, сланцевой золы и т.п.). Фосфогипс же вводят вместо фосфоритовой муки при компостировании органических удобрений.

Отметим особенности народнохозяйственной реализации фосфогипса в наиболее важных направлениях его использования (производство строительных материалов и вяжущих, серной кислоты и портландцемента, сельское хозяйство).

При получении строительных материалов в ряде случаев фосфогипс не может быть непосредственно применен, так как необходимо удаление компонентов-загрязнителей, прежде всего остатков фосфатов, ортофосфорной кислоты, фторапатита, фторидов кремния и т.д. При направлении данного отхода для производства гипсовых вяжущих его подвергают промывке водой, флотации или другим способам очистки, во время которых удаляют загрязнители, а затем привлекают для получения по стандартным технологиям низко- или высокообжиговых сульфатных вяжущих. На последние расходуется свыше 40% утилизируемого фосфогипса.

Прочность строительных изделий повышается при механической активации фосфогипса с добавлением 3-8% извести-пушонки (Механохимическая...)

Значительны масштабы использования фосфогипса при производстве цемента. Так, этот отход полностью заменяет природный гипс в качестве замедлителя схватывания на 5 из 12 филиппинских заводов по производству портландцемента общей годовой мощностью 7 млн т (Churungco). В Западной Европе и мире на это направление приходится более 40% применяемого фосфогипса.

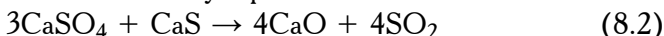
Утилизация фосфогипса с получением серной кислоты и портландцемента практически аналогична переработке в эти продукты природного ангидрита процессом Мюллера-Кюне. Метод позволяет регенерировать не менее 90% серной кислоты, необходимой для разложения фосфатов при получении экстракционной фосфорной кислоты. Он экономически оправдан, когда основной способ производства серной кислоты (контактный) неэффективен из-за отсутствия или удаленности традиционных источников серосодержащего сырья (элементарной серы, серной кислоты, отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид). Применительно к фосфогипсу способ Мюллера-Кюне используют в Австрии, ЮАР, Польше.

Процесс основан на обжиге во вращающейся печи смеси фосфогипса, кокса и кремний-алюминий-железосодержащих добавок. Он экзотермичен и протекает в две стадии.

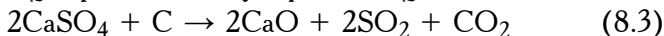
На первой из них при 900°C часть сульфата кальция восстанавливается до сульфида:



Далее в более горячей (1200°C) зоне печи сульфид кальция взаимодействует с остальной частью сульфата:



Суммарная реакция разложения сульфата кальция:



Оксид кальция в зоне спекания (1400°C) взаимодействует с оксидами кремния, алюминия и железа добавок с образованием портландцементного клинкера. Сернистый ангидрид отходящих газов направляют в сернокислотное производство.

Печь работает в противоточном режиме. Необходимое количество гипса для реализации эндотермического процесса обеспечивают сжиганием непосредственно в печи пылеугольного, жидкого или газообразного топлива. В агрегате поддерживают слабоокислительную атмосферу во избежание образования элементарной серы, а также H_2S , COS , CS_2 .

При содержании SO_2 в газе на выходе из печи 10% и на входе в контактный аппарат 6,5% получают серную кислоту концентрацией не менее 92,5% при коэффициенте утилизации серы на уровне 95%. Получаемый портландцемент имеет предел прочности на сжатие порядка 45 МПа.

Использование фосфогипса в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов (гипсование и известкование почв) по эффективности не уступает природному сырмолотому гипсу.

Средние прибавки урожая в СССР при внесении 4-6 т/га фосфогипса для гипсования солонцов (степных и лугово-степных) составляли для риса 6,0 т/га при контрольном уровне 27 т/га, для многолетних трав (житняк, сено) — 2 ц/га при урожайности на контрольном участке 9 ц/га. В США прирост урожая пшеницы на различных почвах достигает 4-15 ц/га в первый год применения фосфогипса.

Что касается раскисления почв известкованием, то при внесении одного фосфогипса нейтрализации их кислотности практически не происходит. Однако установлено, что смесь карбоната кальция и фосфогипса при соотношении CaO в них, примерно равном 1, обеспечивает нейтрализацию кислотности почв на таком же уровне, как и один карбонат кальция. Урожай сельскохозяйственных культур возрастают при этом на 1,5-4 ц/га (в пересчете на зерно). В целом улучшается качество почв: в них увеличивается содержание гуматов кальция, возрастает влагоем-

кость, повышается концентрация обменного кальция. Кроме того, улучшается питание растений серой, фосфором и другими элементами.

Для известкования почв в настоящее время общепринятыми являются смеси А (60% известняковой муки пылящей и 40% фосфогипса) и Б (60% сланцевой золы пылевидной и 40% фосфогипса). Для их изготовления используют фосфогипс с содержанием основного вещества (в расчете на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не менее 92% и фтора не более 0,3%.

Резюмируя данные по применению фосфогипса, отметим, что экономическая эффективность многих направлений его использования известна относительно давно. Так, расчеты Гипрохима (1987 г., цены 1984 г.) показали, что применительно к производству наполнителей для лакокрасочной промышленности она достигает 50-960 руб./т фосфогипса, при изготовлении строительных материалов — 8 руб./т, мелиорации почв — 4-23 руб./т. Вместе с тем экономическая эффективность утилизации фосфогипса в производстве серной кислоты может быть отрицательна, достигая 3-4 руб./т переработанного отхода по сравнению с контактным способом получения серной кислоты из традиционных источников сырья.

8.3.1.3. Сернистый гипс

Этот отход — продукт химического жидкофазного способа улавливания SO_2 из отходящих газов ряда предприятий, особенно ТЭС и ТЭЦ, за рубежом. Начало внедрения метода относится к 70-м гг. 20 в. Суть его заключается в улавливании SO_2 известковым, иногда известняковым, молоком. При этом последовательно образуются сульфит и сульфат кальция. Последний переходит в гипс. За рубежом он получил название REA-Gips.

В 1996 г. общее количество REA-Gips в мире составляло около 15 млн т, в том числе в Германии около 5 млн т, США и Канаде — 3 млн т, столько же в Японии и на Тайване, в России — 60 тыс.т. В Германии уже в 1994 г. вся масса REA-Gips от обессеривания газов ТЭС и ТЭЦ, работающих на каменном и, частично, буром угле, использовалась в качестве сырья, заменяющего природный гипс. Установлено, что REA-Gips (сульфогипс) можно применять для изготовления изделий по таким же технологиям, что и природный гипсовый камень.

Так, крупная установка по получению из сульфогипса полуводного гипса работает в г. Шраннау (ФРГ). Сульфогипс местных ТЭЦ авто- или железнодорожным транспортом доставляют к месту переработки, где хранят в крытом складе вместимостью 5 тыс. т. Перед утилизацией материал усредняют, а затем с влажностью 6-10% отправляют на установку производительностью 38 т/ч по сульфогипсу. На

ней нагреванием его дегидратируют до полуводного гипса с затратой тепловой энергии 375 кВт·ч (322 ккал) на 1 т исходного продукта. Установку обслуживает 1 чел. Готовый полугидрат сульфата кальция, известный в Европе под торговой маркой Fertmacell, используется для производства армированных волоконных гипсовых плит (Brosig...).

На ТЭЦ г. Бернхайма (ФРГ) сульфогипс утилизируют по технологии Sicowa Pro Mineral process. Она предусматривает брикетирование отхода с добавками ПАВ, твердение формовок в штабелях, последующую тепловую обработку их при 130°C в автоклаве с получением полуводного гипса, сушку материала при 65-120°C, его измельчение до удельной поверхности цемента. Готовый продукт используют при изготовлении самонивелирующихся полов и в составе набрызг-бетона (Engert...).

Фирма Knauf (Ufafen, Германия) на крупнейшем в стране гипсовом заводе ежегодно утилизирует 700 тыс. т гипса, уловленного при десульфурации отходящих газов ТЭЦ в Шкопау (Neue...).

В Японии сульфогипс, получаемый при очистке газов заводов цветной металлургии, применяют для изготовления сухой гипсовой штукатурки в префектуре Конагава (Isozaki).

На цементных заводах США сернистый гипс, а также титаногипс и отходы производства гипсовых перегородок вводят в выпускаемый цемент как регуляторы сроков схватывания. В этом качестве на некоторых предприятиях они заменяют природный гипс на 65-100% (Stillwagon).

На двух электростанциях Франции отходящие газы обессеривают с помощью извести, вдуваемой в топку совместно с топливом. Образующаяся сульфатизированная летучая зола, как показывают исследования, может быть использована в основании дорожных покрытий, как вяжущее для обработки гравийно-песчаных смесей.

В некоторых случаях утилизация сернистого гипса может быть затруднена присутствием в нем вредных компонентов, попадающих в него при десульфурации дымовых газов. Для их иммобилизации предлагается добавлять в сульфогипс другие отходы, например пескоструйной обработки материалов или формовочного песка, смесь после увлажнения и прессования проавтоклавируют при 150-350°C и давлении 0,5-2,0 МПа (Blanken...).

8.3.2. Пиритные огарки

Пиритные огарки — побочные продукты обжига серного колчедана (пирита) при получении серной кислоты. На 1 т последней их выход составляет около 2 т. Ежегодное образование этих отходов в России

оценивается в 5-6 млн т при общем объеме складирования 15-20 млн т и уровне использования порядка 80% (*Пальгунов...*).

Рациональное использование пиритных огарков является составной частью общей задачи — комплексной переработки минерального сырья. Как правило, они содержат, %: 45-47 Fe; 0,36-0,44 Cu; 0,38-0,94 Zn; 0,03-0,06 Pb; 0,5-4,6 S; 0,04-0,07 As. Кроме этих основных компонентов, в них встречаются золото (1,6-1,8 г/т), серебро (8,4-20,8 г/т), редкие, в частности рассеянные, элементы. Иногда количества отдельных составляющих бывают еще большими и превышают средние в 5-10 раз (*Комплексное...* 1963).

Известно несколько направлений в решении проблемы переработки огарков за рубежом и в нашей стране.

За рубежом эти материалы используются в значительных количествах и давно. Например, в Германии перед второй мировой войной из них выплавляли около 5% всего чугуна. В ФРГ в 1953 г. из огарков получено 1,3 млн т чугуна или 12% от его выпуска в стране. В Италии, Японии и Австрии в течение длительного времени они составляли половину сырья, употребляемого для выплавки железа. Переработка их ведется также в Испании, Польше, Чехословакии, Швеции, Румынии и других странах.

Обычно пиритные огарки плавят в доменных печах. Предварительно из них извлекают цветные, в том числе редкие и благородные, металлы. Для этого предложено множество способов. Отметим лишь те, которые применяют в промышленных масштабах.

Наиболее распространен *низкотемпературный хлорирующий обжиг* (метод Лонгмэд-Гендерсона, 1870 г.). Им еще в 1900 г. Великобритания переработала 415 тыс. т огарков. В 1933 г. в Германии хлорирующему обжигу подвергли 536 тыс. т пиритных огарков и извлекли 321 тыс. т железа, 9,1 тыс. т меди, 6,8 тыс. т цинка, а также 21 т серебра и 5,4 т золота. В послевоенные годы масштабы переработки в ФРГ еще более возросли.

Как известно, в этом процессе огарки смешивают с 8-14% NaCl (поваренной соли) и обжигают при 500-600°C в многоподовых, трубчатых печах или в кипящем слое. Прохлорированный материал подвергают сернокислотному выщелачиванию, переводя в раствор Cu, Zn, Ag и некоторые другие металлы. Для перевода в него золота, находящегося в исходном сырье в элементарном виде, железный остаток (кек) дополнительно обрабатывают хлорной водой или газообразным хлором. Из раствора селективно выделяют цветные металлы, а железный кек спекают в агломерат. При этом в газовую фазу в значительной степени переходят Zn, Pb, As, S.

Общее извлечение элементов в цикле низкотемпературного хлорирующего обжига и последующей переработки образующихся продуктов относительно высоко и составляет, %: 80 Fe, 80 Cu, 75 Zn, 40 Pb, 65 Ag, до 45 Au.

Хлоридовозгонка применялась в Финляндии, используется в Японии. Процесс заключается в окатывании увлажненных раствором хлористого кальция огарков, сушке окатышей и последующем их обжиге в шахтной печи при 1250°C. Хлориды цветных металлов возгоняются и улавливаются с целью их комплексной переработки гидрометаллургией, а обожженные окатыши направляются в доменную плавку.

Сульфатизирующий обжиг при 650°C огарков, обработанных раствором серной кислоты, и их последующее водное или кислотное выщелачивание позволяют извлечь 80-90% Cu. Метод осуществлен в Японии. Его недостаток состоит в том, что он не обеспечивает удаления свинца и благородных металлов.

Магнетизирующий обжиг применяют в Италии. Обжиг огарков ведут в печи «КС», в которую в качестве восстановителя вдувают мазут. После восстановления их подвергают магнитной сепарации, извлекая в магнитную фракцию более 93% Fe и сопутствующие ей цветные металлы. Фракцию окатышают и обжигают при 1200-1250°C для удаления серы. Обожженный продукт содержит 65-67% Fe и только 0,01% S. В немагнитную фракцию уходит большая часть пустой породы.

Следует отметить, что извлечение цветных металлов из пиритных огарков преследует цель не только повысить степень комплексного использования сырья, но и ограничить их содержание уровнем, позволяющим получать качественный чугун и поддерживать нормальный ход плавки. Известно, что по различным причинам допустимое содержание меди и серы в большинстве марок сталей обеспечивается при их доле в шихте доменных печей не более 0,2%. Повышенный уровень свинца и цинка в последней нарушает ход доменного процесса, фосфор в чугуне и стали придает им хладноломкость.

Недостатком рассмотренных способов очистки пиритных огарков от примесей является сравнительно низкая полнота извлечения некоторых элементов, прежде всего благородных металлов, даже при наличии специальной стадии обработки в способах хлорирующего обжига. При сульфатизирующем обжиге благородные металлы совсем не извлекаются. Магнетизирующий обжиг представляется скорее способом удаления пустой породы, чем цветных металлов, так как последние в значительной степени переходят в магнитную фракцию. Его можно успешно применять лишь к огаркам с небольшим содержанием этих элементов. В отличие от ряда зарубежных предприятий, в нашей стране таких огарков немного.

В черной металлургии России известна практика использования огарков без предварительного окускования и извлечения из них цветных металлов. В свете изложенного выше нерациональность такого подхода очевидна.

Сравнительно небольшое количество пиритных огарков потребляют свинцовые заводы в качестве железосодержащего флюса. Попутно из них извлекаются Pb, Cu, Au, Ag, а из шлаков свинцовой плавки — еще Zn и Cd.

В крупных масштабах огарки применяют в качестве железосодержащего компонента сырьевой смеси при производстве цемента. Это направление является преобладающим в России, учитывая, что расход добавки составляет 3-5% массы шихты. Вместе с тем безвозвратные потери цветных металлов ставят под сомнение целесообразность использования огарков цементной промышленностью. Для ее нужд можно применять более подходящее сырье, например пыли и шламы черной металлургии или низкосортные железные руды.

В небольших количествах пиритные огарки употребляют в качестве комплексных содержащих цветные металлы микроудобрений в сельском хозяйстве. Однако при этом полезно расходуется не более 10% их общей стоимости.

8.3.3. Отходы содового производства

Эти материалы образуются при производстве кальцинированной соды (Na_2CO_3), ежегодный мировой выпуск которой находится на уровне 40 млн т. Основной технологией ее получения служит метод Сольвэ, на долю которого приходится 80% продукта. Исходным сырьем является хлористый натрий.

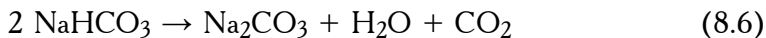
Метод Сольвэ сводится к тому, что вначале приготавливают насыщенный раствор NaCl, из которого осаждением удаляют примеси ионов кальция и магния, используя для этого серную кислоту. Очищенный раствор насыщают аммиаком, получая аммиачный рассол:



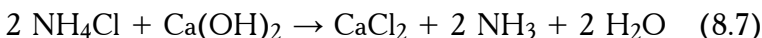
Рассол карбонизируют, обрабатывая двуокисью углерода, образующейся при термическом разложении известняка. Бикарбонат натрия выпадает в осадок:



После фильтрации раствора осадок переводят в кальцинированную соду нагреванием до 300°C :



Фильтрат при нагревании обрабатывают известковым молоком, регенерируя аммиак:



В некоторых случаях регенерацию аммиака не производят. В частности, в модифицированном методе Сольвэ-«Дуаль» из фильтрата кристаллизацией выделяют хлористый аммоний. Его используют как аммиачное удобрение при выращивании риса и кукурузы (Япония). Однако количество получаемого в этом варианте NH_4Cl значительно превышает спрос, поэтому данная технология не получила распространения.

Из анализа стадий производства соды следует, что наряду с целевым продуктом в нем образуются твердые и жидкие отходы. К твердым относятся осадки регенерации аммиака и очистки рассола, а также пережог и другие отходы обжига известняка. Жидкие отходы составляет так называемая дистиллерная жидкость (ДЖ) — остаточный раствор, точнее суспензия, стадии регенерации аммиака, содержащая CaCl_2 и NaCl в примерном соотношении 2:1 (65 и 33% соответственно).

Выход твердых отходов содового производства (ТОС) равен 200-250 кг, а дистиллерной жидкости 9-10 м³/т соды. Их общий мировой объем превышает 300 млн м³/год. Утилизация отходов незначительна, и они отправляются в обширные шламонакопители, получившие образное название «белых морей».

В России накоплено более 40 млн т ТОС, их количество ежегодно увеличивается на 1 млн т. В частности, на предприятии «Сода» (г. Стерлитамак, Башкортостан), основном производителе каустической соды, шламонакопители занимают 500 га земли в пойме р. Белая, аккумулируют более 20 млн т отходов и находятся на грани исчерпания своих возможностей (Штейнберг). На нем же ежегодно образуется около 17 млн м³ ДЖ. Твердые и жидкие отходы содержат карбонат кальция, гидроксид магния, хлориды кальция, натрия и магния.

Химический состав ТОС, %: 1,8 SiO_2 ; 1,9 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; 45,5 CaO , в том числе 1,6 $\text{CaO}_{\text{акт}}$; 4,2 MgO ; 3,8 SO_4^{2-} ; 9,4 Cl^- . Ему соответствует следующий минералогический состав, %: 61,5 CaCO_3 ; 2,6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 9,6 CaCl_2 ; 6,0 NaCl ; 5,0 CaSO_4 . Средняя влажность ТОС составляет 44%. В высушенном состоянии он представляет собой светло-серый порошок, 80% которого слагают частицы размером 0,1-0,6 мм.

Состав дистиллерной жидкости (суспензии), г/л: общее содержание солей 120 г/л, не более 110 Cl^- , менее 0,8 SO_4^{2-} , не более 40 Ca^{2+} , 25-30 твердых веществ. Плотность ДЖ равна ~1,12 г/см³, рН 10-11.

При в целом незначительной степени использования ТОС и ДЖ в мире, отметим основные направления их утилизации, реализованные на предприятии «Сода»:

Наиболее перспективным для ТОС в настоящее время оказалось их применение для получения вяжущих и строительных материалов.

В начале 80-х гг. 20 в. был построен комплекс годовой мощностью 120 тыс. т по производству вяжущего известково-белитового типа. Его состав, %: 18,8 SiO_2 ; 4,0 Al_2O_3 ; 1,34 Fe_2O_3 ; 60,0 CaO ; 4,6 MgO ; 3,1 SO_3^{2-} ; 8,5 CO_2 ; 5,4 Cl^- . Основные минералы вяжущего, %: 17-20 $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и 48-54 $\beta\text{-C}_2\text{S}$, или белита $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Технология получения вяжущего основана на термообработке ТОС при 900-1100°C во вращающейся печи, сушке второго компонента (кварцевого песка), смешивании его и отхода в заданном соотношении, измельчении смеси до удельной поверхности 4000-5000 $\text{см}^2/\text{г}$ с добавлением гипса, интенсификатора помола и воды для частичной гидратации оксида кальция.

С использованием разработанного вяжущего на Стерлитамакском заводе строительных материалов организовано производство силикатного кирпича по автоклавной технологии. Силикатная смесь включает около 25% вяжущего, полученного из равных частей продукта обжига ТОС и молотого песка. Автоклавированные изделия упрочняют по базовому заводскому режиму (давление пара 8 атм, длительность изотермической выдержки 8 ч). Марка кирпича составляет не менее 125, его морозостойкость не ниже 25 циклов.

На основе вяжущего налажен также выпуск 60 тыс. $\text{м}^3/\text{год}$ автоклавированных стеновых блоков из ячеистого бетона. Построенные с их использованием для кладки наружных стен 1-4х-комнатные жилые дома, животноводческие и вспомогательные помещения спустя 20 лет находятся в удовлетворительном состоянии.

С применением ТОС освоено изготовление асфальто-минеральных и битумно-минеральных смесей. В них ТОС, с добавлением других минеральных компонентов (кварц, известь, зола ТЭЦ и т.п.), служит заполнителем. Выявлена долговечность этих асфальтобетонов: срок их службы увеличивается в среднем на 4 года.

ТОС утилизируют и при производстве тампонажных материалов. Последние и растворы на их основе включают преимущественно портландцемент (70-90%) и обожженный отход (10-30%), а также около 0,1% пластификатора и 4-5% соды (электролита). Разработанные составы используют на ряде нефтяных и газовых месторождений России, на которых температурный интервал цементирования скважин охватывает диапазон от -2 до 150°C (Шатов...).

Из зарубежной практики известно применение ТОС для изготовления мелиорантов и нейтрализации свалок мусора.

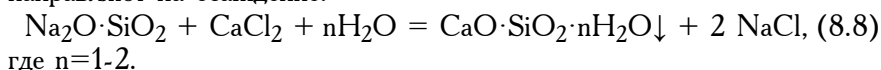
Переходя к рассмотрению утилизации дистиллерной жидкости, отметим, что в этом плане известны два традиционных способа, преду-

смаатривающие получение хлоридов кальция и аммония. Однако потребность в этих солях сравнительно невелика и проблема реализации ДЖ таким образом не решается.

В конкретных условиях предприятия «Сода», расположенного вблизи нефтяных месторождений, ДЖ с 1975 г. используется для их заводнения. Первоначально применяли стандартную дистиллерную жидкость с рН, равным 11, а затем с рН около 7,2-8,5. Последнее достигнуто карбонизацией ДЖ. Ее использование позволило увеличить добычу нефти при стабилизации обводнения. В то же время на добывающих скважинах с нагнетанием пресной воды она продолжала снижаться. Всего за счет новой технологии обводнения в 1975-1981 гг. было дополнительно получено 235 тыс. т нефти.

Другая область утилизации жидких отходов — производство асбоцементных изделий. Отход подают на асбоцементный слой при его вакуумировании на сукне листоформовочной машины. Применение ДЖ существенно ускоряет твердение изделия, особенно в первые 2-3 ч, при содержании хлорида кальция в нем на уровне 2,5-3,5%.

Дистиллерную жидкость утилизируют также в производстве «белой сажи». В этом случае карбонизированную ДЖ подогревают до 50°C, разбавляют водой в 3-4 раза, затем с добавлением жидкого стекла направляют на осаждение:



Образующийся осадок гидросиликата кальция поступает на солянокислотную обработку, ведущую к образованию белой сажи — SiO_2 . При получении 1 т этого продукта утилизируется 22-25 м³ дистиллерной жидкости.

Создана также технология производства из ДЖ порошковой композиции. Она предусматривает термообработку топочными газами с температурой 450-650°C дистиллерной жидкости, которую предварительно нагревают до 75-85°C в течение 1,5-3,0 ч при рН 6,5-7,0. Далее жидкость направляют в распылительную сушилку. Здесь испаряется избыточная влага, а образующийся твердый остаток имеет влажность 1,5-2,0%. Он содержит 45-65% CaCl_2 и 30-36% $\text{NaCl} + \text{KCl}$, около 97% его представлено частицами размером 40-100 мкм.

Изготовленная по данной технологии солевая композиция была применена в качестве реагента для первичного и вторичного вскрытия нефтяных пластов, регулирования сроков твердения тампонажных растворов и приготовления жидкости глушения в нефтегазодобывающих и буровых организациях Башкирии и Западной Сибири (Шатов...).

Утилизация ДЖ предприятия «Сода» позволила снизить ее сбросы в р. Белая примерно на 50% (Штейнберг).

Отходы переработки соединений простого органического синтеза

К органическим относятся вещества, в состав которых входит углерод. Исключение составляют его простейшие соединения, например оксиды углерода, угольная кислота, ее соли, которые по свойствам близки к неорганическим веществам. Наряду с углеродом в состав органических соединений входят водород, кислород и азот, реже — сера и фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Насчитывается порядка 3 млн органических веществ, из которых производится до 600 тыс. Число последних продолжает расти за счет синтеза соединений, в природе не встречающихся.

В данной главе рассматриваются отходы соединений простого органического синтеза. К его продуктам относятся низкомолекулярные органические вещества, не имеющие, как известно, полимерного строения.

9.1. Классификация

Отходы простого органического синтеза могут находиться в различных агрегатных состояниях: твердом (пастообразном), жидком и газообразном.

Одним из наиболее крупных источников являются жидкие отходы. Это остатки или продукты, отработанные в технологическом цикле и имеющие, как следствие, ухудшенные физико-химические свойства. Они обычно способны сгорать самостоятельно или в смеси с дополнительным топливом. Количество и состав их различны, но большая часть представлена нефтепродуктами, число которых только на промышленных и транспортных предприятиях превышает 200.

Нефтеотходы, в соответствии с общепринятой классификацией нефтепродуктов (жидкие топлива, смазочные масла, консистентные смазки), можно разделить на топливные, маслосодержащие и близкие к последним консистентные. Помимо них, имеются нефтеотходы, загрязненные твердыми материалами, так называемые нефтешламы и осадки, а также кислые гудроны и смазочно-охлаждающие жидкости.

Кроме нефтесодержащих, существуют и другие категории отходов простого органического синтеза. Из числа здесь рассматриваемых от-

метим такие крупнотоннажные материалы, как легковоспламеняющиеся жидкости, жировые отходы, отходы коксохимии, хлорорганические.

Способы, применяемые для переработки рассматриваемых отходов, разнообразны и включают утилизационные и индустриальные методы (разд. 1.4).

Из утилизационных технологий наибольшее распространение получили физические, химические и физико-химические. Ведущими среди них являются химические (термические) способы, среди которых преобладают:

окисление органики при 100-300°C и атмосферном давлении свыше 0,2 МПа с неполным испарением воды («мокрое» сжигание);

окисление отходов при 700°C и более (сжигание);

пиролиз или газификация при 1500-1700°C;

плазмохимическое разложение при температурах до 2500°C.

В ряде случаев, в частности при ликвидации разливов органики в акваториях и на поверхности почвы, применяют химические технологии комплекссообразования (разд. 1.4).

Индустриальными методами отходы простого органического синтеза перерабатывают в собственном производстве, при получении цементов, в промышленности строительных материалов, на транспорте и других отраслях народного хозяйства.

9.2. Отходы нефти и нефтепродуктов

9.2.1. Топливные

Данный вид материалов является одним из основных жидких загрязнителей окружающей среды. Они образуются при транспортировке и утечках нефти и продуктов ее переработки (бензинов, лигроинов, керосинов), эксплуатации различных машин и механизмов, особенно автотранспорта, при транспортных авариях, очистке емкостей для хранения углеводородной продукции, использовании ее в качестве моющих средств и т.д.

Для переработки топливных отходов, как и других простых органических соединений, используют утилизационные и индустриальные технологии.

Наиболее распространенные утилизационная и индустриальная технологии переработки топливных отходов относятся к сжиганию.

Сжигание в утилизационном варианте применяется для отходов, которые нельзя регенерировать с получением вещественной товарной

продукции. Его реализация как автогенного процесса возможна при содержании углеводов в топливных материалах не менее 14%.

Перед сжиганием отходы подвергают обработке с целью обезвоживания, удаления минеральных примесей и т.п., что повышает эффективность их горения. Для этого иногда достаточно отстаивания отходов. В других случаях необходимы более интенсивные методы их обезвоживания, например центрифугирование.

Для сжигания топливных отходов в нашей стране, как уже отмечалось (разд. 1.5.1.2), наибольшее распространение получили турбобарботажные установки «Вихрь» производительностью до 10 т/ч при температуре процесса 800-1100°C. Одна из передвижных их конструкций производительностью 200 кг/ч представлена на рис. 9.1.

Основные характеристики установки «Вихрь»:

высота слоя отходов 0,2-0,3 см;

коэффициент избытка воздуха 1,4-1,9;

количество первичного воздуха 5-10% от общего расхода;

скорость выхода первичного воздуха более 50 м/с;

подача вторичного воздуха с закруткой по внутренней и наружной сторонам кольцевой камеры;

допустимое содержание в отходах не более 60% влаги и менее 15% твердых минеральных примесей с размером частиц 200-0 мкм.

Установки «Вихрь» предусматривают утилизацию тепла и мокрую (реагентную и безреагентную) очистку дымовых газов. Стоимость сжигания отходов на них составляет 30-50 дол. США.

К недостаткам турбобарботажных реакторов относятся повышенные коэффициенты избытка воздуха и температуры сжигания, что приводит к снижению теплового КПД установок.

В промышленном варианте сжигание как способ утилизации топливных, а также других отходов соединений простого органического синтеза, нашло применение в цементной промышленности. Так, в США

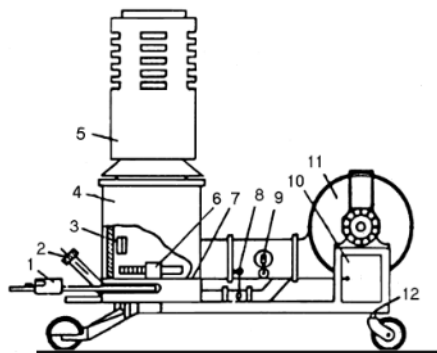


Рис. 9.1. Передвижная установка «Вихрь-1»:

- 1 — регулятор подачи нефтеотходов;
- 2 — запальный патрубок; 3 — отверстие для подачи «вторичного» воздуха;
- 4 — камера сгорания; 5 — труба;
- 6 — турбобарботажная крестовина;
- 7 — днище горелки; 8 — шибер «первичного» воздуха; 9 — шибер «вторичного» воздуха; 10 — энергоблок;
- 11 — вентилятор; 12 — шасси

(1984 г.) при производстве цемента было сожжено 1,2 млн т жидких органических отходов, включая бензин, керосин, отработанные масла, красители и разбавители красок, спирты, растворители хлорированные и нехлорированные, адгезивы, смолы и т.п. Степень разрушения органической составляющей этих материалов составляла 99,99% (Evans).

Химические технологии комплексообразования эффективны при удалении нефтепродуктов и нефти с поверхности акваторий. Для этого используют препараты эмульгирующего действия, представляющие собой биологически разлагаемые поверхностно-активные вещества. С целью облегчения их применения они разбавлены органическими растворителями. Энергичное перемешивание с водой обработанных загрязненных участков приводит к дезинтеграции удаленных веществ с последующим их биохимическим окислением.

В последнее время для этих же целей, а также извлечения топливных нефтеотходов из сточных вод внедряются так называемые магнитные жидкости — устойчивые коллоиды, обладающие магнитными свойствами. Их получают на основе воды, углеводов, в том числе фторированных, минеральных масел, кремнийорганических жидкостей, ПАВ, различных магнетиков (железо, магнетит, кобальт) и др. Магнитные жидкости распыляют на поверхности загрязненной воды, образующуюся смесь собирают с помощью плавающих магнитных устройств.

Некоторые предприятия употребляют жидкие нефтеотходы для собственных нужд. Как правило, в этих случаях используется простейшая технология обработки отходов (отстаивание, или нагрев и отстаивание, в том числе с применением реагентов). Иногда их не обрабатывают вовсе. Область применения: смазка неответственных механизмов, цепей, форм, в частности при изготовлении бетонных плит на домостроительных комбинатах, и т.п.

Известен опыт использования нефтеотходов для снижения пыления дисперсных материалов при их транспортировании. Так, по данным центральной обогатительной фабрики ПО «Воркутауголь», при перевозке угля эффективна эмульсия, состоящая из 60% нефтесодержащего продукта и 40% воды. При ее расходе 75-100 кг на один полувагон потери груза на маршруте Воркута-Черновцы уменьшились на ~80%. При последующем сжигании угля добавка использовалась как компонент топлива.

9.2.2. Нефтешламы

Основным источником образования нефтешламов являются нефтеперерабатывающие и другие промышленные предприятия, ливневые

поверхностные стоки, а также отходы нефтедобычи (рассмотрены в разд. 2.4.5) и др.

Нефтяные шламы предприятий представляют собой донные осадки всех сооружений механической очистки сточных вод, продукты зачистки резервуаров, флотоконцентрат установок каскадно-адгезионной сепарации слива флотомашин. В целом это густая вязкая пастообразная масса, достаточно сильно обводненная (содержание воды 20-70%). Она также содержит в среднем 20-25% нефтепродуктов и 5-10% механических примесей в виде абразивной или металлической пыли, песка, земли и т.п., имеет теплоту сгорания около 3000-5000 ккал/кг.

По данным В.Ф.Протасова, ежегодный объем образования нефтешламов предприятий составляет 0,6 млн т при коэффициенте использования 55-60%. Неутилизируемые отходы сбрасываются в шламонакопители, отвалы и пруды, существенно загрязняя подземные и поверхностные воды. Общий объем накопленных шламов оценивается в 7 млн т.

Значительно также количество нефтесодержащих промышленно-ливневых стоков с большим содержанием загрязнителей. В частности, только ежегодные отходы автотранспортных предприятий и автомоек Москвы содержат, тыс. т: 150 — взвешенных веществ; 4,5 — нефтепродуктов; 12 — других органических веществ; 10 — хлоридов. Их состав представлен в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Концентрации загрязняющих веществ
в поверхностных стоках г. Москвы, мг/л (Характеристика...)

Характер вод	Вещества	
	Взвешенные	Нефтепродукты
1. Дождевые	300-500	5-20
2. Талые	1500-2000	35-40
3. Поливомоечные	2500-3000	10-20
4. Дождевые	1000-1500	60-100
5. Талые	2500-3000	120-200
6. Поливомоечные	2500-3000	120-150

Примечание. 1-3: жилая застройка; 4-6: промышленные предприятия

Высушенные осадки очистных сооружений автотранспортных предприятий содержат, %: 83,7 SiO₂; 4,1 CaO; 4,0 Al₂O₃; 1,9 Fe₂O₃; 2,0 MgO; 1,3 Na₂O; 0,6 K₂O; 0,4 S; 0,5-5,0 нефтепродуктов. Основными компонентами их являются песок и земля. Кроме этих веществ с нейтральными свойствами, в осадках присутствуют металлы, мг/кг: 140 Pb (130); 3,7 подвижных форм хрома (6); 92 Cu (137); 14,9 Ni (80); 146 Zn (220); 1,1 Cd (2); 0,25 Hg (2,1); 0,02 As

(10); 0,03 бенз(а)пирена (0,02) — в скобках приведены ПДК или ОДК нейтральных почв (Характеристика...).

Существенны также масштабы накопления отходов нефтедобывающей промышленности. Так, в Татарстане к концу 70-х гг. 20 в. их объем составил 1 млн т.

Методы обработки шламов нефтеперерабатывающих заводов достаточно разнообразны. На ряде предприятий жидкие нефтепродукты, задержанные в нефтеловушках, песколовках, отстойниках или собранные с поверхности шламонакопителей, обезвоживают нагреванием, отстаиванием или в центрифугах.

На отечественных предприятиях нефтеотходы проходят теплообменники, где нагреваются до 60-70°C, затем они подаются в резервуары для отстаивания. В поступающих шламах имеются, %: 30-50 нефтепродуктов, 5-25 механических примесей, 40-70 воды. Верхний слой отстоя — нефть, содержащую до 2-5% воды и до 1% механических примесей, — откачивают для переработки совместно с сырой нефтью. Нефтешлам, осевший на дно резервуара, насосом подается в анаэробный реактор с подогревом до 45-55°C и со специальной насадкой (3 кг/м³) для закрепления анаэробных микроорганизмов. Туда же поступает питательная смесь. Продолжительность пребывания нефтешлама в биореакторе составляет 10-15 сут, его производительность равна 10 м³/сут. Продуктами жизнедеятельности микроорганизмов являются газ и ПАВ. В результате микробиологического процесса из осадка выделяется нефтяная фракция, которая собирается в верхней части реактора, откуда сливается в резервуар. Нижний слой в реакторе (вода) сбрасывается в канализацию. Процесс периодичен.

Остаточный шлам анаэробного реактора, содержащий 2-8% нефтепродуктов, откачивается в биологический стабилизатор для аэробной обработки при 20-30°C, времени нахождения 3-5 сут. В него подается воздух (20 м³/м³ шлама в час), и 1 м³ биогенных добавок на 10 м³ шлама. После стабилизации продукт имеет состав, %: не более 0,5 нефти, 10-30 механических примесей, 50-70 воды. Его отправляют на площадку для сушки.

В результате переработки нефтешламов нагреванием с элементами отстаивания и микробиологии нефтеотходы переводятся с 3 класса опасности в 4-й. Их можно использовать в дорожном строительстве, а нефтепродукты отправляются на переработку совместно с сырой нефтью. Установка по утилизации донного осадка нефтешламов в 2002 г. внедрена, в частности, на нефтеперерабатывающем заводе в г. Туапсе (Бережной...).

По аналогичной технологии переработку нефтешламов организовало предприятие «Татойлгаз»: из 600 тыс. т жидких шламов им было по-

лучено 250 тыс. т нефти экспортного качества. Отходными продуктами установки являются вода и твердые шламы. Последние содержат 5% нефти, остальное в них — сухой черный порошок, используемый как дорожное покрытие (Мазус).

С 1996 г. на заводе в Туапсе используется также технология химического обезвреживания нефтеотходов. Она заключается в их смешении с реагентами (вероятно, на основе негашеной извести), протекающем с выделением значительного количества тепла. Образующийся гидроксид захватывает частицы нефтепродуктов, примеси глины, песка. Конечный материал представляет собой малогорючее комкообразное вещество светло-коричневого цвета, не растворимое в воде. По этой технологии с 1996 по 2002 г. утилизировано 1500 м³ нефтешламов чистки резервуаров, ликвидированы ранее накопленные и обезвреживаются все текущие объемы шламов нефтепереработки (Система...).

За рубежом (Великобритания, Венгрия и др.) на некоторых нефтеперерабатывающих заводах в начале технологической схемы утилизации нефтешламов устанавливают горизонтальные центрифуги со шнековой выгрузкой твердого осадка. Обезвоженный шлам поступает на сжигание, а нефтепродукты пропускаются через сепараторы второй ступени и далее отправляются на стандартную переработку. Применение центрифуг на наших предприятиях сдерживается отсутствием их надежных отечественных конструкций.

Однако основным методом утилизации нефтешламов является термический (сжигание, пиролиз, газификация).

Для сжигания используют камерные, барботажные, с кипящим слоем, многоподовые и вращающиеся печи. Последние остаются основным агрегатом для сжигания нефтесодержащих осадков из очистных сооружений. Поскольку при этом более 60% тепла теряется с уходящими газами, целесообразно его использование для термического обезвреживания негорючих обезвоженных осадков, т.е. совмещение переработки жидких горючих (сжигание) с сушкой негорючих отходов и загрязнений. Многоподовые печи применяют за рубежом, особенно в Западной Европе и США, для сжигания осадков канализационных сооружений.

В последнее время нефтешламы после отстаивания добавляют к топливу (мазуту, каменному углю, лигнину) промышленных котлов-утилизаторов ТЭС (Надеин).

Продуктом *пиролиза* нефтешламов являются газообразная, жидкая и твердая фазы. Выход газообразных продуктов достигает 10% от исходной массы. Около 80% из них имеют теплоту сгорания 5000-6000 ккал/кг и используются как топливо. Жидкая фаза, или нефтяной конденсат, выход которого составляет ~29%, имеет теплотворную способность порядка 9000 ккал/кг. Его можно сдавать на по-

вторную переработку или применять в качестве топлива на самом предприятии. Порядка 50% от массы исходного шлама приходится на долю порошкообразной фракции, практически не содержащей нефтепродуктов и представленной в основном углеродсодержащим материалом.

Процесс пиролиза может использоваться как составная часть более развернутой схемы переработки нефтешламов. Так, во Всероссийском НИИ железнодорожного транспорта создана технология утилизации нефтешламов с получением сорбента. В технологическую схему входят: гидросепаратор для сортировки нефтеотходов (мусор, загрязненный нефтепродуктами, ветошь, нефтешлам моечных машин, отработанные масла и смазки, пр.); двухсекционная пиролизная установка; комбинированная печь для сжигания жидких и твердых нефтеотходов совместно с конечными горючими продуктами пиролиза; установка переработки твердого остатка пиролиза в сорбент. Последняя включает, в частности, смеситель-гранулятор для смешения твердого продукта пиролиза со смолой и формирования гранул, камеру их сушки, активатор гранул, реактор-охладитель выгружаемого сорбента. Его используют для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Стоимость установки ВНИИЖТ производительностью 50 кг/ч по исходному сырью равна 50 тыс. дол. США при сроке окупаемости 1,5-2 года.

Газификацию нефтешламов, в том числе в смеси с другими органическими отходами, применяют за рубежом.

В центре утилизации вторичных ресурсов Schwarze Pumpe GmbH (Германия) газификацию углеводородов, находящихся в твердом, жидком или пастообразном состоянии, проводят в слоевых и камерных установках. Синтез-газ используют для производства метанола и/или получения энергии. С 1998 г. объем газифицируемых осадков должен был составлять 80 тыс. т/год (Seifert...). Газификации подвергают также осадки очистных сооружений, отработанные нефтепродукты, древесные отходы, пластиковую тару. Такая установка для производства метанола с 1997 г. работает в окрестностях Берлина. Режим газификации: температура 800-1600°C, давление до 25 бар. Мощность установки достигает 120 тыс. т/год по перерабатываемому сырью (Weltweit...).

Помимо утилизации шламов в собственном производстве нефтеперерабатывающих заводов и термическими методами, известно их использование при производстве строительных материалов (обожженный кирпич, асфальтобетонные смеси и др.).

Наряду с утилизацией нефтешламов для предприятий нефтепереработки и нефтехимии интересны технологии использования кислых гудронов — продуктов сернокислотной обработки 90-93%-й серной кислотой сернистых нефтей, мазутов и т.п. (кн.1, разд. 11.2.2.2). В

частности, созданы способы, конструкции и изготовлены промышленные установки, применение которых позволило получить грунтобетоны высокой прочности, пригодные в качестве оснований скоростных магистралей и аэродромов для реактивных самолетов (Ягудин...). Более подробно утилизация кислых гудронов рассматривается в разд. 9.2.5.

9.2.3. Маслосодержащие

9.2.3.1. Общие сведения

Основную часть нефтеотходов, образующихся на промышленных и транспортных предприятиях, составляют смазочные масла и консистентные смазки.

Масла применяются для уменьшения трения во всех движущихся частях и отвода от них тепла. В зависимости от назначения, их подразделяют на индустриальные, моторные, турбинные, компрессорные, цилиндровые, трансмиссионные, трансформаторные и т.д.

Близкие к маслам консистентные смазки получают добавлением к первым загустителей (мыла, сульфидов, силикатов и др.), что делает их пригодными к употреблению в случаях, когда обычная жидкая смазка не может быть применена.

Далее под маслосодержащими будем понимать отходы смазочных масел и консистентных смазок.

Ежегодная масса маслосодержащих отходов, образующихся в мире, оценивается в более чем 40 млн т, или 60% всех потерь нефтепродуктов. Источником их является эксплуатация транспортных средств, станков, промышленного и энергетического оборудования, технологические процессы, случайные разливы, утечки из емкостей хранения и т.д. Собирается не более 20 млн т маслоотходов ежегодно, а перерабатывается порядка 2 млн т, или около 10% от их выхода. Неутилизированные отработанные масла наносят заметный ущерб окружающей среде, отравляя воду, воздух и почву. Некоторые из них обладают канцерогенными свойствами и длительное время не распадаются в естественных условиях.

В то же время отработанные масла являются сырьем для производства вторичных материалов. Выход качественных масел из отработанных составляет 60-80%, а при переработке нефти он не превышает 10%. Однако стоимость регенерированных масел дороже полученных из первичного сырья. Поэтому в ряде случаев государства обязывают поставщиков масел вводить в их состав до 15% регенерированных продуктов.

В странах ЕС установлен жесткий контроль за накоплением, транспортировкой и утилизацией отработанных масел. Все эти виды деятельности лицензируются. В Германии используется 51% отработанных масел, в скандинавских странах — 42, в других странах ЕС — около 20-27%. Организацией сбора в рамках принудительной системы с компенсацией затрат в основном занимается государство. Сборщик (предприятие-производитель отходов) получает примерно 80% от стоимости сдаваемых масел (Юзефович).

В нашей стране сбор и утилизация маслосодержащих отходов ведутся с 1930 г. К началу 80-х гг. их ежегодный сбор достиг 1700 тыс. т при общем объеме потребления масел 7800 тыс. Однако степень переработки отходов составляла только 260 тыс. т/год, или 3% от использованного продукта. В последние годы сбор отработанных масел существенно снизился (в 1994 г. он не превысил 470 тыс.т).

Маслосодержащие отходы разнообразны по составу. Помимо основного вещества, в них содержатся механические примеси (окалина, пыль, мусор, земля), присадки, растворители, вода и др. Содержание примесей и воды для масел, поступающих на регенерацию, суммарно не должно превышать 3%.

Можно выделить несколько направлений сокращения выхода маслоотходов.

Так, существенно понижают загрязнение окружающей среды мероприятия по уменьшению выбросов и утечек маслопродуктов на всех стадиях производства.

Эффективно изменение или усовершенствование технологии производства с целью исключения или резкого снижения использования маслопродуктов. Для обогатительных фабрик, например, перспективны процессы обогащения руд с заменой токсичных масляных реагентов на более безвредные.

Мероприятия по сокращению количества сточных вод упрощают извлечение загрязняющих компонентов и их утилизацию, если даже при этом не сокращается суммарная масса загрязнений в них.

Однако основным направлением снижения количества маслоотходов является их переработка с применением утилизационных и промышленных технологий.

9.2.3.2. Утилизационные технологии переработки

Распространенным направлением использования маслоотходов является их переработка на маслорегенерационных заводах с получением продукта, пригодного для повторного применения. Практикуемые при

этом технологии можно разделить на физические, физико-химические, химические и комбинированные.

К *физическим методам* относятся отстаивание, центрифугирование, фильтрация, перегонка.

Отстаивание — простой и дешевый способ выделения из отработанных масел большей части воды и примесей крупных твердых частиц, осуществляемый в отстойниках различной конструкции.

Центрифугирование также позволяет отделить воду и твердые частицы от масла, выполняется с помощью аппаратов периодического или непрерывного действия, не требует больших затрат времени и энергии.

Фильтрация обеспечивает удаление из масла дисперсных частиц практически любых размеров и воды. Более распространены ленточные, барабанные и дисковые вакуум-фильтры непрерывного действия. Фильтрующими элементами служат пористые материалы (текстиль, бумага, картон и др.).

Перегонка позволяет извлечь из масла легколетучие фракции, например бензин, попадающий в него при неисправном двигателе. Более эффективна вакуумная перегонка, при которой в качестве дистиллята получают высококачественные масла. Она может осуществляться в несколько стадий с использованием тонкопленочного испарителя. При остаточном давлении в системе 8-12 кПа температура на первой стадии составляет 218-260°C, на заключительной — 325-345°C. Реализация перегонки требует специального дорогостоящего оборудования, высоких текущих затрат и целесообразна обычно на специализированных предприятиях.

В регенерационной установке комбинированного типа сочетается несколько физических методов, например магнитная сепарация металлических частиц и центрифугирование.

К *физико-химическим методам* относятся коагуляция, адсорбция, экстракция, мембранные методы, т.е. способы, основанные на использовании поверхностно-активных веществ, адсорбентов, экстрагентов, полупроницаемых перегородок и т.д.

Коагуляция позволяет очистить отработанное масло от загрязнений за счет укрупнения частиц. Для этих целей применяют электролиты, поверхностно-активные вещества, некоторые высокомолекулярные соединения с гидрофильными свойствами и др.

Наиболее эффективным коагулянтom является силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (жидкое стекло). Используют его 30%-е водные растворы в количестве 5% от отходов дизельного масла и 3% — от индустриального.

Адсорбция применяется для окончательной очистки и выполняется отбеливающей глиной, силикагелем, алюмосиликатами и другими веществами.

Экстракция эффективна при разделении на фракции отработанных масел с помощью селективных растворителей. Обычно она проводится пропаном, который растворяет масло, но инертен по отношению к асфальто-смолистым веществам, образовавшимся при эксплуатации и старении масел. Используют также нитробензол, фурфурол, жидкий диоксид серы, дихлорэтиловый эфир и др.

К *химическим методам* относятся осушка, гидро- и кислотная очистка, различные термические методы.

Осушка выполняется с помощью негашеной извести или других веществ, химически связывающих воду маслоотходов и образующих осадок, выделяемый из обрабатываемого материала.

Гидроочистка заключается в использовании водорода для связывания и удаления примесей при 350-400°C и 3-5 МПа с применением алюмо-кобальто-молибденового катализатора. При взаимодействии водорода с сернистыми, азотистыми и кислородсодержащими соединениями образуются легко удаляемые сероводород, аммиак и вода. Технология требует значительных капитальных и текущих затрат.

Кислотная очистка состоит в обработке отходов 90-93%-й серной кислотой при обычной температуре. В осадок (кислый гудрон) переходят нежелательные примеси.

Комбинированные методы регенерации заключаются в сочетании нескольких названных выше приемов очистки.

Рассмотрим заслуживающие наибольшего внимания примеры реализации утилизационных технологий.

Регенерация

Установки мембранной очистки (УМО) работают на предприятиях «Росугля» в ряде областей РФ. Их действие предполагает тангенциальную фильтрацию маслоотходов через керамические мембраны. Последние обладают рядом преимуществ перед другими фильтрационными материалами, в частности возможностью использования при повышенных температурах, стойкостью в химически и биологически агрессивных средах, однородностью структуры, значительной механической прочностью, большим (3-5 лет) сроком службы. Восстановление керамических мембран осуществляется простой продувкой воздухом. Они же дают возможность стерилизовать установку паром, горячей водой, щелочами и кислотами. Модульность конструкции позволяет наращивать производительность УМО простым увеличением числа аппаратов.

Интересен опыт регенерации отработанных масел физическими методами, накопленный финской фирмой «Экокем». Из маслоотходов промышленных предприятий, станций технического обслуживания ав-

томобилей, автозаправочных станций и т.п. сначала центрифугированием выделяют металлы и другие взвешенные частицы, затем масло фильтруют и обезвоживают. Далее в него для получения продукта, пригодного для использования в качестве смазочного материала, вводят необходимые присадки. На неспециализированном предприятии фирма «Экокем» регенерирует 50 тыс. т отработанных масел ежегодно.

На Череповецком металлургическом комбинате в ОПУ апробирована технология разделения железосодержащего шлама прокатной окалины, воды и масел. По этой технологии сначала в баках-испарителях при 100°C отгоняется вода. Затем смесь шлама и масла (соотношение их 1:1) отстаивается при 60-70°C в течение 12 ч. Это позволяет выделить из шлама 60-80% нефтепродуктов при средней концентрации в них механических примесей 6-10%. Содержание масел в сгущенном осадке составляет 18-30%. Их из него дополнительно отгоняют в вакууме при 215-400°C и остаточном давлении 1,33-2,66 кПа. Пары масла поступают в конденсатор, продукт которого собирается в маслосорнике и далее направляется потребителю. Содержание масла в отмытой окалине снижается до 6% (Утилизация...). В некоторых случаях вакуумная обработка не применяется (Пивоварова; Переработка...).

Технология, созданная специалистами Белградского нефтеперерабатывающего завода и основанная на комбинации различных методов, включает следующие стадии переработки маслоотходов: термическую обработку, экстракцию растворителем, гидроочистку, вакуумную перегонку (дистилляцию). На первой стадии из отхода удаляется вода и легкие фракции, агрегируются продукты деструкции масла. При экстракции из него извлекаются отработавшие ресурс добавки и продукты распада, образовавшиеся при его использовании. Гидроочистка позволяет выделить дополнительное количество примесей в виде сероводорода, аммиака и воды. Полученные в результате перегонки масла не уступают по качеству первичному базовому продукту и после добавления необходимых присадок, загустителей и других компонентов являются товарной продукцией. Тяжелые фракции, оставшиеся после дистилляции, а также легкий дистиллят используют как добавки к битумам или в качестве топлива.

Маслоотходы могут быть превращены в топливо, не уступающее получаемому из сырой нефти. Для этого их подвергают *термическому крекингу*. Установки для его реализации включают реактор, дефлегматор, разделяющий парогазовую смесь на отдельные ее компоненты, холодильник, камеру сжигания легколетучих фракций, центрифугу, фильтры. В случае производства фракций нефтепродуктов с узким интервалом температур кипения, например бензина, дизельного топлива, мазута, установка доукомплектовывается дистилляционной (ректификационной) колонной. Количество образующихся при крекировании коксовых остат-

ков составляет 2,5-6,0%. Производительность установок равна 6-15 тыс. м³/год по отходам. В России две линии термического крекинга смонтированы, в частности, ЗАО «ПОМ-ТЭК» (Андреев).

В настоящее время в ряде случаев экономически целесообразной становится также регенерация маслосодержащих отходов в местах их образования, с использованием установок небольшой мощности. Так, распространение получила установка УПТМ-8К производительностью 240 л/ч и более, предназначенная для регенерации промышленных масел (рис. 9.2). Выход последних составляет не менее 85%. В основе работы УПТМ-8К лежат несколько методов регенерации: отстаивание, фильтрация, коагуляция и выпаривание.

При эксплуатации установки отработанное масло насосом 2 через фильтр 1 грубой очистки и теплообменник 27 подается в электропечь 16, в которой нагревается до 200°С и далее поступает в испаритель 17,

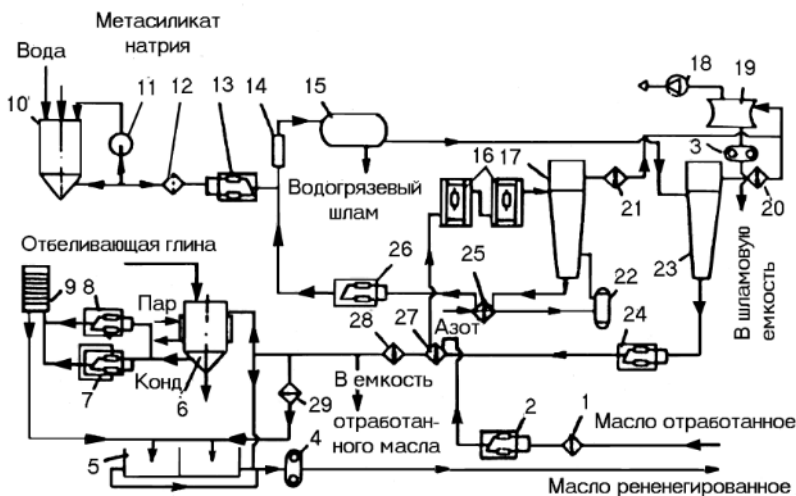


Рис. 9.2. Схема установки УПТМ-8К:

- 1 — фильтр грубой очистки; 2, 8, 13, 24, 26 — насос-дозатор НД;
 3 — агрегат электронасосный; 4 — узел выдачи готовой продукции;
 5 — емкость двухсекционная; 6 — мешалка контактная; 7 — насос плунжерный; 9 — фильтр-пресс; 10 — емкость приготовления коагулянта; 11 — насос ХМ; 12 — фильтр грубой очистки;
 14 — смеситель; 15 — автоклав-отстойник; 16 — электропечь;
 17 — испаритель; 18 — насос вакуумный ВВН1-1,5; 19 — сборник отгона; 20, 21 — холодильник-конденсатор; 22 — адсорбер;
 23 — испаритель; 25 — холодильник; 27 — теплообменник; 28 — холодильник; 29 — фильтр тонкой очистки

где из масла удаляется вода и легколетучие фракции. Далее масло насосом 26 перекачивается в смеситель 14, куда из емкости 10 приготовления поступает 20%-й раствор коагулянта в количестве 2-3% от массы отхода. Перемешанное с коагулянтом масло подается в автоклав-отстойник 15, где происходит отстаивание продукта и удаление скоагулированных частиц. Затем из автоклава-отстойника масло поступает во второй испаритель 23 для удаления следов воды. С нижней части оно насосом 24 через теплообменник 27 и холодильник 28 перекачивается в контактную мешалку 6, а затем в фильтр-пресс 9 для доочистки отбеливающей глиной и удаления механических примесей с размером частиц более 1-2 мкм. Очищенный продукт сливается в емкость 5 регенерированного масла либо возвращается на повторную очистку. Для получения технологических масел предусмотрен фильтр тонкой очистки 29. В этом случае масло подается на него после испарителя 23, минуя контактную мешалку 6 и фильтр-пресс 9. Далее оно поступает в емкость 5, откуда перекачивается в резервуары регенерированного масла.

Интересна вакуумно-адсорбционная установка УРТМ-200 производительностью 200 л/ч, предназначенная для регенерации трансформаторных масел при выходе годного 90% (рис. 9.3). Процесс включает их очистку от крупных частиц на фильтрах грубой очистки, нагревание, распыление с вакуумной осушкой и фильтрацию регенерированного продукта. Кроме того, масло очищают с помощью адсорбентов.

Используют также и другие маслорегенерационные установки небольшой мощности, например УРММ-50; УРМ-100М; УРИМ-0,8; УРМХМ-1,6 и пр. (Бобович...).

Вместе с тем следует отметить, что значительное количество маслоотходов не регенерируется. Поэтому на предприятиях в ряде случаев в зависимости от местных условий и возможностей применяют другие методы их утилизации, чаще всего сжигание — основной способ использования этих материалов.

Сжигание

Перспективным методом утилизации маслосодержащих материалов является режим их «сверхадиабатического» горения. Он основан на такой организации процесса сжигания, при которой в результате передачи тепла от продуктов сгорания к еще непрореагировавшему горючему температура в зоне горения может стать существенно выше адиабатической. Последняя определяется отношением теплоты сгорания к теплоемкости продуктов (Охрана... 1991).

Адиабатическое горение реализуется в две стадии. На первой в реакторе шахтного типа при подаче в него воздуха часть маслоотходов

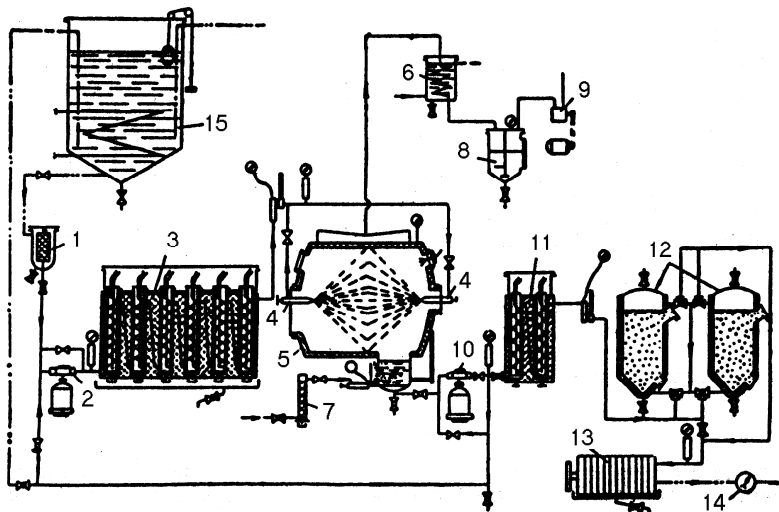


Рис. 9.3. Схема вакуумно-адсорбционной установки УРТМ-200:

- 1 — фильтр грубой очистки; 2, 10 — шестеренные насосы;
 3, 11 — электропечи; 4 — форсунки; 5 — отгонный куб; 6 — холодильник;
 7 — воздушный фильтр для осушки воздуха; 8 — сборник воды;
 9 — вакуумный насос; 12 — адсорберы; 13 — фильтр-пресс;
 14 — маслосчетчик; 15 — приемная емкость отработанного масла

сжигается в фильтрационном режиме. В результате образуется высокодисперсный аэрозоль, представляющий собой смесь газообразных продуктов с капельками жидких углеводородов. На второй стадии аэрозоль направляется из реактора в дожигатель при дополнительной подаче в него необходимого количества воздуха.

Преимущества метода: высокий КПД сжигания, позволяющий вести его практически без дополнительных затрат топлива при использовании низкокалорийных материалов; возможность эффективной утилизации маслоотходов с содержанием минеральных примесей и влаги до 80%.

Известен способ утилизации замасленных осадков сточных вод, в соответствии с которым их диспергируют и сжигают совместно с углем в топках с подвижной колосниковой решеткой. При этом сгущенные шламы распыляют сжатым воздухом или паром в зону горения твердого топлива, температура в которой составляет не менее 650°C. Сгорающий отход дает дополнительное количество тепла (Способ... 160134).

Голландская фирма «Breda BV» выпускает отопители модели «Thermobile» для производственных и складских помещений. Они рабо-

тают на моторных маслоотходах, загрязненном дизельном топливе и других нефтепродуктах, обеспечивают полное сгорание отходов без выделения дыма и газов, которое осуществляется с помощью специального испарителя. Сбор несгоревших остатков на тарелке позволяет исключить загрязнение дымовых газов и обеспечить санитарно-гигиенические требования к уровню воздействия на атмосферу. Тепловая мощность установок составляет 20-100 кВт при расходе топлива 2-11,8 л/ч.

9.2.3.3. Индустриальные методы

Одна из наиболее привлекательных индустриальных технологий заключается в том, что отработанные масла смешивают с сырой нефтью и полученную смесь перерабатывают по полной технологической схеме. Метод прост, но высокая зольность (наличие песка и пр.), содержащиеся в масле присадки отрицательно влияют на работу технологического оборудования. Поэтому его применение допустимо только в ограниченных количествах (не более 1% маслоотходов к сырой нефти).

За рубежом используется способ химического обезвреживания отработанных масел, суть которого состоит в смешивании отхода с порошкообразным реагентом на основе негашеной извести. Наряду с последней в реагенте в качестве добавок могут присутствовать силикаты кальция, алюминия, синтетические ПАВ и другие компоненты. Добавляя при смешении воду, обеспечивают гидратацию СаО извести с выделением тепла. В результате обработки получают порошкообразный продукт с водоотталкивающими свойствами. При этом загрязняющие вещества как бы заключены в прочные капсулы. Материал по своим свойствам достаточно пластичен и пригоден для производства строительных материалов (кирпича, дорожных покрытий).

Химическое обезвреживание маслосодержащих отходов может входить в качестве второй ступени очистки сточных вод на мелких и средних предприятиях.

При производстве кирпича используется также отработанная земля, применяемая для очистки маслосодержащих отходов от примесей.

Новым направлением утилизации маслоотходов, получившим распространение с середины 80-х гг. прошедшего века в США и странах Западной Европы, является их применение, наряду с другими горючими отходами, в качестве дополнительного топлива в обжиговых печах производства клинкера на цементных заводах. В частности, в Германии таким образом ежегодно утилизируют до 170 тыс. т отработанных масел (Gimpel...).

Перспективна также разработка НЛМК, состоящая в том, что отработанное моторное масло очищают от твердых частиц крупностью

более 50-70 мкм, обезвоживают до содержания воды не более 20-35%, направляют в эмульгирующий аппарат для получения стабильного вододисперсного топлива, нагревают его до температуры 50-90°С и вдувают через форсунки в воздушные фурмы доменных печей под давлением, превышающим давление горячего дутья на 50-250 КПа (Способ..., пат. 2240352 РФ).

9.2.4. Смазочно-охлаждающие жидкости

Смазочно-охлаждающие жидкости представляют собой эмульсии масла в воде, широко применяемые на машиностроительных и металлургических предприятиях при обработке и прокатке металла. Приготавливают СОЖ из различных марок эмульсолов, основу которых составляют масла, смешивая их с водой и содой. В конечном продукте содержится 5-6% эмульсолов и 0,2-0,3% соды. Эмульсии можно разделить на 3 группы: стабилизированные ионогенными или неионогенными эмульгаторами, смесью тех и других. Наиболее часто используется первая группа.

Все масляные эмульсии, второй группы в особенности, обладают большой устойчивостью. При обычном отстаивании сроком до 3 мес. концентрация масла в них понижается всего на 10-20%. Срок службы эмульсий обычно не превышает одного месяца. Их сбрасывают, если они загустели при испарении влаги, а также при накоплении в них большого количества механических примесей и деградации, когда эмульсия приобретает неприятный гнилостный запах. Однако сброс СОЖ на общие очистные сооружения предприятий ухудшает качество очистки стоков, поскольку высокоэмульгированные нефтепродукты не задерживаются в отстойниках и проходят через фильтры доочистки. Вместе с тем отработанные эмульсии представляют собой ценный вторичный продукт, подлежащий утилизации. Так, при сбросе 10 м³ эмульсий можно извлечь до 0,5 м³ минерального масла.

В настоящее время применяются следующие методы разрушения эмульсий: центрифугирование, коагуляция и электрокоагуляция, напорная флотация, ультрафильтрация и обратный осмос, термические способы. Используют также комбинации этих методов.

При *центрифугировании* под действием центробежных сил (фактор разделения не менее 7250) происходит разрушение коллоидного раствора и частицы, имеющие меньшую плотность (масло), отделяются от водной фазы. Для облегчения этого процесса следует удалить гидратную оболочку с поверхности мицелл, что делают путем добавок к эмульсии, например кислоты. Содержание последней должно обеспе-

чивать рН среды, равный 1-2, что требует использования центрифуги в кислотостойком исполнении.

Коагуляция заключается в добавлении к эмульсии сернокислого алюминия, хлорного или сернокислого железа и последующем ее отстаивании. Реагенты применяют в смеси с известковым молоком или едким натром. Дозы реагентов 7-8 г/л. Таким методом можно практически полностью разрушить эмульсию, однако при этом образуется до 20-30% осадка, который трудно удаляется и обрабатывается, и сильно засоленный сток.

Электрокоагуляция почти не требует реагентов. Небольшое количество их расходуется только на установление определенного значения рН обрабатываемой эмульсии. Однако метод требует значительного количества электроэнергии, а также расхода стальных или алюминиевых анодов, подвергающихся электролитическому растворению. Необходимо также высокая квалификация обслуживающего персонала.

При *напорной флотации* эмульсии применяют такие же реагенты и в тех же дозах, что и при коагуляции. Преимущество метода перед реагентной обработкой с последующим отстаиванием заключается в большом удобстве удаления образующегося осадка. Последний увлекается пузырьками газа (воздуха) и всплывает на поверхность флотомшины в виде пены. Основные параметры процесса: давление насыщения воздухом 0,4 МПа, время насыщения 5 мин, уплотнение пены 30 мин.

По некоторым данным, эффективно использование *ультрафильтрации* и особенно *обратного осмоса*. Так, положительные результаты получены при разрушении СОЖ на основе эмульсолов повышенной устойчивости (типа Аквол). Для ультрафильтрации применялись мембраны УАМ различной пористости. Конструкция установки — типа фильтр-пресса.

Следует отметить, что недостаточная изученность этого интересного метода для разделения СОЖ, дефицит высококачественных мембран являются сдерживающими факторами его широкого применения.

В последнее время получили распространение *термические методы* обработки эмульсий. Принцип действия одной из термических установок (рис. 9.4) состоит во вспенивании эмульсии с помощью ПАВ в сборнике 1 и подаче пены в парогенераторный реактор 4, где она сгорает при 1500-1600°C. Дымовые газы, проходя через барботажный аппарат 5, отдают тепло для упаривания СОЖ. Конденсация пара, содержащегося в дымовых газах, выходящих из барботажного аппарата, осуществляется в мокром скруббере 7. Скрубберная вода подается в систему оборотного водоснабжения. Производительность установки 5 т/ч.

Рассмотренные методы разрушения эмульсий имеют определенные недостатки, частично устраняемые в комбинированных способах. Одна

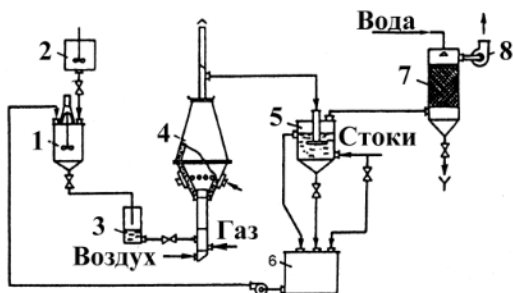


Рис. 9.4. Схема установки для термического обезвреживания СОЖ:

1 — сборник; 2 — мерник ПАВ; 3 — уравнильный сосуд; 4 — парогенераторный реактор; 5 — барботажный аппарат; 6 — сборник; 7 — скруббер; 8 — вентилятор

пятибалльной системе с учетом ряда позиций, показала, что для предприятий наиболее целесообразна централизованная их переработка на крупных промышленных установках (сумма баллов оценки 26). Термические методы (24), ультрафильтрация и обратный осмос (21) в принципе конкурентоспособны, но их более широкое использование затруд-

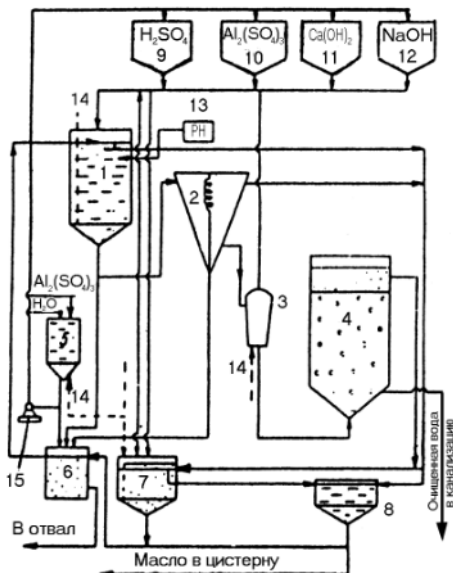


Рис. 9.5. Схема комбинированной установки по разрушению отработанных эмульсий:

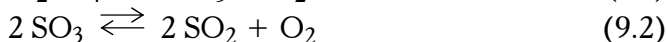
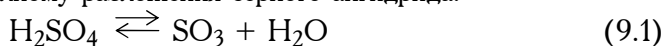
1 — отстойник; 2 — сепаратор; 3 — ресивер; 4 — флотатор; 5 — емкость с коагулянтom; 6 — шламособорник; 7 — сборник пены; 8 — сборник масла; 9-12 — дозаторы коагулянтom; 13 — рН-метр; 14 — сжатый воздух; 15 — насос

няет отсутствие высококачественных мембран. Несколько уступали указанным методам физико-химические способы очистки, в частности коагуляция и электролиз (*Пальгунов...*).

9.2.5. Кислые гудроны, битумы

Кислые гудроны (КГ) получают при производстве сульфонатных присадок, при сульфировании и очистке масел, парафинов, керосино-газойлевых фракций и других нефтепродуктов от ароматических углеводородов. Они представляют собой высоковязкие смолообразные массы разной степени подвижности, в состав которых входит от 4 до 85% серной кислоты, 8-97% органической массы и от следов до 37% воды. Перспективно несколько методов их утилизации.

Так, кислый гудрон, полученный при производстве парафинов, перерабатывают методом высокотемпературного расщепления. В его основе лежат реакции термической диссоциации серной кислоты при 400°C и выше (9.1) и диссоциации серного ангидрида (9.2). Последняя начинается при температуре около 450°C, а при 1200°C приводит к практически полному разложению серного ангидрида:



Необходимая температура процесса (800-1200°C) обычно достигается сжиганием органической части отходов, которое носит автогенный характер, если ее содержание составляет более 12-25%. При меньшем количестве процесс поддерживают подачей дополнительного топлива. В этом качестве часто используют сероводород и серу, что позволяет получать газ с повышенным содержанием SO₂. Применяют также сернистый мазут и природный газ.

В соответствии с принципиальной технологической схемой термического расщепления, сернокислотные растворы с помощью форсунок распыляют в потоке продуктов сгорания топлива в огневом реакторе 1. Органические примеси при этом окисляются до CO₂ и H₂O, а серная кислота диссоциирует по реакции (9.1). Образующийся сернистый газ из реактора поступает в котел-утилизатор 5, а из него — в систему очистки 6, где освобождается от пыли, сернокислотного тумана и осушивается. Затем он газодувкой 7 подается в контактный узел 8 получения кислоты, где окисляется до SO₃. Последний абсорбируется с получением товарных продуктов: серной кислоты, олеума (рис. 9.6).

Себестоимость серной кислоты из отходов на 25-30% ниже, чем получаемой из традиционного сырья — элементарной серы (*Бернадинер...*).

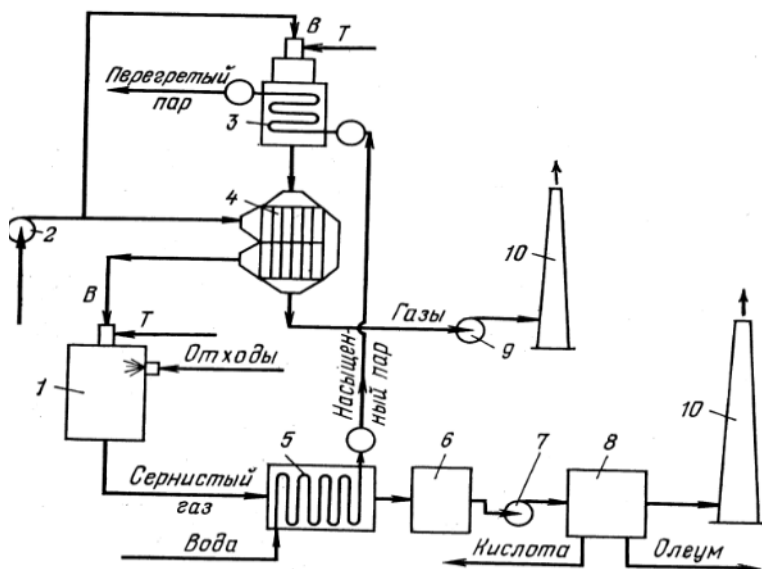


Рис. 9.6. Схема установки термического расщепления кислых гудронов и отработанной серной кислоты:

- 1 — огневой реактор; 2 — воздуходувка; 3 — пароперегреватель; 4 — воздухоподогреватель; 5 — котел-утилизатор; 6 — система очистки газов; 7 — газодувка; 8 — узел получения кислоты; 9 — дымосос; 10 — дымовая труба; Т — топливо; В — воздух

Из кислых гудронов с низким содержанием масел, отхода производства сульфонатных присадок, получают высокосернистый кокс. В частности, на установке «Майли» (Великобритания) органическую часть КГ полимеризуют на циркулирующем коксовом теплоносителе с образованием кокса и газов деструкции.

Кислые гудроны используют в качестве противофильтрационных экранов в основании полигонов твердых бытовых отходов. Фильтрат, образующийся при разложении этих отходов, отличается высоким содержанием органических и других веществ (кальция, бария, цинка и т.д.). При его контакте с кислым гудроном происходит нейтрализация кислоты с образованием малорастворимых или нерастворимых солей.

В этой технологии кислый гудрон наносится слоем 8-10 мм на естественное основание полигона с последующей укладкой защитного слоя из грунта толщиной 20-25 см, а далее — отходов. Грунтовая вода контрольного колодца, взятая после укладки бытовых отходов, сравнима с ее каче-

ством до укладки. Это свидетельствует о водонепроницаемости экрана из КГ. Его преимущества перед глиняным экраном очевидны (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Сравнительные показатели экранов из глины (1) и кислого гудрона (2)

Показатель	1	2
Расход материалов, т	9750	77
Трудоемкость устройства, чел.-дней	2650	14
Стоимость полигона, %	300	100

Один из эффективных способов утилизации кислого гудрона — загрузка его в барабанные печи цементной промышленности при производстве клинкера. Известковая часть сырьевой клинкерной смеси, реагируя с серной кислотой КГ, образует сернистый кальций, не оказывающий отрицательного влияния на свойства клинкера. Таким же образом действуют на цемент и другие неорганические компоненты кислого гудрона. Органическая же его часть сгорает, выполняя роль дополнительного топлива.

Кислый гудрон используется также при обжиге на огарок сульфидных медных руд и концентратов. Органическая часть КГ при этом сгорает, выделяя дополнительное тепло, образующийся диоксид серы направляется на производство серной кислоты, а неорганический компонент кислого гудрона переходит в огарок, при последующей плавке которого аккумулируется в шлаке.

Битумы — один из конечных отходов переработки нефти, каменноугольных и сланцевых смол, торфа. Их используют для получения асфальта, как электроизоляционный материал, при производстве рубероида, пластмасс, лаков. Он же пригоден для отверждения и стабилизации промышленных отходов. Это позволяет уменьшить их пылеобразование и водопроницаемость при длительном хранении на городских свалках.

9.3. Растворители

Многие технологические процессы в промышленности и на транспорте связаны с применением органических растворителей. Их общее количество, ежегодно расходуемое предприятиями страны, приближается, по разным оценкам, к 0,5-1,0 млн т. Будучи легколетучими жидкостями, растворители в процессе использования в технологическом цикле уносятся с воздухом вентиляционных систем либо сливаются в накопители и заменяются свежими. Кроме того, все они относятся к легковоспламеняющимся жидкостям, пожаро- и взрывоопасным.

По степени опасности возгорания (температуре вспышки) ЛВЖ делят на три группы (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Температура вспышки ЛВЖ в закрытом (1) и открытом (2) тиглях, °С

Группа опасности ЛВЖ	1	2
I — особо опасные	-18 и ниже	-13 и ниже
II — постоянно опасные	от -18 до +23	от -13 до +27
III — опасные	23-26	27-66

Известны многие способы рекуперации (повторного получения и использования) растворителей, например обработка серной кислотой с обезвоживанием хлористым кальцием (применяется для рекуперации толуола); нейтрализация щелочами (диметилформамид реактивный, алифатические амиды); осушка оксидом кальция (спирт этиловый реактивный); экстракция (алифатические спирты); дистилляция, или ректификация (диметилформамид реактивный, алифатические амиды, спирты метиловый отработанный и этиловый реактивный, бензол отработанный, толуол); адсорбция на отработанной глине для рекуперации алифатических спиртов (*Пальгунов...*).

Однако наиболее распространенный способ рекуперации растворителей — их адсорбция углеродистыми адсорбентами (активированными углями) и силикагелем. Поскольку ее величина резко уменьшается с повышением температуры, то эта особенность используется для последующего выделения из адсорбента поглощаемых веществ.

Рекуперация растворителей может быть периодической и непрерывной.

В периодической схеме воздух, содержащий пары растворителя, проходит через неподвижный слой адсорбента. После его насыщения утилизируемый растворитель извлекается.

В непрерывно действующих адсорберах движущийся слой поглотителя последовательно проходит зоны адсорбции и десорбции рекуперационной установки. К ее преимуществам относят достаточно большие скорости обрабатываемых потоков, компактность оборудования, высокий коэффициент использования адсорбентов, сокращение энергозатрат в сравнении с режимом периодического нагрева и охлаждения адсорбера, возможность автоматизации процесса. Особенность адсорберов нового поколения — применение адсорбирующей угольной ткани, движущейся перпендикулярно газовому потоку.

В промышленности широко используют периодические технологии рекуперации растворителей, в частности при производстве поливинилового спирта. Здесь извлекают метанол, этанол, этилацетат, бензин и

другие растворители, содержание паров которых в отходящих газах суммарно достигает $80-90 \text{ г/м}^3$, или $12-20 \text{ т/сут}$. Выброс в атмосферу такого количества растворителей опасен для окружающей среды и экономически не приемлем.

Разработанный применительно к производству поливинилового спирта процесс рекуперации растворителей включает стадии адсорбции, десорбции, сушки и охлаждения (рис. 9.7).

Вначале паро-воздушная смесь газодувкой 1 направляется в адсорбер 2, где проходит через слой активированного угля толщиной более 0,6 м. Пары растворителей адсорбируются на его поверхности, а очищенный воздух выбрасывается в атмосферу. После использования адсорбционной емкости угля подача паровоздушной смеси в адсорбер прекращается и начинается десорбция. С этой целью в адсорбер газодувкой 5 в течение 1,5-2,0 ч подается острый водяной пар с температурой $110-115^\circ\text{C}$. Десорбируемые пары растворителя вместе с парами воды конденсируются в холодильнике 3, конденсат стекает в декантатор 4, где смесь растворителей и воды расслаивается. Из него вода сливается в оборотную систему водоснабжения, а смесь растворителей подается на ректификацию, где они разделяются с получением ряда продуктов, повторно используемых в синтезе поливинилового спирта.

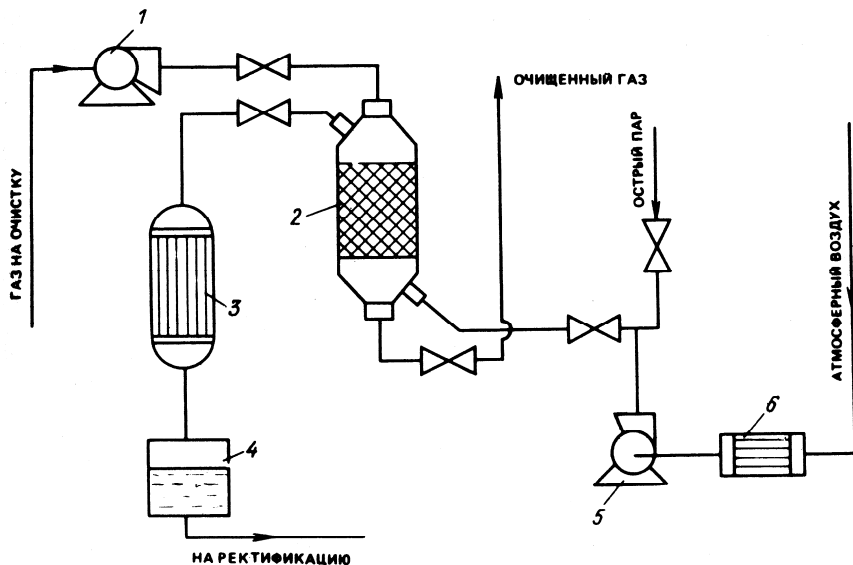


Рис. 9.7. Принципиальная схема рекуперационной установки по методу адсорбции:

1, 5 — газодувки; 2 — адсорбер; 3 — холодильник; 4 — декантатор; 6 — калорифер

После завершения десорбции активированный уголь сушат воздухом с температурой 105-110°C, поступающим из калорифера 6. Затем в адсорбер подается воздух с температурой не более 30°C для охлаждения адсорбента.

Установка, аналогичная рассмотренной, производительностью 10 тыс. м³/ч по отходящим газам внедрена, в частности, на АО «Гроднообувь» со степенью очистки 90% по этилацетату (*Разработка...*).

Рекуперация растворителей экономически оправдана только при большом количестве отходов, поскольку установка и сорбенты достаточно дороги, процесс длителен и многостадийен. На предприятиях, где оно невелико, преобладает огневой метод обезвреживания ЛВЖ.

Сжигание отходов растворителей должно проводиться либо в специальной установке на территории предприятия, либо, по согласованию с местными органами санитарного и пожарного надзора, на специально отведенных полигонах.

При уничтожении отходов ЛВЖ удобно использовать передвижную турбобарботажную установку «Вихрь» (рис. 9.1). При этом необходимо тщательно соблюдать нормы техники безопасности, так как пары многих растворителей не только легко воспламеняются, но и образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

Некоторые виды растворителей и других летучих продуктов можно сжигать только на установках с обязательной полной очисткой дымовых газов. Без этого нельзя сжигать соединения, содержащие ртуть, свинец, мышьяк, кремний, марганец, фосфор, галогены, нитросоединения, амины, цианиды и другие, образующие весьма дисперсные и/или токсичные продукты сгорания.

9.4. Жиры

Жиры представляют собой сложные эфиры (триглицериды) трехатомного спирта (глицерина) и высших карбоновых кислот — органических соединений, содержащих карбоксильную группу COOH.

Жиры, в состав которых входят остатки предельных карбоновых кислот, как правило, твердые, животного происхождения. Их получают из жировых тканей различных животных, из молока (баранье, говяжье, свиное сало, коровье масло).

Жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, как правило, жидкие, растительного происхождения. Их называют также маслами (подсолнечное, льняное, оливковое, хлопковое и др.).

Помимо природных жиров животного и растительного происхождения, в народном хозяйстве применяют синтетические жиры. И те и

другие используются в антикоррозионных целях и для приготовления смазочных материалов, уменьшающих трение и износ узлов и агрегатов различного оборудования. При эксплуатации они теряют свои свойства, могут окисляться, подвергаются разложению, засоряются различными примесями и т.д., переходя в категорию промтоходов.

Значительная масса жировых отходов образуется также на предприятиях пищевой промышленности при изготовлении продукции на мясокомбинатах, шерстомойных фабриках и т.п. Некоторое их количество всегда содержится в бытовых сточных водах.

Выделение технического жира вполне осуществимо на очистных сооружениях и нередко экономически целесообразно даже в случае использования только жировой корки, всплывающей в отстойниках или жироловках. Она содержит: зимой около 40% жира, 38% воды и 22% примесей, летом соответственно 15, 62 и 23%.

Утилизационные цехи работали, в частности, на Люблинской и Люберецкой очистных станциях Москвы. Технология предусматривала, что вначале смесь 100% сырой жировой массы и 50% чистой водопроводной воды загружается в варочные котлы и подвергается кипячению 3 ч. Затем их содержимое отстаивается в течение 1 ч с выпуском грязной воды и осевших примесей через нижнюю трубу котлов. В последние добавляется еще 50% чистой воды, смесь доводится до кипения. В этот момент в котлы вводится 1% серной кислоты от жировой массы, и кипячение продолжается 40 мин, в течение которых происходит свертывание белка и слизи, разрушение красящих веществ. При последующем 30-минутном кипячении, вводя 3% поваренной соли, разлагают эмульсию, образовавшуюся при добавлении серной кислоты. После этого вся масса отстаивается и грязная вода вновь спускается.

Полученный жир промывается чистой водой от серной кислоты и соли, вся масса еще раз отстаивается в течение 2 ч и после удаления загрязненной воды выгружается как готовый продукт (технический жир). Весь процесс варки занимает 7-8 ч. Продукт содержит около 86% жира, 2 — воды, 12% различных примесей и отправляется на мыловаренные, стеариновые и другие заводы. При этом из 1 т технического жира можно произвести 1,5 т мыла.

Получение технического жира из уловленной в отстойниках жировой массы реализовано также на Каменск-Уральском мясокомбинате (Свердловская обл.).

Технический шерстный жир (неочищенный) применяется как эффективное антикоррозионное средство при хранении и транспортировании машинных изделий. Он же широко используется для приготовления смазок с высокой температурой эксплуатации (для подшипников, букс железнодорожных вагонов), получения некоторых технических эмульсий.

Из очищенного шерстного жира получают ланолин (животный воск). Он пригоден в качестве основы различных медицинских мазей, косметических средств для ухода за кожей, антидерматитовых кремов, антирахиитических витаминов. Ланолин применяется также в текстильной, полиграфической, кожевенной промышленности, при изготовлении высококачественных красок и т.д.

Существенным источником жировых отходов служат мясокомбинаты. Их сточные воды по степени загрязнения в 2-10 раз превышают коммунальные и содержат большое количество белков, жиров, протеинов, спиртов, жирных кислот, что предопределяет значительные величины ХПК и БПК. Так, например, Московский мясокомбинат имеет стоки следующего состава, мг/л: жиры до 2300, белки до 2000, взвешенные вещества до 3000, БПК₅ до 1500, ХПК до 8800 (по кислороду).

Столь концентрированные стоки требуют применения специальных технологий их утилизации. Одна из них, предназначенная для извлечения и переработки белково-жировых примесей, предусматривает, что сток последовательно проходит через решетки, аэрируемые песколовки, приемный резервуар, напорный флотатор. Флотоконцентрат сгущают в центрифугах и центробежных сепараторах, предварительно пропуская его через плавители жира. Предусмотрена также подача горячей воды в центрифуги и сепараторы, пара и горячей воды — в промежуточные емкости.

Параметры работы установки: производительность по флотоконцентрату 900 кг/ч; продолжительность извлечения белково-жировых веществ 15 мин.; переработка флотоконцентрата 5 мин; потребление электроэнергии 0,34 кВт/м³ стока; расход на 1 т флотоконцентрата: пара 250 кг, электроэнергии 22 кВт·ч, горячей воды 4,4 м³ (Тимофеев).

При исследовании осадков сточных вод после флотации, полученных коагуляцией с помощью лигносульфонатов, установлена возможность их применения в качестве кормовой добавки для свиней. Экспериментальный откорм последних проводили комбикормом и кормом с добавкой 15% осадков. Существенных отличий в приросте массы тела у животных экспериментальной и контрольной групп не обнаружено.

В целом степень переработки стоков различных цехов мясокомбинатов недостаточна. Обычно они смешиваются и жир в относительно чистом виде выделить не удастся (за исключением колбасных комбинатов, шерстомойных фабрик и некоторых других предприятий). В этих случаях полученный пастообразный флотоконцентрат содержит большое количество трудно отделяемых механических примесей в виде шерсти, каньги, других твердых веществ и его обычно сбрасывают на свалки.

На Останкинском мясокомбинате г. Москвы успешно опробован способ ликвидации жировых отходов с помощью специально выведен-

ных мутантов, которые затем используются в рыбохозяйственных и других целях.

При невозможности переработки жировых отходов в товарную продукцию их рекомендуют сжигать, в частности на специально переоборудованных установках «Вихрь-1».

9.5. Отходы коксохимии

Кокс — основной вид топлива в ряде металлургических процессов. Его широко применяют в доменном производстве (в мире свыше 350 млн т/год), в вагранках литейных цехов, в шахтных печах цветной металлургии. Коксовая мелочь является ведущим видом топлива при агломерации железных руд. Однако значение процесса коксования этим не ограничивается. Попутно с коксом получают нецелевые продукты: коксовый газ, бензол, фенолы, нафталин, каменноугольные смолу и пек, сульфат аммония. Их используют как сырье для ряда других производств (фотохимия, парфюмерия, лаки, анилиновые краски, пластмассы, взрывчатые вещества, медикаменты и т.п.). Химическая продукция современных коксохимических заводов составляет около 40% стоимости кокса.

Отходы производства образуются на всех стадиях подготовки сырья, при коксовании угля и переработке химических продуктов коксования. Основные из них: коксовые (пыль, шлам, аммиак), химических цехов (каменноугольные фусы, кислая смола), фенолсодержащие сточные воды.

Коксовая пыль — тонкодисперсный продукт, улавливается в аспирационных системах бункеров и станции перегрузки кокса на коксо-сортировках, содержит 12-15% воды.

Коксовый шлам образуется при мокром тушении кокса, накапливается в шламовых отстойниках, имеет 15-20% золы. Его выход составляет 2-4 кг/т кокса.

Коксовые шлам (после обезвоживания на бетонных площадках) и пыль используют на фабриках по производству агломерата.

Аммиак коксового газа улавливается серной кислотой при очистке последнего с последующим получением сульфата аммония, используемого в качестве минерального удобрения. Однако этот метод убыточен. Новая для России технология внедрена на ОАО «Кокс» (г. Кемерово). Она предусматривает улавливание аммиака (до 99%) ортофосфорной кислотой (Металлург — ...). Аммиак направляется на получение азотной кислоты, выделяющееся в этом процессе тепло утилизируется в других технологиях предприятия (Кн. 1, разд. 10.1.2). Срок окупаемости установки 20 мес.

Образование *фусов* обусловлено уносом с коксовым газом шихты и частиц полукокса из камеры коксования в газосборник в период загрузки печей. Их выделение необходимо для улучшения качества смолы. Оно выполняется в несколько стадий, которые включают: охлаждение коксового газа на выходе из печей, обеспечивающее конденсацию паров смолы, воды и осаждение твердых частиц; сепарацию газа от жидкости; разделение трехкомпонентной смеси — смолы, фусов, надсмольной воды.

Охлаждение коксового газа производится в две ступени — в газосборнике и холодильниках. Твердые частицы остаются почти полностью в газосборнике и вместе со смолой и водой вначале отделяются от газа в сепараторе, а затем охлаждаются в отстойниках-осветлителях с их механизированным или немеханизированным удалением. Эта твердая фаза, состоящая из угольных и полукоксковых частиц с адсорбированной на них водой, и составляет собственно фусы.

Выделение фусов из смолы в отстойниках-осветлителях достигает 85-95%. Остальная их часть удаляется в стальных резервуарах склада смолы. В них они скапливаются на дне в виде слаботекучей густой массы, затвердевающей при 0°C.

Состав разных видов фусов, %: 30-70 не растворимых в толуоле веществ, 20-60 смол, 2-7 золы, 3-10 воды. Не растворимые в толуоле (или бензоле) вещества представляют собой угольную пыль различной степени термической деструкции и озоления, а также смолистые частицы, образовавшиеся в результате коагуляции высокомолекулярных многокольчатых соединений. Эти вещества часто называют свободным углеродом. Выход из него летучих веществ составляет 9-17%, а из фусов — 30-65% по отношению к их сухой массе. Гранулометрический состав последних изменяется в широких пределах — от 63% кл. 1 мм и более до 57% кл. 0,5 мм и менее.

Утилизация фусов осуществляется подачей их в шихту коксования и сжиганием (без использования тепла или с его использованием, например при применении фусов в качестве энергетического топлива). Их коксование совместно с шихтой приводит к получению из них веществ, аналогичных продуктам коксования. Сжигание фусов во всех развитых странах является наиболее распространенным. Ему предшествует подготовка, которая заключается в измельчении твердой фазы до частиц размером менее 60-80 мкм (в шаровой мельнице мокрого помола). В качестве жидкой фазы при этом используют каменноугольную смолу.

Наибольший выход фусов в России приходится на 70-е гг. 20 в. (на уровне 40 тыс. т ежегодно) при коэффициенте их использования, превышающем 30%.

Кислая смолка образуется в сульфатном отделении цеха улавливания и в цехе ректификации сырого бензола.

В первом случае она является побочным продуктом удаления аммиака из коксового газа серной кислотой, имеет высокие плотность, вязкость, температуру размягчения. Ее основные компоненты, %: 2-4 серной кислоты, 10-25 сульфата аммония, 45-74 нерастворимых в толуоле веществ, 1-20 сульфосоединений, 2-15 серы; 0,6-17 прокаленного остатка. Последний, в свою очередь, содержит, %: 17-72 Fe_2O_3 , 1-80 Al_2O_3 , 1-41 SiO_2 и др.

Наибольший выход кислой смолки сульфатного отделения был достигнут в 70-е гг. предыдущего века, составив около 23 тыс. т/год при коэффициенте ее использования свыше 20%. Основные направления использования: присадка в шихту коксования, сжигание, получение дорожных покрытий.

Кислая смолка цеха ректификации сырого бензола является побочным продуктом при очистке последнего от непредельных и сернистых соединений и образуется в результате реакций, протекающих при воздействии на него концентрированной серной кислоты.

Количество смолки составляет 0,5-2,0% от фракции БТК (бензол-толуол-ксилол), подвергаемой очистке на современных коксохимических предприятиях. Состав отхода, %: 13-21 серной кислоты, 15-19 бензольных углеводородов, 25-46 сульфосоединений, 35-46 не растворимых в толуоле веществ.

Наиболее реальная возможность утилизации кислой смолки цеха ректификации состоит в передаче ее в шихту коксования, которая осуществляется после нейтрализации смолки и удаления из нее бензольных углеводородов. Эти операции необходимы для снижения коррозии оборудования и из санитарно-гигиенических и противопожарных соображений. Утилизация может выполняться или непосредственной присадкой смолки в шихту, или в смеси с другими отходами в виде водомасляной эмульсии.

На некоторых предприятиях США, получающих серную кислоту из сероводорода коксового газа, кислую смолку в смеси с отработанной кислотой мойки сырого бензола термически разлагают с выделением SO_2 , который отправляют в общий цикл производства H_2SO_4 .

Известно также применение в Польше метода Рюдгерса, предусматривающего двухстадийную экстракционную обработку смолки — раствором сульфата аммония и высококипящим маслом. Раствор сульфата аммония используют в сульфатных отделениях цеха улавливания, а органический экстракт — для получения дорожного дегтя.

Сжигание кислой смолки цеха ректификации не практикуют из-за образования больших выбросов сернистого ангидрида в атмосферу. Ее

выход в России 70-х гг. 20 в. достигал 17 тыс. т/год при коэффициенте использования более 30%.

В целом можно отметить, что на передовых предприятиях, например Западно-Сибирском металлургическом комбинате, в настоящее время все жидкие и твердые отходы коксохимического передела на 100% утилизируются в шихте коксования:

жидкие — через установку утилизации химических отходов (кислая смола, кубовые остатки и щелочные воды цеха фталевого ангидрида — ЦФА, некондиционные смолы, полимеры бензолного отделения);

твердые отходы подаются в шихту коксования через вагоноопрокидыватель и углеподготовительный цех (осадок пека; донный продукт испарения, осадки из аммиачных колонн и абгазов ЦФА, отходы дистилляции фталевого ангидрида (Рецикл...).

Фенолсодержащие сточные воды резко ухудшают органолептические свойства водоемов, нарушают процессы их самоочищения, вызывают гибель рыбы, наносят непоправимый вред подземным источникам. Такое воздействие обусловлено наличием в стоках разнообразных загрязняющих веществ (смола, масел, бензола, органических кислот, собственно фенолов и др.). В частности, фенол C_6H_5OH имеет один из наиболее низких лимитирующих показателей вредности в объектах хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения (0,001 мг/л).

Вместе с тем фенолы широко применяются для получения синтетических смол, полимерных материалов, красителей, лекарственных веществ, как антисептики, антиоксиданты. Поэтому технологические схемы очистки сточных вод должны обеспечивать не только ПДК по фенолам, но и максимальную утилизацию последних. Примерное их содержание в общих стоках цехов коксохимического производства составляет 0,2-0,4 г/л.

Для извлечения фенолов из сточных вод практикуют в основном два метода. Первый предусматривает взаимодействие надсмольной воды с циркулирующим в обесфеноливающем скруббере паром (десорбция фенолов) и экстрагирование фенолов щелочью. Второй использует экстрагирование фенолов растворителями (бензол и его гомологи, простые эфиры, высшие спирты и др.). Однако эти методы не обеспечивают очистку сточных вод от фенолов до ПДК. Последнее достигается применением микробиологических методов очистки. Они основаны на предварительном селекционировании специфических культур микроорганизмов для обезвреживания сточных вод в непрерывном процессе очистки. Эти микроорганизмы неограниченно долго сохраняют искусственно выработанную у них способность к активному разрушению фенола.

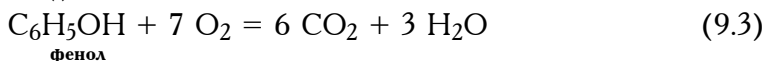
Первые биохимические установки были введены в эксплуатацию в начале 40-х гг. 20 в. и затем получили широкое распространение на

металлургических и коксохимических предприятиях. Удаление фенолов на них достигает 99,5-99,9%. В дальнейшем селекцией бактериальных деструкторов получены микроорганизмы, способные к очистке сточных вод и от других токсичных веществ (спиртов, жирных кислот, неорганических соединений и др.).

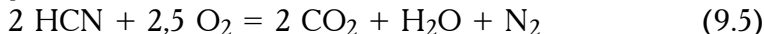
Эффективный способ утилизации фенольных вод разработан и используется в черной металлургии России. Его суть заключается в подаче струй водо-угольной суспензии, состоящей из смеси угольных шламов и фенольных вод коксохимического производства, в отходящие технологические газы с температурой 700-1650°C сталеплавильного производства. Одновременно в газовый поток подают кислород при его расходе 5-40 м³/т фенольной воды (Способ... 1688587).

Промышленная установка производительностью 15 т/ч фенольных сточных вод с 1995 г. работает в сталеплавильном цехе Череповецкого металлургического комбината.

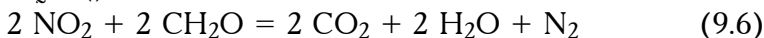
При наличии кислорода в отходящих газах протекают реакции окисления ряда токсичных примесей с получением безвредных нейтральных соединений:



формальдегид



цианид



Подаваемая на сжигание сточная вода содержит, мг/л: 117 — фенолы, 10 — формальдегиды, около 7 — аммонийный азот. Однако в отходящих газах концентрации загрязнителей незначительны и составляют, мг/м³: 0,045 — фенолы, 0,5 — формальдегиды, 0,0036 — цианиды и роданиды. Концентрации NO_x в выбросах снижаются в 1,5-2,0 раза. При расходе кислорода 10 м³/т сточных вод степень их очистки от фенола достигает 99,9%.

Достоинствами способа обезвреживания фенольных сточных вод в сталеплавильном производстве являются использование тепла отходящих газов на испарение и разложение вредных веществ, отсутствие специального сжигательного оборудования для реализации метода. Срок окупаемости технологии — 2 месяца.

Из других высокотемпературных способов уничтожения опасных загрязнителей следует отметить разрушение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в доменной печи. На их долю приходится более 70% всех канцерогенных выбросов металлургии, в том числе бенз(а)пирена, наиболее активного канцерогена воздушного бассейна,

и бензола, самого крупнотоннажного из ПАУ (кн.2, разд. 2.6.3). В соответствии со способом по патенту 2196832 РФ, отходы, содержащие ПАУ, вводят в жидком виде в высокоскоростной (200-350 м/с) поток дополнительного топлива, вдуваемого в фурму доменной печи. Расход дополнительного топлива равен 0,05-0,1 кг условного (на 1 м³), расход отходов не должен превышать 0,03 л на 1 м³ дутья.

9.6. Хлорорганические отходы

Отрасль хлорорганического синтеза потребляет до 75% промышленного хлора, мировое производство которого в 2005 г. составило 47 млн т (Савельев). К ней относятся, частично или полностью, масштабные производства растворителей, синтетических волокон, лаков, химико-фармацевтической продукции, препаратов бытовой химии, пестицидов и т.д. Эти производства сопровождаются образованием хлорорганических отходов (ХОО). Их составляют:

отслужившие свой срок изделия из хлорированных полимеров — поливинилхлорида, хлоропренового каучука, хлорированных полиэфиров, полистиролов, полиамидов;

отработанные смеси жиров и масел с хлорорганическими растворителями — трихлорэтиленом, метилхлороформом, четыреххлористым углеродом, — образующиеся при обезжиривании и расконсервации оборудования и материалов в машиностроении, радиоэлектронике и т.п.;

исчерпавшие ресурс диэлектрики, в основном хлорированные фенолы и трихлорбензолы из электрических трансформаторов и конденсаторов;

пришедшие в негодность пестициды;

неутилизируемые легкие фракции, кубовые остатки и смолы предприятий хлорорганического синтеза;

сточные воды и абгазы, образующиеся при производстве и применении хлорорганических продуктов.

Из данного списка ХОО следует, что они представлены не только веществами простого органического синтеза, но и полимерными (высокомолекулярными). Однако технологии и проблемы обезвреживания и утилизации тех и других практически одинаковы, что делает целесообразным их совместное рассмотрение в одном, данном, разделе.

Проблемы, возникающие при обращении с ХОО, обусловлены их устойчивостью и токсичностью, острым дефицитом коррозионноустойчивых материалов и оборудования для создания установок. Устойчивость ХОО в окружающей среде приводит к их рассеиванию на большие расстояния в водных потоках или на аэрозольных частицах, накоплению в почве, воде, живых организмах и других объектах. Биоаккумуля-

ляция по звеньям пищевой цепи приводит к росту содержания хлорорганических соединений (ХОС) в живых организмах в 10^2 - 10^4 раз по сравнению с их концентрацией в воде. Особую опасность среди ХОС представляют содержащиеся в них в виде примесей диоксины, не имеющие себе равных среди других загрязнителей по ничтожной малости ПДК — вплоть до $0,1$ нг/м³.

Экологическая опасность ХОО обуславливается также токсичностью веществ, получающихся при их разложении или переработке. В частности, при нагреве и пиролизе как полимеры, так и неполимерные хлорорганические вещества образуют токсичные продукты, в том числе весьма опасные хлор, фосген и вторичные диоксины.

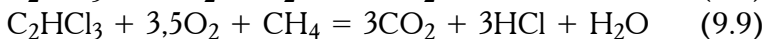
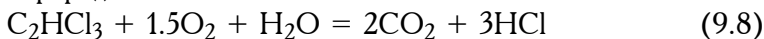
Для утилизации и детоксикации ХОО используют разные методы, среди которых ведущими являются термические: сжигание, пиролиз, плазменнохимический, электрокрекинг, в расплаве солей, металлов и др.

Сжигание наиболее эффективно при 1100 - 1200°C , коэффициенте избытка воздуха $1,05$ - $1,10$ и времени пребывания сгорающего материала в реакционной зоне не менее $0,4$ с. При этом неприемлемо сжигание ХОО на открытом воздухе, так как оно сопровождается выделением газов, содержащих хлористый водород и хлор. Так, например, горение трихлорэтилена протекает по реакции:



Обогащение дутья кислородом и сжигание при 1200°C (процесс $S_{\text{упсот}}$), более чем на 35% снижают в продуктах горения концентрации оксида углерода и полихлорированных диоксинов и фуранов (Gohlke...).

Образование хлора подавляется введением в зону горения водяных паров или природного газа:



Процесс по реакции (9.8) осуществляется при сжигании дополнительного топлива. При этом 10% -й против стехиометрического избыток водяных паров обеспечивает практически полный переход хлора в HCl при температуре 1000°C и более.

Хлористый водород отходящих газов адсорбируют водой. Образующуюся соляную кислоту нейтрализуют щелочью или выпускают как товарную продукцию, если концентрация HCl в ней достигает 22 - 26% . Получение имеющей сбыт кислоты и значительная теплота сгорания ХОО (до 16 - 25 тыс. КДж/кг) во многих случаях делают рентабельной работу установок по сжиганию. Их оптимальными конструкциями являются камерные (факельные и циклонные). Одна из них используется во Франции (технология VRC) для обезвреживания и утилизации

отходов мономера винилхлорида, трихлорэтилена, перхлорэтилена, четыреххлористого углерода, полихлорированных бифенилов.

Сжигание материалов по технологии VRC производится в вертикальной цилиндрической циклонной печи. Отходы, содержащие до 74% хлора, могут быть утилизированы без дополнительного топлива даже при подаче водяного пара. Дымовые газы сначала охлаждаются в закалочной камере, а затем поступают на абсорбцию хлористого водорода водой, санитарную очистку щелочью от хлора и остатков хлористого водорода (рис. 9.8).

Закалка, или быстрое охлаждение отходящих газов, необходима для предотвращения реакций, обратных (9.8) и (9.9). Для поглощения хлористого водорода обычно требуется от одного до трех изотермических абсорберов — в зависимости от химического состава отходов, температуры охлаждающей воды и планируемой концентрации утилизованной соляной кислоты, для коммерческих целей — обычно 33%. Если предполагается получать безводный HCl (концентрация менее 100 млн⁻¹), то производится азеотропная дистилляция под давлением (8 бар) в специальной колонне.

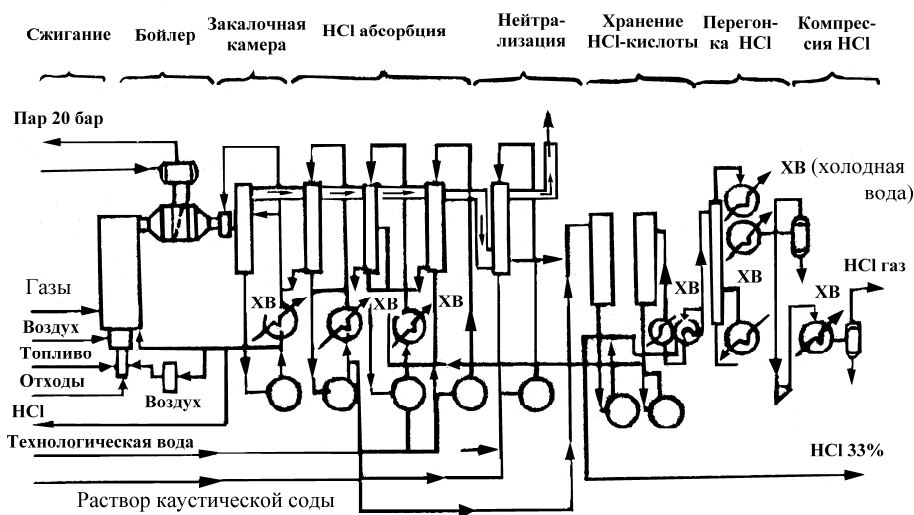


Рис. 9.8. Технология VRC сжигания ХОО

Концентрации некоторых веществ в выбрасываемых газах, ppm: 30 HCl; 1,5 Cl₂; 0,5 СОСl₂; 20-60 N₂; 0-2 несгораемых частиц; 13 ПХБ; менее 1 для полихлордибензодиоксинов и полихлордibenзофуранов. Полнота сгорания составляла 99,9999%. Технология, кроме Франции, используется также в США, Испании, Марокко и других странах (*Муниципальные...*).

Наряду с камерными печами в технологии огневого обезвреживания ХОО применяются другие конструкции, в том числе вращающиеся, вибрационные, пульсирующие. Реализована также технология утилизация жидких ПХБ (совтом и совол) их вдуванием через фурмы в доменную печь (Дорошев).

При достаточно широком распространении технологий огневого обезвреживания различных видов ХОО (газообразных, жидких, пасто- и смолообразных, твердых, содержащих любые количества хлора и других элементов) они имеют и недостатки: тяжелые условия работы основного оборудования — печей, котлов-утилизаторов, систем охлаждения газов; трудность получения концентрированной и чистой по органическим примесям соляной кислоты. Неквалифицированное сжигание ХОО приводит к образованию и выбросу в окружающую среду таких токсичных соединений, как хлор, фосген и диоксины.

Пиролиз ХОО проводится при более низких температурах, чем сжигание. Он же позволяет получать безводный хлористый водород и ряд ценных низкомолекулярных хлорированных продуктов (четырёххлористый углерод, перхлорэтилен, циклопентадиен и др.) с достаточно высоким выходом. При этом стоимость продуктов пиролиза, например перхлорэтилена С₂Сl₄ с попутно получаемым хлористым водородом составляет 500% от цены товарного хлора в железнодорожных цистернах. Это обеспечивает рентабельность производства, что следует из опыта эксплуатации промышленной установки мощностью 10 тыс. т/год в ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак).

Основу *плазменнохимического* способа составляют пиролиз или окисление ХОО в струе плазмообразующих газов — водорода, инертных или воздуха. Этот способ иногда рассматривают как наиболее безопасный и эффективный для обезвреживания. В частности, исследования обезвреживания смеси ПХБ и четыреххлористого углерода в плазмотроне выявили эффективность процесса, равную 99,9999%. Для достижения таких показателей в зоне атомизации с помощью плазменной дуги создается температура порядка 25000°С. Газообразные продукты, включающие Н₂, Сl₂, СО, СН₄, HCl и отчасти углерод, покидают реактор при 900°С и подвергаются газоочистке. ХОС в выбросах отсутствуют. Вместе с тем следует отметить дороговизну, большую энергоёмкость, многостадийность процесса, неустойчивую работу плазмотро-

нов и плазмохимических реакторов. Полагают, что плазменнохимический способ перспективен для крупнотоннажных хлорорганических производств, имеющих отходы с постоянным химическим составом.

Электрокрекинг предусматривает разложение органических веществ в реакторе, источником обогрева которого является электрическая дуга. В его условиях исходные продукты образуют крекинг-газ, содержащий до 30% ацетилена C_2H_2 , 8-10% этилена C_2H_4 и других углеводородов, хлористого водорода.

Один из современных типов реактора (фирма «G.M.Huber Corp.») представляет собой вертикальную камеру из пористого графита, вокруг которой установлены стержневые электронагреватели, а вся конструкция термоизолирована. Тепло раскаленных угольных электродов передается на обрабатываемые отходы через пористую стенку реактора. Для предотвращения адгезии стенки с отходами через нее непрерывно подается инертный газ (азот). Температура в зоне термообработки поддерживается на уровне 2200-2500°C при ее продолжительности, исчисляемой миллисекундами. Жидкие отходы крекинга направляются далее в две последовательно размещенные камеры дожигания с температурами соответственно 1370 и 540°C. Затем твердые остатки поступают в контейнеры. Газовая фаза из реактора подается на очистку в циклоне и адсорбере с активированным углем. Эффективность обезвреживания по ПХБ составляет 99,9999%, по диоксидам — 99,999%.

Созданы как стационарные (производительность 20-50 тыс. т/год по ПХБ), так и передвижные варианты установок. Основным недостатком электрокрекинга, как и плазменнохимического метода, является высокий расход электроэнергии (*Муниципальные...*).

Термообработка ХОО в расплаве солей (карбонаты натрия, калия) или *металлов* (алюминий, натрий) с одновременной продувкой воздухом отличается высокой скоростью теплопередачи от расплава к отходам. Углеводороды при этом окисляются до углекислого газа и воды, а хлор и другие загрязнения поглощаются расплавом и в виде различных твердых соединений удаляются с их поверхности. Процесс проходит при сравнительно низких (800-1000°C) температурах без выбросов в атмосферу оксидов азота. На этом принципе работают установки обезвреживания жидких и твердых ХОО с низким содержанием воды и золы. Эффективность разрушения, проверенная на образцах отравляющих веществ, гербицидов и диоксинов, составляет 99,96 и 99,98%.

В последние годы в передовых странах значительное количество разнообразных отходов, в том числе высокотоксичных, перерабатывается во вращающихся печах при обжиге цементного клинкера. Применительно к обезвреживанию ХОО необходимые испытания в России выполнены на опытно-промышленной установке производительностью

100 кг/ч Подольского цементного завода. Установлено, что при переработке химических отравляющих веществ концентрация полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов по эквиваленту 2,3,7,8 ТХДД снизилась с 3708 мг/м³ в исходном шламе до 0,064 нг/кг в клинкере и до 0,105 нг/м³ в отходящих газах. При начальном содержании хлора в шламе 0,48% ни этого элемента, ни HCl в газах не обнаружили. Качество цемента при использовании шлама в сырьевой смеси не изменилось (Бернадинер...).

Наряду с традиционными термическими применяют другие методы детоксикации и утилизации ХОС.

Так, для снижения их содержания в питьевой воде подходят сорбция, аэрация, ультразвуковая обработка, магнитные поля. Эффективность этих технологий достаточна. Например, сорбцией на активном угле удаляется более 90% ХОС. Однако данные способы требуют значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В частности, для аэрирования 1 м³ воды необходимо 9 м³ воздуха (Снижение...).

Стадию пилотных испытаний прошла установка SOLAR DETOX производительностью 3 м³/сут по очистке жидкостей от хлорированных углеводородов. Она включает параболоконцентрический коллектор и катализатор (TiO₂) для концентрирования УФ-части солнечного излучения в качестве источника энергии для разрушения ХОС (Solare...).

Дополняют рассмотренный перечень технологий находящиеся в стадии разработки биохимический, радиолизный, комбинированные и другие методы детоксикации и утилизации ХОО.

Отдельного внимания требует проблема ликвидации содержащего ХОС химического оружия, с желательной утилизацией отдельных его компонентов.

Запрещение химического оружия предусматривают международные документы:

Конвенция «О законах и обычаях сухопутной войны» (19.07.1899 г.);

Протокол о запрещении применять на войне удушливые, ядовитые или подобные им яды (Женева 17.06.1925 г.). Подписан 34 государствами;

Конвенция «О запрещении разработки, производства и применения химического оружия» (Париж, 1993). Подписана более чем 160 государствами, включая Россию (Линченко).

Практически все запасы химического оружия после Второй мировой войны принадлежали СССР (40 тыс. т) и США (30 тыс. т). В соответствии с Парижской конвенцией, уничтожение советского химического оружия проводится Россией, правопреемницей СССР, при финансовой поддержке экономически развитых стран, в первую очередь США.

В настоящее время известно не менее 12 методов уничтожения химического оружия. Наряду с уже рассмотренными химическими (термическими) и физико-химическими они включают лазерный нагрев, криогенные технологии, биологическую детоксикацию и др. (Пушкин).

В качестве примера технологии утилизации химических отравляющих веществ отметим метод *аммонолиза*, разработанный Нижегородским университетом и реализуемый в рамках целевой федеральной программы «Уничтожение химического оружия в России». Ликвидация ХОС, в том числе люизита (отравляющее вещество кожно-нарывного и ядовитого действия), предусматривает восстановление их аммиаком при умеренных температурах с образованием хлористого аммония, легких углеводородов и мышьяка.

Достоинства технологии: экологическая безопасность — отсутствие вредных выбросов в атмосферу, жидких отходов и сточных вод, диоксинов и условий для их образования; применение дешевого, доступного и малотоксичного реагента; возможность переработки широкого спектра ХОС, например растворителей, пестицидов, ядохимикатов, пластмасс; получение товарного продукта (NH_4Cl).

Технология пригодна для утилизации ряда других веществ, например ртутьсодержащего ядохимиката гразан.

Для реализации метода аммонолиза предложены установки различного назначения: мобильные для уничтожения галогенсодержащих отходов в местах хранения и стационарные для ликвидации люизитов (Зорин...).

Конкурирующая с аммонолизом технология — *щелочной гидролиз* люизита и последующий гидролиз реакционных масс. Конечный продукт обоих способов — металлический мышьяк, который предполагается использовать при получении особо чистого металла для электронной технологии. И то и другое предложение выбраны основными для уничтожения крупнейшего в мире арсенала мышьяксодержащего отравляющего вещества в г. Камбарка (Удмуртия), где его количество оценивается в 6400 т (Petrov...).

Промышленные отходы высокомолекулярных соединений

В народном хозяйстве развитых стран высокомолекулярные органические соединения (полимеры) играют существенную роль. Отличительная особенность этих материалов заключается в том, что их молекулы составлены из большого количества повторяющихся звеньев, число которых варьирует от двух до нескольких тысяч. Оно определяет длину цепи высокомолекулярных соединений и называется степенью полимеризации n . Образование макромолекул с массой, достигающей миллионов единиц, резко изменяет свойства исходных мономеров.

Полимеры, как правило, трудно растворимы, причем растворимость снижается с увеличением молекулярной массы; нелетучи; у них отсутствует ясно выраженная температура плавления, так как при нагревании их размягчение и плавление происходят постепенно, а многие высокомолекулярные соединения разлагаются без плавления.

Промышленность полимеров в сравнении с производством многих других видов продукции во всем мире развивается ускоренными темпами. К числу наиболее распространенных из них и соответствующим отходам относятся лакокрасочные материалы, пластмассы, резина, продукты переработки, в том числе химической, древесины и некоторые другие вещества, рассматриваемые далее.

10.1. Лакокрасочные материалы

Основу этих материалов составляют *лаки* — растворы смол или синтетических веществ в органических растворителях, применяемые для получения блестящих прозрачных (декоративных или защитных) покрытий, приготовления эмалевых красок, грунтовок.

Наиболее распространенным способом нанесения покрытий остается ручной, реализуемый в окрасочных камерах. Обезжиренные изделия, подвешенные к конвейеру, медленно движутся через одну или несколько камер, где на их поверхность напыляют краску или эмаль. При этом из камер непрерывно отсасывается воздух, содержащий пары растворителей. Во избежание уноса частиц краски предусматриваются гидрофильтры, или завесы из струй воды, орошающие стенки камер и предохраняющие их от зарастания краской. От 20 до 50%

последней вместе с водой стекает в ванну камеры, откуда периодически вручную собирается в контейнер.

Распылительные технологии нанесения покрытий неэкономичны, так как полезно используется только 25% лакокрасочных материалов. До 75% их теряется при разведении растворителем до необходимой консистенции и при окраске кромок (в виде аэрозольного уноса). Для улавливания последнего применяются как мокрая (водяная завеса), так и сухая (фильтрование) технологии. Тем не менее только в ФРГ ежегодно теряется до 250 тыс. т лакокрасочных материалов, или около 1 млрд дол. (Werwertungswege...).

Наиболее перспективным направлением утилизации отходов этих материалов является их *регенерация*. Отходы в контейнерах доставляют к участку переработки и, при необходимости хранения, заливают водой. Они, как правило, находятся в пастообразном или даже твердом состоянии и нуждаются в растворении или разбавлении. Поэтому их, в соответствии с технологической схемой (рис. 10.1), совместно с растворителем загружают в смеситель, где перемешивают в течение 4-5 ч. Затвердевшая краска набухает и частично растворяется. Полученная смесь пропускается через сетчатый фильтр с размером ячеек 10×10 мм и, очищенная от крупных включений, поступает в диссольвер (высокоскоростной смеситель), где в течение 2-3 ч происходит ее диспергирование. Образовавшуюся суспензию фильтруют через сетку с

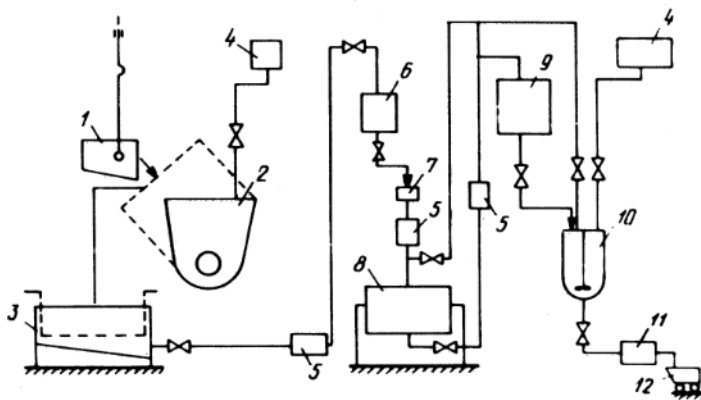


Рис. 10.1. Схема технологического процесса переработки отходов лакокрасочных материалов:

- 1 — контейнер; 2 — смеситель; 3 — фильтр грубой очистки;
4 — дозатор; 5 — насосы; 6 — диссольвер; 7 — сетчатый фильтр;
8 — шаровая мельница; 9 — бисерная мельница; 10 — мешалка
лопастная; 11 — фильтр тонкой очистки; 12 — емкость

отверстиями 1 мм². Из диссольвера масса перекачивается в шаровую мельницу, где в течение 4-8 ч проходит дальнейшее диспергирование краски. Если после этого ее частицы имеют необходимую дисперсность (не более 90 мкм), то краска из мельницы поступает в лопастной смеситель, где разбавляется до нужной вязкости растворителем и затем сливается в приемную емкость для последующей расфасовки и упаковки. Если частицы смеси, вышедшей из шаровой мельницы, имеют размер выше допустимого, диспергирование продолжается в бисерной мельнице, где происходит перетирание суспензии в течение 3-4 ч до получения заданной крупности. Затем производится разбавление, розлив и упаковка краски.

Регенерированные лакокрасочные материалы используются для окраски менее ответственных с точки зрения внешнего вида деталей, а также для нанесения промежуточных слоев многослойной краски. Регенерированные грунтовка и шпатлевка применяются по своему прямому назначению.

Не подлежат регенерации краски с примесью масел (получающийся продукт не обладает необходимыми для красок свойствами), равно как и смесь красок различных марок и химического состава. Такие отходы подлежат сжиганию или захоронению.

Сжигание необходимо производить в установках с обезвреживанием дымовых газов и не допустимо на открытом воздухе. Наиболее подходящими являются мобильные установки «Вихрь» небольшой мощности (рис. 9.1). При достаточном количестве отходов возможна утилизация тепла отходящих газов, сбор на фильтрах содержащихся в красках оксидов металлов и других ценных продуктов.

Более эффективной представляется технология *пиролиза* лакокрасочных отходов. По этой технологии шлам, содержащий краску, например автомобильную, сушат при температуре не более 200°C с целью удаления воды и органических растворителей. Сухой шлам подвергают пиролизу в инертной (N₂, Ar) атмосфере при 600°C с образованием газообразных и жидких продуктов, а также сухого остатка. Газообразные и жидкие продукты улавливают и получают из них угольные материалы. Сухой остаток спекают при 900-1300°C в атмосфере N₂, Ar, NH₃ до образования неорганического композиционного материала, содержащего нитрат бария и соединения титана, например его диоксида и карбида (металлы входят в состав красок) (Narula...).

В Германии освоено использование шламовых отходов лака с получением нового сырья и энергоносителя. Отходы превращаются с помощью паро-жидкостной сушки в гранулы с теплотой сгорания на уровне каменного угля. Схема утилизации с переработкой гранул в

газогенераторе и выдачей синтез-газа позволяет получить из 2 т шлама 1 т гранул и изготовить из них 400 л высокочистого метанола. Производительность установки по шламам 1 т/ч. Их поставляет автомобильный концерн Daimler Chrysler (Henartige...).

10.2. Пластмассы

10.2.1. Общая характеристика

Пластмассы — это твердые природные или синтетические высокомолекулярные соединения или их смеси с различными наполнителями, способные при повышенных температуре и давлении размягчаться и формироваться, а после затвердевания устойчиво сохранять приданную им форму.

В настоящее время практически нет ни одной отрасли народного хозяйства, не использующей пластмасс. Степень их применения может служить одним из критериев уровня научно-технического прогресса. Подотрасль пластмасс в химической промышленности является одной из наиболее быстрорастущих. Они характеризуются рядом привлекательных свойств и часто заменяют традиционные материалы (металл, стекло, дерево, бумагу, картон, кожу).

Мировое потребление пластмасс в 2002 г. оценивалось в 150 млн т, из которых на долю США и Западной Европы приходилось по 30%, 20% — на Азию. Более 80% выпуска составляют термопласты, остальная их масса — термореактивные смолы. Следует отметить, что объем производства пластмасс и тесно связанных с ними искусственных волокон в нашей стране в 10-50 раз меньше, чем в развитых странах.

Ежегодно около 30% потребляемых пластмасс переходит в отходы, составляющие в развитых странах 10 кг на одного жителя. Доля этих материалов на бытовых свалках достигает 7%. Около 85% полимерных отходов образуются полиэтиленом, пропиленом, поливинилхлоридом и полистиролом. Источники их поступления, %: свыше 65 — домашнее хозяйство, более 15 — торговля и промышленность, по 3-5 — сельское хозяйство, транспорт, строительство, электротехника и электроника.

Основные направления использования отходов пластмасс: а) переработка в изделия; б) термические методы; в) использование в других технологических процессах в качестве готового материала или одного из компонентов. Общая степень их переработки в Западной Европе в 1993 г. составляла немногим более 20%. Около 75% утилизации приходилось на термические методы (энергетический рецикл) и 25% — на рецикл вещественный.

10.2.2. Переработка в изделия

Переработка пластмассовых отходов — наиболее оптимальный метод их использования. Она включает сортировку материалов по внешнему виду, выделение пластмассовых компонентов, измельчение полимерной части, отмывку ее от органических и неорганических загрязнений и сушку, смешивание при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и товарным продуктом, грануляцию. Последняя по применяемому оборудованию мало отличается от используемого для переработки товарного продукта.

Полная реализация описанной схемы является дорогостоящим и трудоемким процессом, поэтому внедрение ее ограничено. Тем не менее установки, работающие по данной схеме, известны за рубежом, особенно при утилизации отходов полиэтилена — наиболее крупнотоннажного в производстве пластмасс: только отходы полиэтилена низкого давления в 1995 г. достигли 2 млн т.

В частности, на установке в г. Фунабаси ((Япония) мощностью 1000 т/год отходы (полиэтиленовая пленка), содержащие до 10% каучука, металла, стекла и пр., конвейером 1 подают в дробилку 2. После измельчения их промывают и пневматическим транспортером направляют в воздушный классификатор 3, где отделяется около 3% тяжелых фракций. Далее отходы дополнительно измельчают в дробилке второй ступени и пропускают через магнитный сепаратор 4 для удаления оставшихся металлов. Затем их еще раз промывают водой и детергентами и сушат в центробежной сушилке 7. Высушенные отходы перемалывают в турбинной мельнице и подают в экструдер 9, где с помощью таблетизирующего устройства 10 материал превращается в таблетки (рис. 10.2).

На установках такого типа утилизируют, в основном, отходы потребления. Переработка на них промышленных отходов нередко упрощается и часто сводится к их дроблению и центробежной сушке.

Близка к технологической схеме установки в Фунабаси отечественная линия ЛПВ-200, выпускаемая заводом «Кузполимермаш» и предназначенная для комплексной подготовки к переработке кусковых и пленочных отходов полиэтилена. Производительность линии составляет 2000 т/год (Бобович...).

Обычное содержание отходов полиэтилена в смеси с товарным продуктом не должно превышать 20%, так как в противном случае резко ухудшается глянец изделий, получаемых при переработке гранулята, появляется шероховатость поверхности.

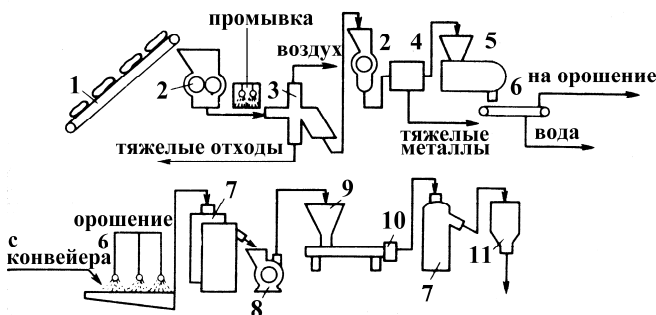


Рис. 10.2. Схема регенерации пластмассовых отходов:

- 1 — конвейер; 2 — дробилка; 3 — воздушный классификатор; 4 — магнитный сепаратор; 5 — промыватель; 6 — конвейер; 7 — центробежные сушилки; 8 — мельница; 9 — экструдер; 10 — таблетующее устройство; 11 — бункер для таблеток

Вместе с тем большой опыт, достигнутый некоторыми зарубежными фирмами, позволяет утилизировать индивидуальные полимерные отходы без смешения с товарным продуктом.

Стабильность качества материалов из отходов позволяет также систематически использовать их для получения определенных пластмассовых изделий. Так, из отходов полиэтилена высокого давления изготовляют мешки для мусора, трубы для защиты кабеля, хозяйственные ведра, прокладки и угольники, уплотнительные профили, пленки, применяемые в сельском хозяйстве и строительстве. Отходы литьевого полиэтилена низкого давления перерабатывают в элементы строительных опалубочных конструкций, прокладки, ведра, каркасы светильников.

Тем не менее и при хорошо отлаженной технологии производства изделий из вторичных полиэтиленовых пластмасс наблюдается изменение их свойств. Об этом свидетельствуют, например, характеристики исходной пленки сельскохозяйственного назначения из полиэтилена низкой плотности, вторичной полиэтиленовой пленки из него, а также свойства вторичной пленки после ее трехмесячной эксплуатации в районе с субтропическим климатом (табл. 10.1).

Для улучшения свойств вторичного полиэтилена в композицию на его основе вводят минеральные и органические наполнители, ПАВ и другие добавки. В качестве наполнителя могут быть использованы дисперсные отходы любой природы, например древесная мука, резиновая крошка или измельченные реактопласты. Так, Тушинский машиностроительный завод производит из отходов полиэтилена и резиновой крошки массивные блоки для переездов трамвайных путей. Основная

масса изделия изготавливается прессованием смеси крупной крошки и отходов пластика, а покровный слой небольшой толщины — из износостойкой протекторной резины. Такие блоки повышают долговечность переездов и уменьшают шум.

Таблица 10.1

Изменение свойств полиэтилена низкой плотности при повторной переработке и старении

Показатели	Полиэтилен		
	Исходный	Вторичный	Вторичный после эксплуатации
Содержание низкомолекулярной фракции, %	0,1	6,2	6,2
Содержание геля, %	0,0	20,0	20,0
Прочность при растяжении, МПа	15,5	10,0	11,4
Относительное удлинение, %	490	125	17
Стойкость к растрескиванию, ч	8,0	1,0	—
Светостойкость, сут	90	50	—

Из смеси пластиковых отходов с песком, известью или боем стекла при последующем ее нагревании и грануляции полученной массы можно произвести материалы, по свойствам превосходящие исходные отходы (*Влияние...*).

Из других, помимо полиэтиленовых, к числу важнейших относятся отходы поливинилхлорида, полистирола, пропилена, полиэтиленфталата (ПЭТФ). Отметим некоторые особенности их использования.

В применении отходов ПВХ можно выделить три основных направления:

переработка в линолеум, искусственные кожи и пленочные материалы;

химическое восстановление с регенерированием, как правило, пластификаторов и поливинилхлоридного порошка;

использование в различных полимерных композициях;

Эти направления подробно рассматриваются в научно-технической литературе, например Б.Б.Бобовичем и В.В.Девяткиным.

Из отходов полистирола отмечают обычно следующие: технологические, амортизационные и бракованные изделия, отходы пенополистирола и смешанные.

Технологические отходы по физико-механическим свойствам не отличаются от первичного сырья. Они являются возвратными и исполь-

зуются по месту образования. Наиболее распространенным методом их переработки является литье под давлением.

Несмотря на деструктивные процессы, протекающие при многократной переработке технологических отходов полистирола литьем под давлением, его основные физико-механические свойства (ударная вязкость, прочность при растяжении, текучесть расплава) изменяются незначительно. Вместе с тем относительное удлинение полистирола после пятикратной переработки уменьшается почти вдвое.

Амортизированные и бракованные изделия из полистирола после измельчения можно повторно использовать, добавляя полученную крошку в первичное сырье или смешивая с гранулами полиэтилена.

Переработка отходов пенополистирола отличается определенной спецификой. Сначала их нагревают в течение 7 мин до 110°C , т.е. выше температуры стеклования (105°C), уменьшая объем вспененного полимера на 40%. Затем материал вакуумируют до 1,3 кПа, сокращая его объем еще на 30%. После этого отходы измельчают на роторных дробилках и применяют для производства слегка вспененных изделий, так как полностью ликвидировать ячеистую структуру полистирола после описанных операций не удается.

Многokратная переработка другого полимера (полипропилена) приводит обычно к увеличению текучести расплава, однако прочностные характеристики материала не претерпевают значительных изменений. Поэтому отходы изготовления деталей из полипропилена и сами детали после окончания срока эксплуатации могут быть повторно использованы в смеси с исходным материалом для получения новых изделий. Обычно пропиленовые отходы перерабатывают в текстильные шпули, детали сантехники, дверные ручки, ручки чемоданов, ящики для растений.

Количество отходов полиэтиленфталата (лавсана) в виде волокон, пленок, бутылок в 90-х гг. 20 в. значительно увеличилось. Только сбор бутылок из этого полимера к 1995 г. достиг в США порядка 560 тыс. т/год, а в Европе — до 1,5 млн т.

Основные способы переработки лавсана — механические и физико-химические. Механические предусматривают измельчение отходов с получением порошкообразных материалов и порошков для литья под давлением. Физико-механическая переработка может включать повторное плавление отходов с получением гранулята ПЭТФ, их пересаживание из растворов, химическое модифицирование и т.д. (Пилунов...; Ceschlossener...).

В 2002 г. утилизировалось до 34% тары из лавсана. В промышленных странах до 64% утилизируемого материала использовалось для производства синтетических волокон.

10.2.3. Термические методы

Термические методы находят применение в случаях, когда отходы не могут быть переработаны в изделия, различные композиции или утилизированы в других технологических процессах. В настоящее время основными термическими методами являются сжигание, газификация и пиролиз (разд. 1.4.2).

Пластмассовые отходы сжигают в печах различных конструкций (барбанных, многоподовых, кипящего слоя и др.), однако не используют стандартные колосниковые печи. Последнее обусловлено тем, что при нагревании, еще до сжигания, термопласты расплавляются. Это может привести к попаданию расплава в подколосниковое пространство и его затвердению, что затруднит эксплуатацию агрегата.

Одна из специальных конструкций печей с колосниковыми элементами, предназначенная для сжигания плавящихся отходов термопластов, представлена на рис. 10.3 (разработчик — ПО «Техэнергохимпром»). Твердые отходы в виде кусков попадают на решетку 2. Часть высокотемпературных продуктов полного сгорания, полученных при барботажном сжигании в ванне 5, направляют над слоем отходов, а другую часть — под слой. Вследствие незначительного содержания кислорода в этих продуктах отходы в слое не горят, а лишь плавятся. В виде капель и струй они попадают навстречу потоку высокотемпературных продуктов полного сгорания, подаваемых под решетку, перегреваются и поступают на барботажное сжигание в расплавленном слое отходов. Для этого в него из трубы 8 подают первичный воздух. Горение расплавленных отходов организуют и над их слоем в потоке вторичного воздуха. В результате образуются высокотемпературные продукты полного сгорания, которые, как уже отмечалось, разделяют на два потока и направляют — один над слоем твердых отходов, другой — под их слой. Соотношение потоков регулируется уровнем рас-

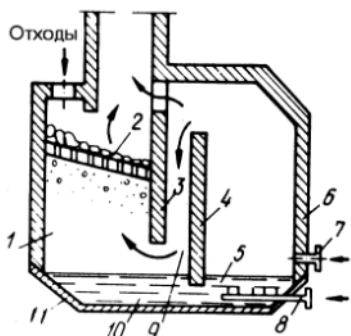


Рис 10.3. Схема специализированной печи для сжигания плавящихся отходов:

- 1 — камера плавления; 2 — решетка;
- 3 — стенка камеры плавления; 4 — стенка камеры сгорания; 5 — барботажная ванна; 6 — камера сгорания;
- 7 — подача вторичного воздуха; 8 — труба для подачи первичного воздуха;
- 9 — вертикальный канал; 10 — расплав; 11 — ванна расплава

плава. При увеличении количества расплавленных отходов он поднимается и площадь сечения для прохода продуктов полного сгорания под слой решетки 2 уменьшается. В результате сокращаются количество теплоты, передаваемой на плавление отходов, и количество расплава; Уровень его под слоем понижается и соответственно изменяется соотношение потоков высокотемпературных продуктов сгорания.

С целью улучшения условий горения пластмассовых отходов иногда их готовят к сжиганию. Так, в США и Канаде перед сжиганием проводят брикетирование отходов пластмасс совместно с текстильными и бумажными. Эти отходы с теплотой сгорания 14,3-17,8 МДж/кг сжигают на городских ТЭЦ вместе с углем (соотношение уголь: брикеты 7:1), не внося изменений в конструкции топок и технологический режим горения.

При газификации отходов пластмасс, как и при сжигании, применяются различные конструкции: вращающиеся печи, реакторы шахтного типа, устройства с кипящим слоем и др. Наряду с традиционными (синтез-газ) некоторые технологии предусматривают получение и других продуктов газификации. Так, по одной из современных схем, используемой в Японии, получают аммиак. Опытное предприятие, запущенное в 1994 г., перерабатывает 30 т/сут отходов и получает 19 т NH_3 . Газификацию реализуют в две стадии в кипящем слое, подавая в него кислород и пар. На первой из них при 600-800°C и давлении 5-20 бар получают газообразные продукты (CO , H_2 , CO_2 и HCl), а также смолы и углеродистый остаток. На второй стадии (1300-1400°C при прежнем давлении) газифицируют два последних продукта. Полученные газы охлаждают до 200°C и промывают водой до полного удаления хлористого водорода. В оставшейся смеси CO , CO_2 и H_2 допускаются следы сероводорода. Результатом скрубберной очистки является выделение хлорсодержащих компонентов в виде хлорида натрия. Присутствующий в отходах ПВХ не нуждается в удалении, так как быстрое охлаждение отводимых газов предупреждает возможное образование в них диоксинов. Состав отходящих газов соответствует сырью для производства аммиака (A new...; Plastic...).

В Западной Европе, Японии и США все большее распространение получает пиролиз пластмассовых отходов. В его низкотемпературном варианте (при 400-450°C) получают топливо, на 95% состоящее из жидких углеводородов и на 5% — из горючего газа. Применение таких технологий экономически выгодно. Установка производительностью порядка 10-15 тыс. т/год отходов окупается за 3 года.

Жидкая фаза низкотемпературного пиролиза обычно представлена классическими нефтепродуктами (бензин, лигроин, керосин, газойль,

тяжелые масла). Их выход достигает 65% массы исходного сырья. Остаток пиролиза представлен гудроном.

Пиролизу могут быть подвергнуты и хлорсодержащие материалы типа ПВХ, как на заводе фирмы BASF (Германия) производительностью 15 тыс. т/год смеси отходов пластмасс, введенном в эксплуатацию в 1994 г. В этом случае отходы вначале расплавляют и дегалонируют. Выделенный из поливинилхлорида HCl направляют на другой завод BASF, где его перерабатывают. На второй стадии пиролиза получают жидкие продукты (керосин, лигроин, олефины, ароматические соединения) — сырье для иных предприятий BASF.

Фирма «Nippon Steel» (Япония) с 2000 г. утилизирует в промышленных масштабах отходы пластика в шихте коксовых печей. Их после предварительной обработки измельчают до 100-200 мм, магнитной сепарацией выделяют из них металлические включения черных металлов, в виброгрохочением — неорганические вещества, затем измельчают отходы примерно до 20 мм и формируют в гранулы или брикеты. Гранулированный пластик в количестве 1-2% добавляют к угольной шихте, загружаемой в коксовую печь. В ней при переработке пластмассовых ТБО получают около 20% кокса, примерно по 40% каменноугольных смол и бензольных фракций (Переработка..., 2003).

10.2.4. Использование в других процессах

Отходы пластмасс могут быть применены в ряде других областей. К таким относится, например, очистка промышленных сточных вод, в частности моечных и ливневых. Сорбционная емкость используемых при этом материалов (полипропилен, поливинилхлорид, лавсан и др.) составляет обычно 12-20 г/г. Серийно выпускается установка «Кристалл», в которой применяются отходы нетканых синтетических материалов. Качество очистки воды позволяет осуществить ее замкнутый оборот. Некоторые отходы, например сипрона и вазопрона, используют также для доочистки воды в сооружениях отстаивающего типа, а полиуретан пригоден для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Следует отметить утилизацию пластмассовых отходов в строительстве. Так, фирма «Reclamat» (Англия) реализовала в промышленном масштабе выпуск из них строительного материала «Tufboard». По разработанной технологии полимерные отходы сортируют на кусковую часть и пленку. Куски превращают в многоцветные гранулы, пленку измельчают, продувают через сопло и смешивают с угольной пылью. Эта смесь с твердыми гранулами образует трехслойный материал. При последующей термообработке слои сплавляются, образуя прочные во-

достойные строительные плиты. Они легко очищаются, не требуют ухода, обрабатываются обычным инструментом (Цыганков...).

Предложена сырьевая смесь для изготовления строительных блоков, в которой в качестве заполнителя используются гранулы, полученные переработкой пластиковых бутылок или другой полиэтиленовой тары. Состав смеси, % по массе: 12-14 цемента, 37-41 песка, 30-34 гранул, 13-14 воды (Курило).

Фирма «A.Lexis Homes» (США) построила экспериментальный дом из монолитного бетона в пенополистирольной несъемной опалубке, содержащей до 20% повторно утилизируемого материала и служащей теплоизоляцией (Concepts...).

Иногда часть полимерных отходов применяют как вяжущее для остаточной их массы. В последнюю ее вводят расплавленной и до начала прессования отходов. Образующееся камневидное изделие можно использовать как теплоизоляционный или несущий конструкционный материал (Rössler...).

Некондиционные пластмассовые материалы утилизируют также в композициях с традиционными строительными материалами при производстве звукоизоляционных плит и панелей, герметиков, бетонов.

На металлургическом заводе в г. Бремен (Германия) в 1995 г. внедрена технология переработки пластмасс в доменных печах. В гранулированном виде при крупности менее 5 мм их вдувают через фурмы взамен 30% мазута, т.е. порядка 30 кг/т чугуна. Пластмассы сгорают с образованием монооксида углерода и водорода, при этом максимальная концентрация диоксинов в отходящих газах достигает не более 0,001 нг/м³, что значительно ниже ПДК. Концентрации SO₂, NO₂, пыли также меньше допускаемых в выбросах. Использование пластмасс на двух доменных печах составляет около 70 тыс. т/год.

Для переработки смешанных отходов, содержащих пластмассу, за рубежом построены первые предприятия по их сортировке с применением полностью автоматизированных процессов. По одной из схем черные металлы выделяются из смеси в магнитном поле, пластмассовая пленка и бумага удаляются при воздушной сепарации, кусковые полиэтиленовые отходы отыскивают спектрометрами, работающими в диапазоне, близком к инфракрасному излучению, и тоже выделяют. Оставшаяся часть отходов смешивается с удаленной ранее пластиковой пленкой и бумагой и обрабатывается водой с получением пульпы, которую центрифугой разделяют на фракции полиэтилена, полистирола и смешанных полиолефинов. При наличии алюминия он извлекается в электрическом сепараторе (А «по-»...).

Бутылки, банки, горловины, крышки, канистры из ПЭТФ, пластиковые ящики для бутылок используют в мини-электростанциях,

портативных источниках тока, металло-воздушных элементах для питания холодильников, теле-радиооборудования и освещения (Федоров).

10.2.5. Захоронение и разложение не утилизируемых пластмасс

Не утилизируемые отходы пластмасс подлежат захоронению. Однако наряду с этим связанными обычными проблемами (отсутствие свободных площадей, загрязнение окружающей среды и т.п.) в данном случае появляется еще одна серьезная. Она обусловлена весьма медленным разложением пластмасс в естественных условиях.

Для сокращения продолжительности разложения отходов пластмасс в последние годы разрабатываются и выпускаются специальные типы полимеров с регулируемыми сроками службы. Как правило, это *фото-* и *биоразрушаемые* материалы, которые под действием света, тепла, воздуха и микроорганизмов разлагаются до низкомолекулярных продуктов и ассимилируются в почве. Их отличительной особенностью является способность сохранять потребительские свойства в течение всего периода эксплуатации и лишь затем претерпевать физико-химические и биохимические превращения, приводящие к деструкции и разрушению.

Фоторазлагаемые полимеры под действием солнечного излучения подвергаются фотолизу и фотоокислению. За первоначальную деструкцию ответственна ультрафиолетовая радиация с длиной волны 290-320 нм. При этом фотолиз протекает в отсутствие кислорода, а фотоокисление включает взаимодействие кислорода с полимерными материалами, образуемыми во время фотолиза.

Фоторазложение инициируется введением в цепь fotocувствительных звеньев, например СО-групп, или смешением полимеров с fotocувствительными веществами или инициаторами, в частности ароматическими кетонами или комплексами металлов. Окисленные полимеры хорошо биоразлагаются в присутствии микроорганизмов.

К фоторазлагаемым полимерам, которые находят достаточно широкое применение, относятся сополимер (СПЛ) этилена с оксидом углерода, винилкетонные СПЛ, получаемые полимеризацией этилена или стирола с винилкетоном. Обычно в СПЛ 1-2% СО-звеньев и 2-5% винилкетонных.

Биоразложение — это окислительный или гидролитический процесс, протекающий в некоторых естественных и синтетических полимерах.

К естественным биоразлагаемым полимерам относятся крахмал, целлюлоза и протейны. На первой стадии развития производство биоразлагаемых полимеров (БПМ) основывали лишь на крахмале, смешивая

его с обычными пластиками. Однако выяснилось, что такие смеси разлагаются не полностью, а только на мелкие частицы. В настоящее время создан ряд новых БПМ на базе синтетических материалов.

Большинство синтетических БПМ, используемых в настоящее время, содержит линейные алифатические цепи и гидролизуемые звенья: эфирные, мочевиновые, уретановые, амидные. Это полиоксибутирад, полилактид, поликапролактон (ПКЛ), поливиниловый спирт и термопластичный крахмал.

Число технологий синтеза фото- и биоразлагаемых полимеров с каждым годом увеличивается. Существующие и потенциальные области применения этих пластиков: одноразовая посуда для напитков, пищевых продуктов, изделия длительного пользования, пленки для сельского хозяйства, мешочки (пакеты) для пищевых продуктов, персональные гигиенические товары, мешки для компоста, мешочки для рассады, рыболовецкие снасти, разовые перчатки, хирургические, медицинские, фармацевтические товары и др.

Однако задача выпуска относительно недорогих саморазрушающихся пластмасс еще далека от масштабного практического разрешения. Стоимость этих материалов пока высока, достигая 2-8 дол./кг. Промышленность разлагаемых пластиков разрознена и состоит из множества мелких компаний и только из нескольких более крупных. Лишь в США относительно иное положение. В 1996 г. они использовали около 180 тыс. т разлагаемых пластиков (100 тыс. — био, 75 тыс. — фото и 8 тыс. — биофоторазрушаемых). При этом 67% их выпуска поступало на упаковку и 33% — в неупаковочный сектор. К 2001 г. прогнозировался выпуск 250 тыс. т БПМ. Отметим также, что заметные количества ПКЛ для медицинских целей (25 тыс. т/год) выпускают также Нидерланды.

10.3. Резина и резинотехнические изделия

Резина — один из наиболее распространенных материалов на основе высокомолекулярных соединений, используемых в народном хозяйстве. Ее получают вулканизацией резиновой смеси или каучука горячим или холодным способом.

Резиновые отходы образуются в сферах производства и потребления. В первом случае это процессы изготовления резинотехнических изделий (РТИ), товаров народного потребления (обувь, перчатки, плащи), шинная промышленность. Сфера потребления — это изношенные покрышки, другие отслужившие срок изделия.

Основные РТИ: конвейерные ленты, приводные ремни, формовые изделия, товарная резина, прорезиненная ткань, технические пластины,

шины. Часто они содержат в качестве арматуры текстильные материалы и металлы. Поэтому все отходы РТИ можно разделить на чисто резиновые, резино-тканевые, резино-металлические и комплексные (шины). Рассмотрим соответствующие им методы переработки.

10.3.1. Резиновые и резино-тканевые отходы

Эта группа состоит из отходов невулканизированных и вулканизированных материалов.

Резиновые невулканизированные отходы (РНВО) включают остатки резиновых смесей, а также смеси, не пригодные для использования по прямому назначению. Наиболее ценным их компонентом является каучук, содержание которого достигает 90% и более. По качеству эти отходы приближаются к исходным резиновым смесям. Они могут возвращаться в производство и перерабатываться непосредственно на предприятиях, где образуются. Их применяют для получения резиновых ковриков и плит, кровельных материалов, шлангов для полива, рукавиц и других неотчетливых изделий технического назначения. Содержание отходов в используемых смесях может достигать 95%.

Технология переработки РНВО включает их подготовку к утилизации, состоящую из сортировки и очистки отходов от посторонних включений на стрейнерах или рифайнервальцах и обработки очищенных отходов на смесительных вальцах. Разогретая смесь срезается с вальцов калиброванными листами и поступает на заготовительный участок для производства готовой продукции.

Резиновые вулканизированные отходы (РВО) составляют отходы производства резиновых смесей на стадиях вулканизации и отделки готовой продукции, а также бракованные изделия. Содержание каучука, химически связанного с другими ингредиентами, в этих отходах достигает почти 50%.

Переработка вулканизированных резин более сложна, поскольку они обладают значительной эластичностью, т.е. способностью к обратимым высоким деформациям. Это затрудняет их измельчение, которое является первой стадией утилизации практически любых твердых отходов. Тем не менее РВО также являются ценным вторичным сырьем. Его используют при изготовлении резиновой крошки, применяемой на предприятиях в качестве добавки к первичному сырью.

Резино-тканевые невулканизированные отходы (РТНВО) — это остатки прорезиненных тканей, образующихся при изготовлении заготовок резинотехнических изделий, а также бракованные изделия. В них наряду с каучуками большую ценность представляют

ткани (капрон, анид, терплен, хлопчатобумажные, шелк и др.), сохраняющие свои свойства. РТНВО по качеству можно сопоставить с первичным сырьем.

Переработке РТНВО предшествует их сортировка и размельчение на дробильных вальцах. Подготовленные отходы используют в качестве добавки к первичному сырью или непосредственно для производства изделий (шифера, амортизационных досок, передников, рукавиц, бирок и т.п.).

Резино-тканевые вулканизированные отходы (РТВО) — остатки от штамповки и отделки готовых изделий, а также бракованная продукция. Ценность РТВО меньше, чем РТНВО, поскольку при вулканизации ухудшаются физико-механические свойства тканей. Условняется и переработка таких отходов. Измельченные РТВО используются в качестве добавок при производстве шифера, а также бытовых товаров (фартуков, надувных лодок и т.п.).

10.3.2. Изношенные шины

Доля этих материалов в резиносодержащих отходах достигает 90%. Объем их образования, в соответствии с оценкой В.Ф.Протасова для России, к 1995 г. достигал 0,14 млн т/год, 2/3 которых утилизировались. Еще большее число шинных отходов скопилось за рубежом: до 100 млн т — в мире, до 30 млн т — в Европе (Платонов). В США действуют предприятия, перерабатывающие за год до 8 млн автопокрышек общей массой более 2,5 млн т (ЕС — 1,5 млн т).

Масса одной покрышки варьирует от 2,0-7,5 кг (мотоциклы и легковые автомобили) до 1 т (грузовой транспорт).

Шина достаточно сложна по устройству и изготавливается из различных материалов. Ее каркас обычно состоит из нескольких слоев специальной прорезиненной ткани (корда). Беговая часть покрышки, или протектор, образуется из толстого слоя рифленой резины, борта служат для крепления покрышки на ободе колеса и имеют сцепление из стальной проволоки.

Направлениями комплексной переработки и утилизации изношенных шин являются: изготовление резиновой крошки; производство регенерата; термические способы; наложение нового протектора; использование в качестве восстановителя и науглероживателя в установках по рафинированию меди и алюминия, в чугуноплавильных печах; укрепление откосов берегов морей и рек, создание искусственных рифов в морях, плавающих волнорезов, противоударных барьеров на дорогах и т.д. Из этих направлений наиболее целесообразны первые три, пред-

ставленные физическими (изготовление резиновой крошки) и химическими (производство регенерата, термическая переработка) способами.

10.3.2.1. Изготовление резиновой крошки

Применение измельченной резины в виде крошки и тонкодисперсной резиновой муки в качестве эластичных наполнителей — один из наиболее перспективных методов утилизации шин. Оно позволяет в максимальной степени сохранить и использовать эластические и прочностные свойства вулканизированной резины.

В настоящее время наиболее распространена технология изготовления крошки измельчением шин в высокоэластичном состоянии при умеренных скоростях. Она включает следующие операции: мойку, вырезку бортовых колец, предварительное, грубое и мелкое дробление, сепарацию и помол.

На стадии предварительного дробления применяются борторезка, механические ножницы и шинорез, на последующих стадиях — дробильные и помольные вальцы, сепаратор для извлечения металлических частиц и вибросито. За рубежом часто также используют дисковые и роторные измельчители.

При переработке 1 т шин может быть получен следующий ориентировочный выход различных материалов, кг: 650 резины дробленой; 70 бортовых металлоколец с остатками до 20% резины; 250 металлокорда; 25 кордного волокна с остатками до 70% резины; до 5 резиновой и резино-текстильной пыли, улавливаемой в циклонах и рукавных фильтрах.

В последнее время получает распространение измельчение резиносодержащих отходов, прежде всего шин, в криогенных условиях, т.е. при температурах ниже 120 К. В этом случае резина переходит в стеклообразное (хрупкое) состояние и ее разрушение выполняется с минимальными затратами энергии. При криогенном измельчении энергозатраты меньше, исключены пожаро- и взрывоопасность, возможно получение порошка резины с размером частиц до 0,15 мм, уменьшается загрязнение окружающей среды. Вместе с тем велика стоимость хладагента (жидкого азота), достигающая 2/3 эксплуатационных затрат установки.

При криогенном измельчении шины охлаждаются в течение 25 мин в устройствах барабанного типа, расход жидкого азота составляет 0,25-1,2 кг на 1 кг измельченного материала. Охлажденная покрышка дезинтегрируется в различного типа дробилках. Первичное, криогенное, дробление осуществляется молотом. После него дезинтегрированная покрышка транспортером подается на вращающийся барабан, где происходит разделение резины, текстиля и металла. Резиновая крошка

поступает на сепарацию, фракционирование и доизмельчение на стандартных дробильных и размольных вальцах. Металлокорд подается в обжиговую печь для выжигания остатков резины на проволоке и далее — на пакетировочный пресс, текстильный корд — на доизмельчение в роторный аппарат и затем на пакетировочный пресс.

Другим способом охрупчивания резины является технология, основанная на одновременном действии растягивающих механических усилий и озона. Разработанная в России, она используется в Германии, позволяя получать резиновый гранулят фракции 4,0-0,1 мм при содержании свыше 50% частиц размером менее 1 мм. Продолжительность измельчения зависит от концентрации озона в обрабатываемых резину газах, составляя от 10 мин до 2 ч. Технология отличается низким, порядка 60 кВт·ч, расходом энергии на стадии измельчения (Nütrliche...).

Кроме рассмотренных, известны и другие способы дезинтегрирования изношенных шин: воздействие токами ВЧ, СВЧ, растворителями и т.п. Все они находятся на стадии исследований.

Перспективным направлением утилизации являются технологии, не предусматривающие дробления-измельчения отработанных покрышек. Реализация таких способов позволяет экономить до 40% средств, связанных с выполнением этих стадий.

В зарубежном варианте новой технологии (фирма SCMR) первая операция состоит в выдергивании из шин стальной арматуры. Затем их разрезают на крупные куски, прессуют под давлением 22 т и подвергают протяжке. На выходе из последней получают гранулированную резину, железный лом и остатки ткани. Протяжка осуществляется за 1,5 с, 70% резинового материала поступает на дальнейшую переработку, остаток повторно гранулируют. За 1 ч утилизируют до 200 шин легковых автомобилей или 25 шин грузового транспорта (Recyclage...).

Сходная с рассмотренной технология, использующая высокое давление, так называемый бародеструкционный метод, в 1995 г. была освоена фирмой «Астор» (Пермь). Она позволяет перерабатывать автошины, в том числе с металлокордом, без предварительной вырезки бортовых колец. Шина или ее часть помещаются в рабочую камеру. В ней при высоком гидростатическом давлении происходит псевдосжижение резины и истечение ее вместе с текстильным кордом через отверстия камеры. Имеющиеся в шине бортовые кольца остаются в последней. На этой стадии отделяется до 90% содержащегося в шине металла, а резино-текстильная крошка поступает на последующие доизмельчение, сепарацию и фракционирование.

На технологической линии утилизируются шины легковых и грузовых автомобилей диаметром до 1200 мм и шириной профиля до 320 мм, а также различные резиносодержащие материалы (ездовые камеры,

пневморессоры, отходы обувных фабрик, заводов РТИ и т.п.). Продуктами являются резиновый порошок, текстильный и металлический корд. Производительность установки (при размере шин 320×508 мм) составляет 6000 т/год. Выход товарной продукции равен, т: 4000 — резиновый порошок, 900 — текстильный корд, 1100 — металлокорд. Расход электроэнергии 0,54 кВт·ч/кг резинового порошка (Зубков...).

Основные области применения измельченной резины в виде муки и крошки:

добавление к свежим резиновым смесям до 30-40% от массы каучука с получением резины более высокого качества, чем при таком же содержании в ней активных минеральных наполнителей;

асфальтобетонные дорожные покрытия с использованием резиновой крошки размером до 25 мм без удаления частиц металлокорда и волокна. Прочность материала при изгибе повышается на 20-25%, а усталостная долговечность — примерно в 2 раза. Обладая высокими эластическими и фрикционными свойствами, такие покрытия весьма перспективны на горных дорогах, площадях и улицах с интенсивным транспортным движением, взлетно-посадочных полосах аэродромов, мостах, в туннелях, на трамвайных путях, беговых дорожках стадионов и т.д.;

антикоррозионные битумные покрытия для защиты днища автомобилей, гидроизоляция пластов земли при добыче нефти, поверхностная очистка воды от разлитых нефтепродуктов и др.

Полученные наряду с резиновой крошкой металлическая и текстильная фракции аналогичны образующимся при производстве РТИ и перерабатываются по таким же технологиям с использованием сходного оборудования. Металлический корд служит сырьем для получения рядовых сортов стали, применяется в качестве армирующего наполнителя при изготовлении строительных и дорожных конструкций. Из резинокорда выпускают плиты для покрытия полов животноводческих помещений и теплозвукоизоляционные, рулонную кровлю, технические пластины, скребки для транспортерных лент, резиновые прокладки под рельсы и т.д.

10.3.2.2. Производство регенерата

Получение регенерата, т.е. пластичного материала, способного вулканизироваться и частично заменять каучук в составе резиновых смесей, наряду с изготовлением резиновой крошки является одним из перспективных направлений утилизации изношенных шин. Основная масса резиносодержащих отходов до сих пор перерабатывается в регенерат.

При регенерации резины происходят: деструкция углеводородных цепей; изменение углеродных цепей, образованных сажей, содержа-

щейся в резине; уменьшение содержания свободной серы, использованной для вулканизации резины, деструкция серных, полисульфидных связей; структурирование вновь образовавшихся молекулярных цепей.

При получении регенерата, как и первичной резины, применяются различные химические вещества: мягчители, активаторы, модификаторы, эмульгаторы и др.

Различные способы производства регенерата отличаются характером и интенсивностью воздействия на резину, а также природой и количеством участвующих веществ. Однако в любом случае этот процесс делится на три стадии: подготовка резинового сырья, девулканизация резины и механическая обработка девулканизата.

Стадия подготовки состоит в том, что от покрышек отрезаются борты, а оставшиеся части делятся на куски размером 100-250 мм. После грубого измельчения они поступают на двух- или трехкратное мелкое измельчение в вальцах. Полученные фракции подаются на участок классификации, где выделяются волокнистый тканевый корд фракции более 3-5 мм и резиновая крошка с размером частиц менее 1 мм. Если в последней имеются кусочки проволоки (случай покрышки с металлическим кордом), то крошка направляется на магнитную сепарацию для извлечения металла.

Девулканизация резины является основной стадией регенерации. Здесь под действием механической, тепловой, а также химической энергии окисления полимерного вещества вулканизата происходит превращение резины в пластичный продукт.

В отечественной промышленности применяются два основных метода девулканизации: водонейтральный и термомеханический.

При *водонейтральном* методе девулканизация резиновой крошки размером 2,5-3,5 мм ведется в вертикальных автоклавах при избытке жидкой фазы. В них резиновая пульпа с добавлением 25-30% мягчителя непрерывно перемешивается мешалкой. Процесс проводится в две стадии: на первой резина набухает в мягчителях 1,0-1,5 ч при 80-150°C, на второй температура поднимается до 180±5°C, создается давление порядка 1,1 МПа и девулканизация продолжается еще 4-5 ч для резиновых отходов, не содержащих текстиль, и 5-8 ч для отходов с кордным волокном. По окончании процесса девулканизат направляется на обезвоживание.

Водонейтральный метод периодичен, многоступенчат, образует большое количество загрязненных стоков, подлежащих очистке.

Термомеханический метод предпочтительнее вследствие своей непрерывности, полной механизации и автоматизации, непродолжительности. При этом не образуются сточные воды, что также снижает стоимость регенерации. Однако в данном способе необходимо четкое соблюдение технологических параметров.

При термомеханическом методе используется крошка размером не более 0,8 мм при содержании текстильных волокон не менее 5%. Она непрерывно подается в двухчервячный смеситель, где смешивается с мягчителем и активатором. В тонком зазоре между шнеком и корпусом за счет тепла, выделяющегося при деформации резины, воздействия кислорода и мягчителя она частично девулканизируется. Средняя длительность пребывания резины в смесителе не более 7 мин. Температура выходящего продукта не должна превышать 190°C, для чего корпус смесителя охлаждается водой. При последующем прохождении через червячный девулканизатор продукт охлаждается до 70-80°C и в таком виде поступает на двое рафинировочных вальцов, где ему придается товарный вид: пленка, свернутая в рулон массой до 75 кг и с толщиной полотна не более 25 мм. При этом происходит гомогенизация регенерата, окончательное его обезвоживание, очищение от посторонних включений и недостаточно разрушенных частиц резины.

Отечественная промышленность выпускает регенерат со следующими свойствами: содержание летучих до 2,5%; зола 5-8%; прочность при растяжении 4-7 МПа, относительное удлинение 300-450% и более. Потребление регенерата составляет, % от массы каучука: в шинной промышленности — около 2, при производстве РТИ — 13, обуви — 10. Некоторые изделия, например пластины, коврики бытового назначения, изготавливают почти без добавления каучука в резиновую смесь.

При получении резин содержание регенерата может достигать 50, а формованных каблучков — 100% от количества каучука. На основе регенерата выпускают также резиновые клеи с высокими сопротивлением старению и адгезией к различным материалам.

Регенерат с пониженными свойствами используют при выпуске плит для покрытия полов животноводческих ферм, спортивных площадок, для производства строительных материалов-аналогов шифера.

10.3.2.3. Термические способы

Термическая утилизация покрышек включает все три основных способа: сжигание, газификацию, пиролиз (разд. 1.4.2). Они в достаточной степени распространены, чему способствует элементный состав шин. Без учета металлической части они содержат, %: 88 углерода, около 8 водорода и порядка 1,5 серы. Теплота сгорания шин достигает 30-35 кДж/кг, т.е. не уступает условному топливу.

Сжигание

Процесс реализуют как в утилизационных, так и в промышленных технологиях, получивших распространение в течение последнего времени, особенно за рубежом.

Первая в Европе установка по утилизации отработанных шин сжиганием с выработкой электроэнергии была построена в Великобритании в 1993 г. и имела мощность 30 МВт. Позднее для сжигания стали использовать вертикальную циклонную печь (диам. 1,8 м), отличающуюся непрерывной подачей шин в неподвижную топку. При высокой температуре процесса (1900-2100°C) их металл расплавляется, жидкий шлак гранулируется. Производительность печи не менее 1 т/ч, время пребывания шины в ней 2-5 мин, номинальная паропроизводительность котла-утилизатора 13,6 тыс. т/год.

Объем утилизационной технологии сжигания шин в Японии достигает 200 тыс. т ежегодно.

Дымовые газы утилизационных установок содержат такие загрязнители, как диоксид серы, оксиды азота, диоксины и др. Поэтому установки должны быть оборудованы современными системами газоочистки.

В нашей стране в последнее время на нескольких котельных г. Новокузнецка демонстрационными опытами показана экологическая безопасность сжигания отработанных автопокрышек (кусками крупностью менее 100 мм) в топках прямого хода. Доля отходов составляет 4%. Более высокое их содержание возможно при специальном режиме сжигания за счет регулирования соотношения топливо-воздух. Применение шинного скрапа в топках с неподвижной колосниковой решеткой возможно в количестве не более 2% при тщательной подготовке топливной смеси и гибкой регулировке газовоздушного режима (Использование...).

В последние 10-15 лет широкое распространение за рубежом получило сжигание изношенных шин в печах для обжига цементного клинкера. В частности, в США уже в 1997 г. оно применялось на 36 заводах. Однако количество покрышек на свалках этой страны столь огромно (оценивается в 8 млрд штук и ежегодно прирастает более чем на 250 млн), что гарантирует работу цементных заводов с использованием шинных отходов в течение длительного времени. В Германии цементной промышленностью утилизируется 250 тыс. т/год старых покрышек. Это снижает расход традиционного топлива на 10% (экономия угля около 300 тыс. т). В Великобритании экономия оценивается в 1 млн т (2000 г.). Сжигание покрышек в печах для обжига клинкера применяется также в Швейцарии, Швеции, Норвегии, Бразилии и ряде других стран. Общее количество альтернативного топлива,

включающего пластмассу, резину и шины, в цементном производстве может достигать 75% (Альтернативное...).

Изношенные шины используются в печах и мокрого, и сухого способов производства цемента. Утилизируются как целые, так и измельченные покрывки. Последние в отрезках не более 50 мм можно вдуть с разгрузочного конца печи. Для этого применяют специальные пушки с производительностью до 5 т/ч. Сочетание высокой температуры (1450°C и более), окислительной атмосферы и довольно длительного пребывания газов (4-12 с) в печи гарантирует полное сжигание покрывок, предотвращает выделение через дымовую трубу продуктов неполного сгорания и даже следов токсичных соединений. При 60% покрывок в технологическом топливе выбросы NO_x в атмосферу сокращаются вдвое (Bertschinger).

В печах с запечными теплообменниками обрезки шин загружаются в декарбонизатор вместе с углем. Целые или нарезанные покрывки могут также подаваться в вертикальный газозаход к нижнему циклону через сдвоенный шибер.

Предложена «дуплекс-технология», включающая установку частичного сжигания покрывок и печь для обжига портландцементного клинкера. Изношенные покрывки без предварительного измельчения загружаются в вертикальную печь ($h=12$ м) производительностью 3 т/ч. В нее же подается третичный воздух из охладителя клинкера. В форкамере установки при 1000°C резина разрушается, образующийся горючий газ с теплотворной способностью 5 МДж/м³ и температурой 850°C, а также тонкодисперсный углерод выходят из установки при 500°C и направляются в декарбонизатор печи обжига клинкера, где сгорают в среде третичного воздуха. Проволока попадает в эту же печь, расплавляется в ней и усваивается клинкером (Schmidhals...).

Помимо очевидной экономии топлива при обжиге клинкера, применение шинных отходов имеет и другие преимущества. Срок окупаемости капитальных вложений, связанных со строительством склада покрывок и трактов их подачи в печь, обычно составляет менее 18 мес. Эксплуатационные затраты на производство цемента почти не изменяются. Его качество остается прежним или улучшается за счет снижения содержания свободной извести в нем. Кроме того, требуется введение меньшего количества железосодержащих добавок в цементную сырьевую смесь, так как их роль выполняет металлопродукт шин.

Перспективной представляется также утилизация изношенных автопокрывок в промышленных металлургических технологиях. Так, на Западно-Сибирском металлургическом комбинате в апреле 2006 г. в кислородно-конвертерном цехе №2 была утилизирована миллионная с начала внедрения технологии (2003 г.) автопокрывка. Общая масса утилизации

составила 6 тыс. т. Покрышки (легковых автомашин) поступают из Кузбасса и других городов Западной Сибири (Металлург-ИНФО).

Газификация

Данные по этому способу немногочисленны. Частично последнее можно объяснить тем, что в публикациях (Пермяков; Переработка... 2000; и т.д.) зачастую не разделяют понятия «газификация» и «пиролиз», описывая, например, технологии парофазной газификации как пиролизные.

В результате парофазной переработки автомобильных шин получают следующие продукты, %: жидкое топливо, соответствующее техническим характеристикам топочного мазута М40 — 40-50; пирокарбон — 35-45; газообразные углеводороды — 5-6; металл — 9-10.

Газообразные углеводороды имеют теплоту сгорания 32-38 МДж/м³ и могут быть использованы в качестве топлива.

Жидкое топливо практически беззолно, содержит менее 0,85% S, характеризуется температурами вспышки в закрытом и открытом тиглях соответственно 51 и 96°С. Его низшая теплота сгорания равна 41,3 МДж/кг, плотность при 20°С составляет 920 кг/м³.

Твердый остаток содержит органические и минеральные компоненты, концентрация которых зависит от температуры переработки (табл. 10.2). Он может быть подвергнут термической активации при 800-1000°С с целью получения дополнительного выхода газообразных и жидких фаз. Активированный твердый материал используется как адсорбент, в том числе при очистке выбросов процесса газификации (Аристархов).

Таблица 10.2

Характеристика твердого остатка при парофазной газификации шин (Пермяков)

Показатели, %	Температура			
	400	500	600	700
Влажность	0,45	0,41	0,23	0,20
Зольность	5,47	6,77	6,84	7,54
Летучие	12,38	1,94	1,76	1,38
Элементный состав органич. массы:				
углерод	90,45	95,27	95,58	96,54
водород	2,73	1,94	1,66	1,18
сера, кислород, азот	6,82	2,79	2,76	2,28

В нашей стране промышленная установка паровой газификации производительностью 0,3 т/ч используется фирмой «Экология-Энергетика». Ею же была разработана техническая документация на строительство полностью автоматизированной установки для утилизации 7 тыс. т резиновых отходов в год (Пермяков).

К газификационной переработке изношенных автомобильных шин можно отнести способ, предусматривающий их применение в сталеплавильных печах (Судзуки...). Для более эффективного заглубления в расплав шины предварительно наполняют железной рудой и/или углем. Можно полагать, что, в условиях высоких температур и достаточно растянутого во времени поступления кислорода для выжигания углерода, в сталеплавильной ванне развивается процесс газификации шин. Однако при их использовании в чугуноплавильном агрегате, что также предусматривает рассматриваемый способ, кислород в расплаве фактически отсутствует и процесс утилизации покрышек приобретает характер пиролиза.

Пиролиз

В зависимости от конструкции технологического оборудования, пиролизу подвергают как измельченные, так и целые автопокрышки. Показатели процесса — функция температуры и, применительно к переработке шин без металлокорда, представлены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Показатели пиролиза шин

Показатели	Температура		
	500	700	800
Выход продуктов, %:			
твердые	60,5	52,0	44,0
жидкие	30,3	27,9	27,7
газообразные	6,8	18,2	26,2
потери	2,4	1,9	2,1
Расход энергии, МДж/кг	4,2	5,7	4,6
Теплота сгорания продуктов, МДж/кг:			
газообразных	34,0	44,1	37,8
жидких	44,1	42,1	25,6
твердых	35,4	33,4	31,1

Газообразные продукты пиролиза содержат 48-52% водорода, 25-27% метана, имеют высокую теплоту сгорания (на уровне 43 МДж/кг). Их используют как топливо. Твердые продукты, так называемый шинный кокс, применяют при очистке сточных вод от тяжелых металлов, фенола, нефтепродуктов, в качестве активного наполнителя в производстве резиновых смесей, пластмасс и в лакокрасочной промышленности. Жидкая фракция также является высококачественным топливом, но продукт ее переработки может использоваться и в составе резиновых смесей.

Схема установки для пиролиза покрышек с металлокордом, применяемая на заводе в г. Эбенхаузен (Германия), выглядит следующим образом (рис. 10.4). Изношенные автопокрышки 1 после мойки поступают на гильотину 2, где разрезаются на куски диаметром 100-400 мм и подаются в реактор 4 (они могут загружаться и в неизмельченном виде). Загрузочное устройство 3 (шлюзовая камера с двумя затворами) предотвращает попадание в реактор таких количеств воздуха, которые были бы опасны для реализации пиролиза. Реактор снабжен топкой 5, в которую в качестве топлива поступает часть пиролизного

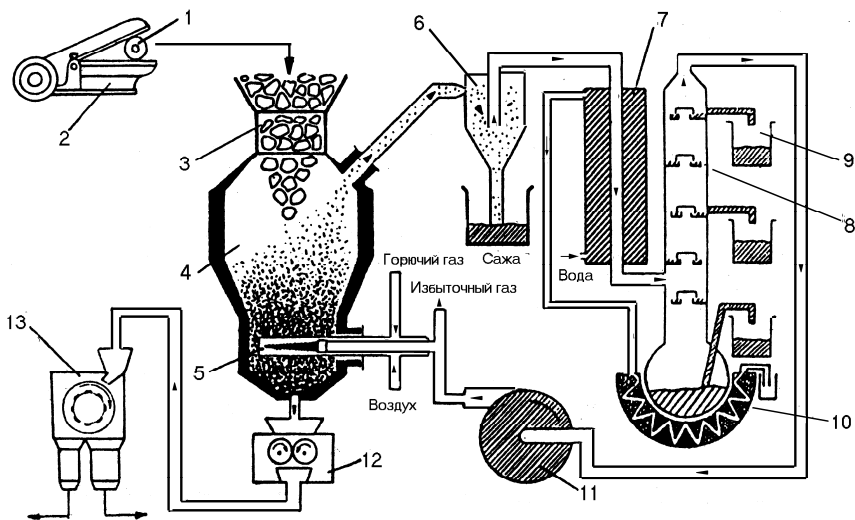


Рис. 10.4. Схема установки утилизации автопокрышек методом пиролиза:

- 1 — автопокрышка; 2 — гильотина; 3 — загрузочное устройство; 4 — реактор; 5 — топка; 6 — циклон; 7 — холодильник; 8 — дистилляционная колонна; 9 — конденсатосборник; 10 — теплообменник; 11 — компрессор; 12 — дробилка кокса; 13 — магнитный сепаратор

газа. Внизу реактор имеет устройство для выгрузки металлокорда и образующегося кокса.

Дисперсные и газообразные продукты пиролиза выносятся из реактора в циклон 6, в котором частицы сажи выделяются. Газ поступает далее в холодильник 7, охлаждаемый проточной водой. Здесь происходит конденсация смолы; газоконденсатная смесь стекает для разделения в дистилляционную колонну 8. Из нее фракции с различной температурой кипения попадают в конденсатосборник 9. Нижняя часть дистилляционной колонны обогревается горячей водой, поступающей из холодильника в теплообменник 10. Из дистилляционной колонны одна часть пиролизного газа направляется на сжигание в реактор, а другая подается внешним потребителям для получения, например, горячей воды и пара.

Твердая фаза (смесь кокса и металлокорда) после валковой дробилки 12 разделяется магнитным сепаратором 13. Металлокорд поставляется другим предприятиям для последующего переплава. Измельченный и прошедший грохочение дисперсный кокс гранулируется с целью получения активного угля.

На установке в год утилизируется до 10 тыс. т покрышек и других синтетических материалов. При этом из 100 т изношенных шин получают 40 т сажи для лакокрасочной промышленности, по 25 т масел и энергетических газов, около 10 т стали.

Другие промышленные установки имеют еще большую производительность (30-40 тыс. т/год отходов). Некоторые из них специализируются на производстве котельного топлива (Tiges).

В заключение отметим, что в ряде случаев утилизация изношенных шин экономически нецелесообразна и они подлежат захоронению. При этом изношенные шины измельчают на куски размером 100x100 мм и укладывают их слоями толщиной 1-2 м; каждый из них пересыпается землей (высота 20-25 см). Внешний слой высотой 0,3 м захоронения создают дерном. Сооружения такого типа в Германии вмещают 50 млн покрышек. Вместе с тем директива ЕС (E И Landfill Directive) запретила с 2006 г. захоронение на свалках изношенных автомобильных покрышек и их компонентов.

10.4. Отходы химической переработки древесины

Отходы химической переработки древесины образуются в двух основных производствах: гидролизном и целлюлозно-бумажном.

10.4.1. Гидролизные заводы

На этих предприятиях при химической каталитической переработке отходов древесины (щепы, опилок) и сельскохозяйственного сырья (кукурузной кочерыжки, лузги подсолнечника и риса, хлопковой шелухи и т.п.) получают белковые дрожжи, этиловый спирт, фурфурол и его производные (сырье для выпуска фунгицидов), ксилит, многоатомные спирты и карбонаты.

Отходы гидролизного производства крупнотоннажны и включают: технологический гидролизный лигнин (ТГЛ), шламы, осадки сточных вод в первичных отстойниках, избыточный активный ил после биохимической очистки сточных вод и собственно производственные стоки. Особенно в больших количествах образуется ТГЛ, выход которого составляет 30-40% массы перерабатываемого сырья, или 3,5 млн т/год к началу 80-х гг. 20 в. — пику производства.

Технический гидролизный лигнин представляет собой весьма сложную смесь продуктов гидролитического распада растительных осадков. В него входит негидролизуемая часть сырья, собственно лигнин (природные полимерные продукты, образующиеся при спонтанной дегидрогенизационной поликонденсации моно- и олиголиглов и составляющие 48-72% ТГЛ), часть трудногидролизующих полисахаридов (13-32%), моносахариды, фурфурол (до 10%), смолы (8-19%), воски, жиры, зольные остатки (0,7-10,0%). Влажность ТГЛ достигает 70%, коэффициент использования 40%. При этом $\frac{1}{4}$ утилизируемого лигнина служит вторичным технологическим сырьем, а остальное — топливом (Завадский...). Его теплотворная способность равна 25 тыс. кДж/кг.

Отметим основные промышленные способы переработки ТГЛ.

Нашли применение такие продукты химической переработки лигнина, как нитролигнин, коллактивит.

Известны два способа производства нитролигнина: мокрый и сухой. В первом случае его получают окислением и нитрированием смесью из 8-10% азотной и 2-4% серной кислот. По сухому, более производительному, способу ТГЛ обрабатывают концентрированной азотной кислотой или меланжем при перемешивании. Продукт используется в нефтегазовой промышленности в качестве регулятора структурно-механических свойств глинистых растворов при бурении нефтяных скважин.

Коллактивит — активный адсорбент, аналогичный по своим свойствам активному углю марки Б. Его получают, обрабатывая абсолютно сухой лигнин олеумом, а затем 40-45%-й серной кислотой. После промывки обессоленной водой до содержания кислоты в смывах 0,2%

коллагитивная суспензия (20-25% взвешенных) направляется в шаровую мельницу на измельчение до крупности 100-10 мкм.

Коллагитивит выпускают в виде суспензии или массы с содержанием 15-40% сухих веществ при его выходе 70% от массы ТГЛ. Основной потребитель коллагитивита — гидролизная промышленность, где он используется для очистки ксилозных сиропов и в производствах, где требуется осветление продуктов.

На основе модифицированного гидролизного лигнина производятся два типа преобразователей ржавчины. Преобразование последней в стабильные водонерастворимые продукты происходит примерно через 24 ч.

Применительно к сельскому хозяйству на Бобруйском гидролизном заводе (Белоруссия) производится промышленная нейтрализация лигнина известковым молоком с последующим применением смеси в качестве удобрений. На других биохимических заводах смесь гидролизного лигнина и различных веществ (фосфоритная мука, нитрат аммония, хлорид кальция) компостируют. После выдерживания в течение 2-3 месяцев компост обрабатывают водным раствором аммиака и вносят в почву. Это повышает урожайность картофеля и озимой ржи в сравнении с получаемыми при равном количестве минеральных удобрений.

Из лигнина организовано производство торфобрикетов. Технология предусматривает двухступенчатую сушку ТГЛ (на первой ступени — трубчатый, на второй — шахтно-мельничный агрегат). После достижения 12-18% влажности лигнин брикетируют на валковом прессе.

10.4.2. Целлюлозно-бумажные комбинаты

Целлюлозно-бумажная промышленность России включает 120 фабрик общей производительностью 9 млн т/год. В начале 80-х гг. она выпускала 3 млн т/год сульфитной целлюлозы и 5 млн т крафт-целлюлозы, используемых соответственно для выпуска обычных сортов бумаги и крафт-бумаги, применяемой в качестве упаковочного материала.

Наиболее распространены *сульфитный* (кислотный) и *сульфатный* (щелочной) способы производства целлюлозы. Комбинированные технологии практикуют сравнительно редко. Сульфитную целлюлозу производят главным образом из древесины малосмолистых пород (ель, пихта, бук и др.), а сульфатную — из смолистых (сосна).

В сульфитном методе применяют так называемую варочную кислоту, которую получают при поглощении сернистого ангидрида в башнях с насадкой из известняка, орошаемых водой. Вследствие этого варочная кислота содержит не только бисульфит кальция, но и сернистую кислоту. Варку древесины выполняют в футерованных кислотоупорным

бетоном стальных котлах (автоклавах) с крышкой. На 1 т 92-97%-й целлюлозы расходуется примерно 5 м³ еловой древесины.

Отходы сульфитной переработки древесины представлены прежде всего *сульфитным щелоком*, выход которого в 10-12 раз больше массы целлюлозы. Он обычно содержит около 90% органических соединений и 8-12% золы. Органическая часть включает, %: 55-60 лигносульфонатов, 28-32 углеводов (по РВ), 11-12 органических кислот, 1 экстрактивных веществ и других компонентов. В целом в сульфитный щелок переходит свыше половины органического вещества древесины: лигносульфовые кислоты, сахара — продукты гидролиза гемицеллюлозы и пр.

Лигносульфонаты щелока служат для выработки дубильных экстрактов, ванилина, его сухой остаток сжигают как топливо. После нейтрализации известковым молоком или аммиачной водой лигнин используют в качестве минеральных удобрений, в смеси с высококачественными золами применяют для производства стеновых камней.

Около 65% сахаров (гексозы) направляется для получения этилового спирта сбраживанием в присутствии дрожжей. Получаемый при этом слабый раствор называют *бражкой*. Перерабатывая ее, можно выделить 80-90 л спирта на 1 т целлюлозы, а из оставшейся после отгонки спирта *барды* наладить выпуск *кормовых дрожжей*. Барда после упаривания до 5%-й концентрации используется для изготовления литейных форм и стержней. Она может быть применена также в качестве органического вяжущего при окусковании руд и концентратов, в производстве пластифицированного цемента, безобжигового кирпича, при флотации руд, приготовлении противопожарных красок, моющих средств, электродов, изоляционного картона и т.п.

Однако существующие методы не обеспечивают полной утилизации сульфитных щелоков. Значительная часть их спускается в водоемы, отрицательно воздействуя на растительные и животные организмы.

При щелочном способе варки древесины ее 3,5-8,0 ч обрабатывают смесью каустической соды и сульфида натрия в нефутерованных котлах-автоклавах. При этом лигнин (в виде сернистых соединений) и гемицеллюлоза переходят в раствор, образуя так называемый *черный щелок* — основной отход сульфатной варки. Его выход составляет 7-10 м³ на 1 т целлюлозы, массовая доля сухих веществ в нем равна 10-15%.

Щелок, освобожденный от некоторых примесей и окисленный, упаривается до 60-62%-й концентрации на многокорпусных выпарных установках с пяти- или шестикратным испарением, снабженных концентраторами. Упаренный черный щелок сжигается в содорегенерационном котлоагрегате. При этом содержащийся в щелоке, а также до-

полнительно подаваемый на регенерацию Na_2SO_4 восстанавливается до Na_2S за счет углерода органических веществ. Поскольку теплотворная способность черного щелока достаточно высока (15-16 МДж/кг сухой массы), а выход его значителен, то современный содорегенерационный агрегат дает такое количество пара, которого практически достаточно для обеспечения всего технологического процесса производства целлюлозы.

Черный щелок служит также сырьем для получения органических кислот, лигнина сульфатного, сырого сульфатного мыла, выпарных конденсатов. Из сырого сульфатного мыла производят фитостерин, сырое талловое масло, сульфатное мыло облагороженное, лигнин талловый. Сырое талловое масло перерабатывают в талловое масло дистиллированное, канифоль, легкое масло, пек, жирные кислоты. Из выпарных конденсатов получают метилсернистые соединения (диметилсульфид, диметилсульфоксид, одорант сульфан) и метанол (*Переработка...* 1989).

Кроме рассмотренных выше отходов варки древесины, целлюлозно-бумажные предприятия (ЦБП) являются источником и других некондиционных материалов, в частности крупноволокнистой древесной массы и древесных спутанных и слипшихся волокон. Их используют при изготовлении древесноволокнистых плит (ДВП).

По другому способу, разработанному на предприятии «Технологические фильтры» (г. Киев), крупноволокнистые и мелковолокнистые отходы смешивают с водой, полученную суспензию направляют в листоотливной агрегат, где из нее формируют листы, которые затем сушат, получая фильтровальный материал «ТЕФМА». Его можно применять вместо традиционной фильтровальной бумаги и картона, если такое использование не противоречит санитарным требованиям. В частности, при дополнительной очистке сточных вод ЦБП этот материал задерживает 80-90% взвешенных частиц целлюлозы и 60-65% коллоидного лигнина. Последний нельзя удовлетворительно удалить традиционными методами химической, биохимической и механической очистки.

Отработанный материал «ТЕФМА» может быть превращен в прочные и экологически чистые ДВП без применения токсичных синтетических связующих типа феноло-формальдегидных и других смол.

В настоящее время наметились и другие реальные области применения «ТЕФМА»: энергетика, водоснабжение, канализация, транспорт, нефте- и газопереработка, металлургия и т.п. (Чаусов...).

К отходам относится также скоп. Он принадлежит к 5 классу опасности и на 75-90% представлен короткими (150-250 мкм), толщиной 1-5 мкм, волокнами целлюлозы, не задерживаемыми на сетках бумагоделательных машин и уходящими со сточными водами. Выход

скопа значителен, например на Братском лесопромышленном комплексе до 90 т/сут. До недавних пор его направляли в шламонакопители. Однако в последние годы внедрены промышленные методы переработки этого материала.

На Камском целлюлозно-бумажном комбинате реализован способ утилизации скопа в так называемое волокно аэрофонтанной сушки («волокно АФС»). Оно, а также другие виды скопа могут использоваться как основное сырье для производства строительных материалов (плиты, неснимаемая опалубка, теплоизоляционный материал и наполнитель бетонов, вяжущее) в нефтяной и газовой промышленности, как многофункциональная добавка в буровые и тампонажные растворы, в качестве сорбента при очистке поверхности акваторий, в сельском хозяйстве и т.д. (Толкачев...; Баталин...).

Другие отходы ЦБП (кора, осадки первичных отстойников, осадки обесцвечивания макулатурной массы, избыточный активный ил биочистных сооружений и т.д.) рекомендуется компостировать, обеззараживать по методу Biomix и применять в качестве удобрений и для отсыпки площадок (Aubertin...).

Осадки сточных вод можно использовать и как топливо, сжигая их в печи КС. Процесс автогенен, его температура составляет 870-950°C. Дымовые газы направляют в теплообменники для подогрева воздуха, поступающего на горение. Зольный остаток пригоден для производства портландцемента (Нот...).

10.5. Древесные отходы

Под древесными в данном разделе понимаются отходы, образующиеся в лесном хозяйстве при уходе за деревьями, лесозаготовках и первичной обработке древесины, а также отходы деревоперерабатывающей промышленности, за исключением целлюлозно-бумажной.

При уходе за деревьями производится рубка и осветление в молодняках, прочистка насаждений, прореживание древесной формы ствола, проходные рубки для увеличения лучших деревьев. Образующиеся отходы: пни, корни, ветки, сучья, вершины, хвоя, листья.

При лесозаготовках осуществляются вырубка древесины на делянках, разделка хлыстов на складах, первичная заготовка пиломатериалов и готовой продукции. Отходами являются пни, корни, ветки, сучья, хвоя, листья, щепы и опилки при вырубке древесины, горбыли, рейки, срезки торцов, опилки, кора, стружка, щепы при разделке хлыстов на складах, первичной заготовке пиломатериалов и готовой продукции.

Объем отдельных видов отходов при уходе за деревьями и лесозаготовках составляет, %: 8-18 коры, 3-15 веток, 8-12 пней, 10-18 корней (около 32% вырубленного леса в целом).

Отходами *лесопильного производства*, в частности при выработке длиномерных обрезных досок, являются, %: 6-10 горбылей, 10-13 реек, 2-4 обрезков досок, 10-12 коры, 11-12 опилок, 2-3 вырезок дефектных участков, а также стружка. Кроме того, при сушке теряется 5-7 и распыляется 1-2% массы материалов.

В *деревопереработке* при раскрое необрезных досок на заготовки образуется 7-10% опилок и 10-15% обрезков. В строгальных цехах стружка составляет 12-20% объема поступающих материалов.

В целом объем использования древесины при лесопилении и деревопереработке находится на уровне 40%.

Значительное количество древесных отходов создается также на предприятиях автомобильной промышленности, в транспортном строительстве, станкостроении, торговле, коммунальном хозяйстве, при производстве мебели, в других отраслях народного хозяйства.

При ежегодной заготовке древесины в России на уровне 500 млн м³ общий выход ее отходов достигает 300 млн м³. Объем их использования, по данным А.Ф.Протасова, составляет порядка 46 млн м³, или примерно 15%. Таким образом, количество безвозвратно теряемой древесины, с учетом потерь при сплаве леса, заведомо превышает 50%, или, при ее плотности ~0,6 т/м³, свыше 150 млн т/год (250 млн м³).

Эффективность использования древесины за рубежом является гораздо более высокой. В Японии, например, она составляет 102% (2% приходится на не учитываемую обычно в балансе корневую систему, также целиком утилизируемую).

Отметим основные направления переработки древесных отходов в народном хозяйстве России.

Одно из них — *утилизационные технологии*, рассматриваемые далее.

Древесная зелень (ветки, хвоя, листья) отделяется еще на лесосеке и не поступает на лесопиление и деревопереработку. Ее используют как сырье для производства хвойно-соляного лечебного экстракта, хвойного натурального экстракта, хвойных эфирных масел, хвойной хлорофилло-каротиновой пасты, витаминной муки, натурального клеточного сока, веточного корма, древесного силоса и других лекарственных препаратов и кормов.

Часть древесины отходов отправляют на производство *топливных брикетов*. Они транспортабельны, удобны в применении. Их характеристика: плотность 800-1100 кг/м³, влажность ≤ 18%, теплота сгорания 15-20 МДж/кг.

Кора является ценным сырьем для производства *дубильных веществ*, широко применяемых при выделке кож. Высушенная и измельченная до частиц размером 2-3 мм, она подается в специальные аппараты — диффузоры, в которых дубильные вещества экстрагируются водой. Полученный раствор этих веществ фильтруется и в специальных аппаратах упаривается до необходимой концентрации, включая пастообразное и даже твердое состояние.

Кору используют и для изготовления *удобрений*. Технология их получения включает измельчение коры до размера порядка 10 мм, смешение с минеральными добавками, вызревание в компостной яме. Для повышения активности удобрений в смесь добавляют аммиачную селитру, фосфатную муку и хлористый кальций в количестве 5, 10 и 2 кг на 1000 кг коры соответственно.

Нашли применение способы *химической утилизационной переработки* древесных отходов. К ним относятся технологии сухой перегонки (пиролиз), углежжения и гидролиза.

Пиролиз древесины проводят в замкнутых сосудах (ретортах) различной конструкции при нагревании, по определению, без доступа воздуха. При 120-150°C удаляется вода, при 250-270°C частично разлагается целлюлоза, при повышении температуры до 450°C наблюдается распад других веществ древесины с бурным выделением тепла. При 450-550°C прокаливается образующийся уголь и удаляется остаток летучих веществ. При разложении сосновой, еловой, березовой и буковой древесины в продолжении 8 ч и при конечной температуре 400°C получают около 32-38% угля, 15-20 — газов и 45-50% жижки. Последняя представляет собой раствор продуктов разложения древесины, содержащий, %: 6-12 кислот, 3-5 спиртов и 5-7 смол. Ее используют для получения метилового спирта и уксусной кислоты. Смолы применяют для консервирования древесины, изготовления кровельного толя и других материалов. Газы направляют для обогрева реторт сухой перегонки.

В сухой перегонке древесины обычно реализуют технологии смолоскипидарного и дегтекуренного производств.

Основным сырьем для *смолоскипидарного производства* служит пневый сосновый осмол, т.е. обогащенная смолистыми веществами древесина хвойных пород. Для переработки наиболее пригодны пни в возрасте технической спелости (12-15 лет). Из 1 м³ осмола в так называемой минской реторте получают, кг: 15-18 скипидара, 40-45 смолы, 60-65 угля и 6-7 уксусно-кальциевого порошка (из подскипидаренной воды). Последний используют для производства уксусной кислоты.

Дегтекуренное производство предназначено для получения дегтя в процессе сухой перегонки бересты или осинової коры. Продукт луч-

шего качества и с большим выходом производится из бересты, снятой с растущих деревьев в период соковыделения за 1-2 года до их рубки. Из 1 т соковой бересты можно получить 270-300 кг дегтя, расходуя 6-7 м³ топлива. Он применяется в кожевенной промышленности для жировки кож, в фармацевтике (дегтярное мыло, мази для лечения кожных заболеваний), для смазки обуви и сбруи, как антисептик.

Цель другого способа химической переработки древесины, углежжения, — получение древесного угля. Наиболее часто оно реализуется в печах стационарного и передвижного типов. Одной из наиболее известных является печь системы проф. В.Н.Козлова непрерывно действующая, двухканальная, вагонеточная, противоточная. Она состоит из камеры сушки, приемного тамбура (шлюза), камеры обугливания (то же — пиролиза!), среднего тамбура, камеры охлаждения угля и выводного тамбура. В камере сушки размещается 10 вагонеток по 10,5 м³, заполненных нагруженными насыпью чурками длиной 200 мм. Вагонетки передвигаются из камеры в камеру лебедкой через каждые 2 ч. Дрова на сушке выдерживают 20 ч при 40-120°C. Обугливание древесины ведут при 400-425°C в течение 8-10 ч.

Печь имеет рекуперационную установку с двумя топками, в которых сжигаются дрова, древесные отходы и некондиционные газы. Нагретые в ней и далее в калорифере до 400-425°C циркуляционные газы направляются навстречу вагонеткам, частично охлаждаются, обогащаются продуктами пиролиза древесины и выходят в конденсационную систему. Тушение и охлаждение угля делятся 16-20 ч при общей продолжительности цикла 40-50 ч.

Выход древесного угля из березовых дров составляет 37% (к массе абсолютно сухой древесины) при содержании углерода 70-76%. Кроме угля, из 1 м³ древесины получают 36 кг черного уксусно-кальциевого порошка и около 23 кг смолы.

Гидролиз — последний из рассматриваемых здесь способов химической переработки древесины — представляет собой взаимодействие полисахаридной части (сложных углеводов) с водой или водными 0,5-0,6%-ми растворами кислот. Исходным сырьем обычно служат отходы лесопиления и деревообработки.

Гидролиз с участием растворов кислот сопровождается образованием моносахаридов (простых углеводов типа глюкозы, фруктозы и т.п.), не способных к дальнейшей гидролизации. Отходы в виде опилок и стружек загружают в гидролизатор (автоклав). Крупную их фракцию предварительно измельчают в щепу толщиной до пяти и длиной 5-35 мм. В автоклав подают водный раствор серной кислоты и пар. При 140-160°C происходит гидролиз гемицеллюлозы, при 180-190°C и более — целлюлозы. Одновременно с поступлением раствора серной

кислоты ведут отбор гидролизата — водных растворов простых сахаров. В конце варки вместо раствора кислоты подают горячую воду для отделения гидролизного лигнина.

При охлаждении гидролизата образуется конденсат, содержащий фурфурол — бесцветную маслянистую жидкость с запахом подгорелого хлеба. Его применяют в производстве пластмасс, синтетических волокон, для изготовления медицинских препаратов.

Заметное место в ряду гидролизных технологий утилизации древесных отходов занимает производство *кормовых продуктов* для животноводства. Источником получения этих продуктов, *смесей* и *добавок* пищевого назначения часто служит кора некоторых древесных пород, прежде всего осины. Она содержит ряд ценных биологических и питательных веществ: аскорбиновую кислоту, легкорастворимые углеводы, сырой протеин, каротин, сырой жир, водорастворимые и зольные вещества, сырую клетчатку и лигнин.

Одним из способов повышения питательной ценности коры является ее *осахаривание* гидролизом гемицеллюлозы до моносахаридов в водной среде. Измельченную кору обрабатывают в автоклавах с тремя объемами воды при 130-150°C в течение 4 ч. Содержание растворимых сахаров в коре осины повышается при этом с 3,8 до 14%.

Осиновую кору используют и для выпуска *витаминных концентратов*. В данном случае ее жирорастворимые компоненты экстрагируют бензином-растворителем. После его отгонки образуется полутвердый продукт темно-зеленого цвета с приятным запахом зелени. Витаминный концентрат обладает положительным биологическим действием, особенно на кур и цыплят.

Налажено также производство *кормовых дрожжей* из технологической щепы и опилок. Питательной средой для их выращивания служат нейтрализованные гидролизат или барда. Полученную дрожжевую суспензию сгущают, обезвоживают и высушивают.

Сухие гидролизные кормовые дрожжи содержат, %: 48-52 белка, 13-16 углеводов, 2-3 жиров, 22-40 безазотистых экстрактивных веществ, 6-10 золь. По общей питательности 1 кг кормовых дрожжей соответствует 1,15 кормовой единицы. Их употребляют как белково-витаминную добавку в рационе питания животных и птиц.

Находит применение кормовая *осахаренная древесноволокнистая масса*. Ее получают размолот технологической щепы в дефибраторах на волокно, с добавлением 15-30% кормового гидролизного сахара.

Максимальная доля замены объемных кормов добавками составляет: кормами из коры — 5%, полуфабрикатами из осиновой коры или осахаренной древесноволокнистой массы — 10%.

Второе направление переработки древесных отходов — их использование в *индустриальных технологиях*.

Одним из основных методов здесь является получение *строительных материалов*: древесно-цементных масс, древесностружечных, древесноволокнистых и древесно-корьевых плит, древесно-слоистых пластиков, теплоизоляционных изделий.

Около 40% кусковых отходов древесины перерабатывается в плинтусы, оконные рамы, двери, бруски малого сечения, другие мелкие изделия.

Технологическую щепу, помимо изготовления строительных материалов и изделий, используют в качестве сырья при производстве сульфитной и сульфатной целлюлозы, полуфабриката тарного картона, гидролизного спирта и т.п.

Технологическую щепу, полученную из отработанных деревянных шпал, пропитанных антисептиком, применяют в качестве энергетического топлива (фирма «Emeru Tree», Брутон, Англия). Производительность установки составляет более 100 т щепы/сут. Некоторые другие возможные способы утилизации деревянных шпал отмечены Н.Н. Жуковой с соавторами (Технологии...).

Применяют также *технологии сжигания и газификации* древесных отходов в кипящем слое. В частности, на цементном заводе Rüdersdorfer (Германия) полученные горючие газы направляют в систему циклонных теплообменников перед кальцинатором. Другим вариантом является использование выработанного газа для отопления паровых котлов электростанций. При этом 150 тыс. т/год древесных отходов заменяют ~70 тыс. т угля и на примерно 170 т снижают эмиссию углекислого газа в атмосферу (Albrecht...).

Отходы древесины могут утилизироваться и непосредственно, *без переработки*. Так, сосновая стружка применяется для доочистки промышленных нефтесодержащих сточных вод в кассетных фильтрах отстойников. Их загрузка может быть целиком из стружки или комбинированной: стружка — сипрон, стружка — керамзит и т.п.

Абразивные свойства опилок делают их полезными при уборке полов производственных и общественных помещений, окраске и чистке меховых и ковровых изделий, полировании и шлифовании металлов, ошпывании птиц, изготовлении мыла и карборунда.

Опилки применяются также как вспучивающий материал при производстве керамзита, в качестве очень дешевого наполнителя при выпуске пористого кирпича и черепицы, получении неразмываемых сырьевых глин. Сухие опилки пригодны как теплоизоляция в зданиях легкого типа. Кроме того, их используют для заполнения пустот при упаковке стеклянных и фарфоровых изделий, консервов.

Часть опилок употребляется в качестве подстилки в животноводческих помещениях.

Вместе с тем международное агентство по изучению рака в 1994 г. классифицировало древесную пыль как канцероген для человека, в связи с наличием убедительных доказательств канцерогенного эффекта в отношении пазух носа (Сансер...).

10.6. Макулатура

Макулатура — один из распространенных видов отходов, производственных и бытовых. Она включает различные типы упаковки (бумага, картон), типографскую продукцию (газеты, журналы, плакаты, книги), чертежи, писчую бумагу и т.п. Макулатура состоит главным образом из целлюлозы, вырабатываемой из древесины, и является вторичным сырьем для ряда отраслей промышленности, прежде всего целлюлозно-бумажной. Из 1 т ее можно получить 0,7 т бумаги или картона, заменить ею 0,85 т целлюлозы и сэкономить 4,4 м³ древесины. При этом применение макулатуры чрезвычайно выгодно, позволяя сохранить значительные материальные и энергетические ресурсы (табл. 10.4).

Таблица 10.4
Показатели изготовления бумаги из первичного сырья и облагороженной макулатуры (на 1000 т)

Показатели	Первичное сырье	Макулатура	Сокращение
Первичное сырье, т	1100	0,0	100
Технологическая вода, м ³	178600	152000	15
Энергия, кДж	25122	9540	62
Количество выбросов в атмосферу, т	49	20	59

В дополнение к этим данным (Бобович...) приведем улучшение показателей, полученных при организации производства газетной бумаги из 100% обесцвеченной макулатурной массы на испанской фабрике «Papelera Peninsular», где было выявлено снижение расхода воды и энергии соответственно на 62 и 86%, количества загрязнений, поступающих в грунт, сточные воды и воздух, на 92% (Технологии...2000).

Потребление макулатуры в последние десятилетия росло быстрыми темпами. Так, в 1997 г. ее сбор в Европе составил 34 млн т, а степень ее утилизации достигла, %: 71 Германия, 53 Япония, 50 Швеция, 46 США, 41 Франция, 80 Мексика. В России в этом же году переработано 29% макулатуры при объеме ее образования около

2 млн т. В целом степень ее использования в Европе оценивается в 49%, а в мире — 37%. В США свыше 200 бумажных фабрик, или почти треть общего количества подобных предприятий, работает исключительно на макулатуре. Мощность фабрик по производству газетной бумаги из 100% макулатурной массы достигла 270-370 тыс. т/год (Германия, Великобритания).

Однако не все отходы бумаги и картона могут быть утилизированы в бумажной промышленности. Большой процент продукции технического назначения изготовляют с применением пластмасс и различных покрытий, окрашивают, проклеивают и т.п. Прежде чем направить эти виды бумаги и картона на переработку, от них отделяют инородные примеси. Ориентировочно максимальное содержание макулатуры при изготовлении бумаги и картона представлено ниже, %:

Неотбеленная крафт-бумага	10-25
То же, отбеленная	5-15
Комбинированный картон	90-100
Бумага газетная	100
То же, писчая высококачественная	10-80
То же, упаковочная, типографская	10-80

Ограничения связаны с ухудшением качества выпускаемой продукции при увеличении в сырье вторичных материалов. Ухудшение предопределяет несколько причин:

- старение вторичных ресурсов из-за многократной регенерации;
- повышение в макулатуре доли веществ, вводимых в бумажную массу при получении специальных сортов бумаги;
- трудность удаления новых видов печатных красок, используемых в современных способах печати, например при ксерокопировании, электрографии.

Основными потребителями макулатуры являются предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, перерабатывающие более 50% ее массы, промышленность стройматериалов и др. Она входит в состав многих сортов картона (многослойный, переплетный, серый упаковочный, гофрированный), обоев и бумаги (газетная, офсетная, копировальная, туалетная, упаковочная и т.д.).

Технологии утилизации отходов бумаги включают несколько основных стадий их подготовки к переработке: измельчение до необходимых размеров; прессование измельченной бумажной массы в прямоугольные кипы; увязку кип с созданием поверх них проволочного каркаса.

На первой операции применяют специальные измельчители бумаги, самые мощные из которых — машины типа Рино (Нидерланды). Они универсальны и пригодны для любых видов бумажных отходов.

Конструкции прессов разнообразны, они создаются в вертикальном и горизонтальном исполнении, развивают усилия прессования более 60 т. Масса кипы ($800 \times 880 \times 300 \div 1600$ мм) может превышать 500 кг.

Основные технологические операции переработки макулатуры в бумагу и картон включают:

- дезагрегацию исходного сырья на отдельные кусочки и пучки волокон;
- очистку целлюлозно-бумажной массы от посторонних примесей;
- ропуск агрегированных кусочков и пучков на отдельные волокна;
- сортировку и сгущение волокнистой массы до необходимой концентрации;

- облагораживание целлюлозной массы.

Деагрегация макулатуры производится с помощью роторных гидроразбивателей вертикального и горизонтального типов. Ее измельчают до состояния, позволяющего транспортировать бумажную массу насосами для дальнейшей обработки и удалять крупные механические включения. Гидроразбиватели при диаметре ротора до 3500 мм и частоте его вращения 400 мин⁻¹ имеют производительность до 240 т/сут. Диаметр ванны аппарата достигает 6,5 м.

Как правило, гидроразбиватели работают в непрерывном режиме при концентрации массы 2,5-3,5%; при этом тяжелые примеси удаляются через специальную камеру, в которой они предварительно промываются водой с целью исключения потерь волокна.

При деагрегации макулатуры, содержащей различные смолы, применяют химические добавки и регулируют рН среды и температуру. При переработке массы с включениями мочевино- или меламиноформальдегидных смол процесс ведут при 60-80°C в кислой среде (рН 3,5-4,5). Измельчение бумажных отходов с полиамидными включениями осуществляют в щелочной среде (рН 10-11) и при температуре 50-60°C.

Дезинтегрированную массу далее очищают от мелких тяжелых включений в аппаратах циклонного типа как при высокой (6%), так и низкой (3,5-5,5%) концентрации пульпы. Операцию заканчивают, когда консистенция полученной водно-целлюлозной суспензии позволяет перекачивать последнюю на дальнейшую обработку насосами.

Для роспуска целлюлозной массы на отдельные волокна за рубежом используется специальное оборудование — энштиперы. Они работают по принципу конических дисковых мельниц при большой частоте вращения ротора (до 300 мин.⁻¹). Отечественная промышленность выпускает пульсационные мельницы для разволокнения производительностью до 270 т/сут.

Сортировка очищенной разволокненной массы проводится в два этапа. Вначале на плоских вибрационных установках осуществляется грубая сортировка: из макулатуры удаляются тяжелые и легкие приме-

си. Тонкая сортировка (второй этап) осуществляется на центробежных машинах. Существуют сортировочные машины и другой конструкции, например барабанные, а также вихревые конические установки.

Облагораживание целлюлозной массы при переработке газетной, книжной, журнальной и другой типографской макулатуры предполагает удаление из нее печатных красок и повышение белизны масс после диспергирования. Содержание краски в различных видах отходов составляет 0,5-0,7%. Она включает 15-30% сажи (углерода) и 70-85% масел и смол. В настоящее время в России и мире облагораживается 65-70% используемой газетно-журнальной макулатуры.

Процесс удаления краски начинается с отделения ее частиц от волокна при воздействии на них химических веществ (сода, пероксид натрия или водорода). В качестве отбеливающих химикатов используют гипохлорит натрия NaClO и гидросульфит натрия NaHSO_3 , пероксид водорода, кислород. Разрушение связи между краской и волокном ускоряется при повышении температуры во время роспуска массы в гидроразбивателе.

Удаление отделившейся от волокон краски осуществляют обычно двумя способами: промывкой и флотацией. Последняя более распространена, так как характеризуется меньшим (на 20-25%) расходом электроэнергии и, особенно, воды (5 м³/т против 90). К недостаткам флотации относится необходимость применения загрязняющих окружающую среду флотореагентов, регулирующих свойства пульпы.

Из возможных способов флотации в настоящее время предпочтение отдается ее реализации в конструкциях типа Ecocell. За последних несколько лет этот способ внедрен на более чем 60 зарубежных поточных линиях приготовления макулатурной массы. При равных технологических результатах он повышает производительность на ~20%, а при равной производительности увеличивает степень белизны и качество целлюлозы вследствие пониженного содержания в ней клейких и других загрязнений. Он же сокращает потери волокна (Технологии... 2000).

Распушенная, очищенная и отбеленная волокнистая масса является прекрасным сырьем для производства разнообразной бумажной продукции и картона. Ее используют в технологиях, принятых в целлюлозно-бумажной промышленности для переработки первичного сырья из древесины. Так, в США построено 12 крупных фабрик для получения обесцвеченной макулатурной массы, которую вводят в композицию писчих, печатных и санитарно-гигиенических бумаг вместо белой цветной. Общая мощность предприятий США, Канады и других стран по производству товарной обесцвеченной макулатурной массы из смешанной конторской составляет более 1 млн т/год при степени использования 60-70% (Андреева...).

В последние годы в зарубежной практике ярко выражена тенденция использования мощнейших энерготехнологических возможностей вращающихся печей по обжигу цементного клинкера для сжигания разнообразных промышленных отходов. Часть из них представлена бумагой и картоном. Так, в Германии с 1991 г. на одном из цементных заводов сжигают до 55 тыс. т/год бумажных отходов, перемешанных с сырьевой смесью. При неизменившихся качестве цемента и состоянии окружающей среды нововведение позволяет экономить 8% тепла, расход которого снижен с 3600 до 3300 кДж/кг клинкера.

Как уже отмечалось, еще одна область применения макулатуры — ее использование при производстве строительных материалов. В частности, налажено промышленное получение «эковаты», экологически чистого теплоизоляционного материала, состоящего из 80% бумажной макулатуры и 20% нелетучих антипиренов, например борной кислоты и буре. Она может выпускаться в насыпном виде (объемная плотность 35-70 кг/м³), в виде матов, жидких составов с клеем КМЦ (Иванов).

Другой теплоизоляционный материал («Эколит») производят как в стационарных условиях — изготовление плит, так и в «построечных» — заливочным способом, в том числе при отрицательных температурах (до -20°C),

Технология получения теплоизоляционных плит включает измельчение сырья (макулатура, опилки, стружка, кора деревьев), перемешивание с вяжущими (магнезиальным, пеногипсом, вспененным стеклом и др.). Характеристика изделий: плотность 90-450 кг/м³, теплопроводность 0,05-0,14 Вт(м·К), прочность при сжатии 0,12-0,15 МПа.

Для приготовления смесей заливочной технологии используют мобильную установку УППП-1600 производительностью 1600 л/ч. Опыт строительства каркасно-монолитных малоэтажных зданий из «Эколита» в настоящее время накоплен в Московском регионе, Воронеже, Екатеринбурге и т.д. (Звягина...).

Известны и другие виды стройматериалов с применением бумажных отходов. В частности, фирма «SWAP GmbH» (Германия) изготавливает поддоны из 70% макулатуры и 30% свежего крафт-лайнера (грузоподъемностью до 1,5 т, размеры 800×1200 мм, масса 10 кг). По окончании срока службы поддоны можно использовать для получения вторичного волокна.

Не утилизируемая в настоящее время макулатура отправляется в отвал.

Отходы сельского хозяйства и мясопереработки

11.1. Краткая характеристика

Сельское хозяйство и мясопереработка — базовые отрасли народного хозяйства. В настоящее время в мире только зерна производится около 2,0 млрд т, мяса — порядка 200 млн т. Столь значительные масштабы выпуска продукции обуславливают весьма существенные количества отходов сельского хозяйства (растениеводство, животноводство) и мясопереработки. В частности, масса послеуборочных пожнивных остатков, корней зерновых культур (рожь, пшеница, овес) и картофеля обычно равна 3-6 т/га. Значительно больше оставляют травы: однолетние (вика, люпин и др.) — 8-12 т/га, многолетние (клевер, люцерна, тимофеевка и пр.) — 12-25 т/га.

В соответствие с зарубежными данными (*Утилизация...* 1985), количество отходов растениеводства составляет 100-150% объемов типичных урожаев полевых культур (помидоры, сахарная свекла, картофель), сои, риса, пшеницы и других зерновых. Это означает, что только ежегодная масса отходов урожая зерновых в мире может быть оценена на уровне 3 млрд т.

Отходы животноводства также весьма существенны и, по оценке автора, равны по навозу 1,0-1,5 млрд т. По мясопереработке они достигают 100 млн т/год.

Сельскохозяйственное производство России создает ежегодно 250 млн т органических отходов, из которых около 140 млн т приходится на растениеводство и порядка 80 млн — на животноводство (Масаев...).

Таким образом, с учетом изложенного и других данных, к наиболее крупнотоннажным видам отходов относятся образуемые при уборке урожая, в гидролизном производстве (меласса, лигнин), навоз и отходы мясопереработки. В определенном смысле к ним принадлежат и выведенные из обращения в результате нерациональной обработки земли сельскохозяйственного назначения, а также загрязненные почвы (Кн. 2, разд. 5.3.2). Как и отходы, рассмотренные в предыдущей главе, они представлены высокомолекулярными органическими соединениями, однако отличаются от них непромышленным происхождением.

Далее рассматриваются основные технологии утилизации отходов сельскохозяйственного производства и мясопереработки, за исключени-

ем лигнина, направления использования которого освещены ранее (разд. 10.4).

11.2. Остатки уборки урожая

При уборке урожая остатками являются ботва, стебли, листья, корни, отбракованные плоды, обрезанные ветви плодовых деревьев и т.п. На 75-90% они состоят из воды, остальная их часть — сухое вещество: безазотистые (углеводы, лигнин, воски, смолы, дубильные компоненты) и азотистые (белки) соединения, зольные элементы (5-10%).

Известно несколько направлений утилизации этих отходов.

Некоторые из них можно перерабатывать, *запахивая* в верхний слой почвы. При этом себестоимость работ не превышает расходов по подготовке земли к посеву.

Следует отметить, что в большинстве остатков уборки урожая соотношение углерода и азота колеблется от 40:1 до 80:1, т.е. они богаче углеродом и беднее азотом, чем чернозем. В последнем оно изменяется от 10:1 до 20:1. Повышенное соотношение углерод/азот может «сжечь» почвенную микрофауну и микрофлору. Во избежание этого отходы необходимо *запахивать* в землю сразу же после уборки урожая. Тогда до следующего сева пройдет достаточно времени, чтобы оптимизировать пропорции углерода и азота.

Внесение азотных удобрений также восстанавливает указанное соотношение. Однако их применение может привести к тому, что в результате ранней вспашки, наступления сезона дождей, чередования заморозков и оттепелей возникнет опасность эрозии почвы.

Сжигание — еще один метод переработки пожнивных отходов. Оно может быть организовано непосредственно на почве в местах их образования, а также в передвижных и стационарных установках.

Сжигание на месте привлекательно тем, что быстро ликвидируется избыток углерода. Однако оно сопровождается сильным загрязнением воздуха.

Сжигание в передвижных печах позволяет избежать этого, но дорого и экономически оправдано лишь на полях ценных семенных трав.

За рубежом созданы разнообразные *стационарные установки* для сжигания растительных отходов мощностью от 1,6 до 8,0 МВт с прямым и косвенным подогревом теплоносителя. Отходы не содержат серы, поэтому являются достаточно экологически чистым видом топлива с низшей теплотворной способностью 13-15 МДж/кг и выходом летучих до 80%.

В качестве топлива используются лузга подсолнечника и риса, сечка соломы, стержни початков кукурузы, стебли кукурузы и подсолнеч-

ника. При этом сжигание мелкодисперсных видов топлива (лузги и сечки) проводят во взвешенном слое.

В России топочные устройства на растительных отходах выпускаются в ограниченных масштабах. Однако на Украине в последнее десятилетие 20 в. создана технология *газификации* лузги подсолнечника (Пологовский маслоэкстракционный завод).

Ежедневно на предприятии образуется до 120 т лузги. Попытки ее непосредственного сжигания в топке вызвали трудности, обусловленные значительным недожогом материала. Поэтому был разработан слоевой газогенератор прямого процесса с периферийным и центральным паро-воздушным дутьем и вращающейся колосниковой решеткой, введенный в опытно-промышленную эксплуатацию в 1995 г. В настоящее время сооружают и другие газогенераторы. Полученный газ сжигают совместно с мазутом в топках котлоагрегатов. Их реконструкция при этом не требуется — достаточно заменить одну из горелок, и котел становится двухтопливным (Масаев...).

Следует отметить возможность применения зольных остатков от сжигания растительных отходов при *производстве вяжущих* портландцементного типа. Известна, например, высокая пуццолановая активность золы пшеничной соломы. Зольность последней составляет 8,6% при содержании в ней до 73% SiO_2 . Дополнительно укажем другие традиционные способы применения соломы: гидролиз для получения лигнина, пищевой клетчатки, целлюлозы, выпуск фурфурола, компостирование.

Новое направление утилизации — использование адсорбционных свойств некоторых отходов уборки урожая и его первичной обработки.

В одном из первых патентов *в качестве адсорбента* нефтепродуктов предложено применять высушенные стержни початков кукурузы. Затем они отжимаются в валках и очищаются сильным растворителем органических веществ. Отжатая нефть пригодна в качестве топлива, стержни используются повторно. Расход адсорбента составляет 10 дм^3 на 1 м^3 нефти (Brown).

В настоящее время известно эффективное применение и других адсорбентов растительного происхождения для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и сточных вод. Их готовят из шелухи риса, лузги гречихи, костры льна, отходов производства оливкового масла и т.п. Свойства сорбентов: насыпная плотность 80-150 $\text{кг}/\text{м}^3$; удельная поверхность — 500-1000 $\text{м}^2/\text{г}$; емкость поглощения по нефтепродуктам 300-1000%; период насыщения нефтепродуктами 10-30 мин; регенерирование и повторное использование не менее 5 раз; пожаро- и взрывобезопасность, нетоксичность; хранение в течение нескольких лет без ухудшения адсорбционных свойств (Переработка...).

Известны и другие отрасли утилизации отходов уборки урожая: получение спиртов, корма (барды) для сельскохозяйственных животных, биогаза, компоста и т.п. Эти технологии рассматриваются далее в целом, без акцента на остатки уборки урожая.

11.3. Переработка мелассы

11.3.1. Общие сведения

Меласса является одним из побочных продуктов производства сахара из свеклы. Количество сухих веществ в ней составляет 75-83%. Они состоят из 44-53% сахаров (сахарозы до 51%); 14,5-15% азотистых (общих, аммиачных, амидных, аминокислотных, бетаиновых, протеиновых) и 16-17% безазотистых веществ; 8,5-12% золы. Минеральная часть несахаров мелассы включает сернокислые, хлористые, углекислые и фосфорнокислые соли калия, натрия, кальция и железа, ряд микроэлементов. Кроме того, в отходе содержатся витамины.

Основное направление утилизации мелассы — ее комплексная переработка на спиртовых заводах. В СССР на них ежегодно использовалось около 2 млн т этого материала.

На спиртовой завод мелассу доставляют в основном по железной дороге в цистернах или автомобильным транспортом в автоцистернах. На нем она хранится в закрытых металлических резервуарах, оборудованных устройствами для обогрева паром в зимнее время. Емкость резервуаров должна обеспечивать непрерывную работу завода в течение не менее 5 мес., т.е. до нового урожая свеклы.

Технология производства этилового спирта из мелассы основана на ферментативном сбраживании сахаров дрожжевыми микроорганизмами. Она включает подготовку сырья и аппаратуры к сбраживанию и непосредственно сбраживание, а также перегонку бражки. Наиболее эффективное использование мелассы достигается при ее переработке с сахаром-сырцом.

Подготовка смеси к сбраживанию состоит из ряда операций: тепловой обработки (пастеризация и стерилизация); антисептирования; подкисления кислотами; внесения питательных солей; приготовления мелассного сусла и раствора сахара-сырца.

Тепловая обработка имеет целью обезвреживание посторонней микрофлоры мелассы стерилизацией и пастеризацией.

Стерилизация осуществляется нагреванием мелассы котельным паром в теплообменниках до 109-110°C и выдерживанием при этой температуре 1-2 мин. За это время полностью подавляются молочные

бактерии, дикие дрожжи, плесневые грибы и т.п. Стерилизации подвергается и аппарататура сбраживания.

Пастеризация проводится при более низких, чем стерилизация, температурах (85-95°C) и продолжительной выдержке (50-60 мин).

Сахар-сырец подвергают тепловой обработке после его растворения в горячей воде. Температуру раствора (90-95°C) в течение 40-65 мин поддерживают, подогревая его острым паром. После этого сахарный раствор охлаждают до 25-30°C и в смеси с холодной мелассой направляют на последующие стадии процесса.

Тепловое воздействие на мелассу сочетается с обработкой ее *анти-септиками* (формалин, сульфол, хлорная известь) и кислотами (серной, соляной). Обеззараживание раствора сахара-сырца кислотами не допускается, применяют только антисептики.

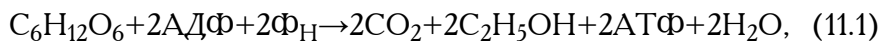
Подкисление мелассы производится минеральными кислотами, главным образом для создания рН среды, оптимальной для размножения дрожжей и защиты их от действия инфекции. Затем подкисленная меласса выдерживается 8-12 ч в емкостях суточного запаса.

Питательные соли вносятся на стадии приготовления водного раствора одновременно с введением антисептиков и его тепловой обработкой.

Сусло готовят, разбавляя мелассу чистой водой до концентрации 20-28%. Это обуславливается тем, что в натуральном виде меласса не сбраживается из-за высокой концентрации сахара и несахаров. Сусло необходимо готовить на чистой артезианской воде или стерильных конденсатах упаренной барды. Однако ряд спиртовых заводов использует прудовую или речную воду, которая представляет опасность для чистоты процесса брожения. Поэтому перед употреблением она должна обеззараживаться.

Для *сбраживания* мелассного и смешанного мелассно-сахарного сусла в этиловый спирт применяют культуры дрожжей-сахаромицетов. Они представляют собой одноклеточные микроорганизмы, относящиеся к классу аскомицетов (сумчатых грибов).

Процесс сбраживания углеводов (глюкозы) носит анаэробный характер и передается суммарной реакцией



где ATP — аденозинтрифосфорная кислота; ADP — аденозиндифосфорная кислота; P_H — неорганический фосфат.

ADP и P_H переходят в ATP за счет энергии окисления в специфических реакциях фосфорилирования, осуществляемых при внутриклеточном дыхании. В свою очередь, ATP является единственным и универсальным источником энергии для функциональной деятельности клетки.

На мелассных спиртовых заводах России применяются непрерывно действующие бродильные установки, состоящие из 8-10 аппаратов (ча-

нов), последовательно соединенных нижними переточными трубопроводами. Чаны представляют собой цилиндрические конусные сосуды с отношением высоты к диаметру, равным 1,4-1,5. В каждом из них в непосредственной близости от дна устанавливается пропеллерная мешалка, заключенная в направляющий кожух. Для разрушения пены, накапливаемой в головных по ходу потока чанах, предусматривается установка верхних переточных трубопроводов, расположенных непосредственно над уровнем жидкости. Пена, переходя по ним из головных чанов в последующие, разрушается, растворяясь на поверхности бражки. Общая продолжительность процесса в батарее равна 17-20 ч.

Температура брожения во всех аппаратах должна составлять 29-31°С.

Зрелая бражка из последнего бродильного аппарата насосом подается на сепаратор для выделения дрожжей-сахаромицетов. Отсепарированная бражка поступает в сборник и служит исходным сырьем для производства спирта. Она представляет собой многокомпонентную и многофазную систему, основу которой составляет водный раствор, содержащий 6-10 об.% спирта и сопутствующих ему летучих примесей. Кроме того, в бражке имеются дрожжевые клетки, коллоиды, а также до 10% нелетучих растворенных веществ (несброженный сахар, декстрины, аминокислоты и азотистые вещества, клетчатка, минеральные соли).

11.3.2. Перегонка и ректификация спирта

Технология получения спирта включает:

- его извлечение перегонкой из бражки, отделение дробины, дрожжей, коллоидов и органических нелетучих веществ;

- получение эспирацией (испарением) низкокипящих летучих примесей из спиртового дистиллята;

- концентрирование спирта из разбавленных растворов ректификацией и одновременное отделение сивушной фракции с высококипящими (сивушными) компонентами;

- окончательную очистку концентрированного спирта эспирацией. Она применяется для стабилизации его качества и очистки от метанола и промежуточных примесей, снижающих органолептические характеристики спирта;

- концентрирование примесей низкокипящих (головных) и высококипящих (хвостовых). При этом данные фракции концентрируются в обособленных секциях.

Перечисленные операции осуществляются в брагоректификационных установках (БРУ), имеющих 3-4 колонны, потребляющие пар-теплоноситель. Обычно это бражная, эспирационная и ректификацион-

ная колонны. Они снабжены дефлегматорами (устройства для разделения газовых смесей и паров в процессе дистилляции и ректификации) и конденсаторами; оснащены кипятивильниками, вспомогательными устройствами и средствами контроля и автоматизации технологического процесса. Основное количество теплоты выносится спиртовым паром в конденсаторы и отводится из БРУ охлаждающей водой.

В бражной колонне должно быть не менее 24 тарелок. Бражку следует нагревать до максимальной температуры, т.е. кипения (93-94°C). При перегонке недогретой бражки, например с температурой 70°C, пара потребуется на 20-25% больше, а также увеличиваются потери спирта с бардой. Однако нежелателен и избыток пара, увеличивающий объем дистиллята и, как следствие, снижающий содержание спирта в нем.

Удаление из этилового спирта низкокипящих летучих примесей в эпорационных колоннах осуществляется с минимальными тепловыми затратами, если растворы содержат от 10 до 25 об.% спирта. При этом в дистиллят удаляются все примеси, в том числе сивушное масло. Выход очищенного спирта в колонне с 40 тарелками составляет более 97%; примеси отбираются в концентрированном виде.

Концентрирование спирта из растворов, не содержащих или содержащих малые количества сивушных примесей, достигается на 10-15% меньших теплотозатратах.

Обычное потребление пара на 1 дал ректифицированного спирта концентрацией 96,2 об.% составляет, кг: 55-58 на трехколонной установке, в том числе 18-25 в бражной, 7-12 в эпорационной и 18,5-23 в ректификационной колоннах.

Производительность БРУ достигает 6000 дал/сут.

Выход продуктов при перегонке и ректификации равен, % от алкоголя в бражке: 97,5-98,0 пищевого ректифицированного спирта; 0,5-3,5 головной фракции этилового спирта; 0,2-0,4 сивушного масла; 0,6-1,2 потерь при ректификации.

Головная фракция перерабатывается с получением дополнительного количества ректифицированного спирта. Из сивушного масла выделяют чистые изоамиловый, изобутиловый и пропиловый спирты.

Общий выход спирта из нормальной мелассы находится на уровне 92,4% от теоретического по реакции (11.1) и составляет 66,5 дал на 1 т условного крахмала.

11.3.3. Утилизация отходов перегонки и ректификации

При переработке мелассы, кроме этилового спирта, образуется ряд продуктов, которые можно отнести к отходам ее производства. Это

диоксид углерода, дрожжи-сахаромицеты, выделенные из зрелой бражки, дрожжи-сахаромицеты, выделенные из барды, барда.

Утилизация диоксида углерода основана на том факте, что газы, выделяющиеся при брожении в герметически закрытых чанах, на 99,0-99,5% представлены CO_2 . В качестве примесей в них обнаруживаются, об. %: 0,4-0,8 спиртов; 0,01-0,04 эфиров; 0,08-0,09 кислот, а также следы альдегидов. Диоксид углерода бродильных газов после очистки от примесей выпускается как товарный жидкий или твердый продукт.

Жидкий CO_2 вырабатывался на 126 спиртовых заводах СССР. Его себестоимость была в 1,5-2,0 раза ниже, чем на специализированных предприятиях.

На ряде спиртовых заводов организовано производство твердого диоксида углерода (сухого льда). Он имеет в три раза большую, чем у льдосоляной смеси, холодопроизводительность и не содержит влаги, поэтому его широко применяют для обеспечения низких температур хранения, транспортирования и реализации замороженных или охлажденных пищевых продуктов.

Отработавшие дрожжи-сахаромицеты, выделенные из зрелой бражки, - это активные, живые клетки с влажностью 75%. Их выход при нормальной технологии брожения составляет 1,6-1,8 кг на 1 дал спирта. Они используются для производства прессованных хлебопечкарных дрожжей в цехах при спиртозаводах. Дрожжи выделяют из зрелой спиртовой бражки перед подачей ее на перегонку. Промыв водой, их обычно прессуют на рамных фильтр-прессах и затем фасуют на автоматах и полуавтоматах в бруски массой 1000, 500, 100 и 50 г.

Отработавшие дрожжи-сахаромицеты, выделенные из барды, отличаются от дрожжей зрелой бражки тем, что прошли брагоперегонный аппарат. Как следствие, они представлены мертвыми клетками. Их влажность составляет 75-80%, выход при нормальной технологии равен 1,0-1,2 кг на 1 дал спирта. Эти микроорганизмы используют для получения дрожжевых белковых продуктов или сухих кормовых дрожжей при выделении из барды и последующем обезвоживании на сушилках. Количество сухих дрожжей 10%-й влажности находится на уровне 390-410 г на 1 дал спирта.

Барда послеспиртовая, или последрожжевая, содержит 10-12% сухих веществ, в том числе около 3% неорганических соединений и органические вещества, %: 0,2-0,4 редуцирующих сахаров; 0,6-0,8 глицерина; 1,5-2,0 органических кислот; 0,2-0,4 аминокислот. Зольность сухой барды составляет 35-36%. Реакция барды кислая (рН 4,5-6,0). Ее выход равен 90-120 л на 1 дал спирта. При наличии цехов хлебопечкарных дрожжей он увеличивается до 150-170 л на 1 дал.

Низкая концентрация сухих веществ и нестойкость при хранении вызывают необходимость предварительного упаривания послеспиртовой меласной барды, иначе она быстро обсеменяется различными микроорганизмами и закисает с образованием метана, индола, скатола (последние представляют собой кристаллические органические продукты гетероциклического ряда). Сгущение барды до 60% и более предохраняет ее от разложения. При этом не изменяются все питательные вещества барды: сахара, аминокислоты, бетаин (производное глицерина), витамины, а также микроэлементы.

Области применения барды разнообразны. Так, в упаренном виде она является эффективной добавкой в корм сельскохозяйственных животных. Кормовая ценность ее равна 60-70% от мелассы. Она же служит хорошей средой для выращивания кормовых дрожжей. Известно также использование сгущенной барды как пластификатора цементно-сырьевых шламов, бетонов и железобетонов, при производстве гранулированного органо-минерального удобрения. Из нее можно получать глицерин, ацидин, глютаминую кислоту. Ее сбраживание в анаэробных реакторах позволяет выделить на 1 кг снятого ХПК 0,65 м³ биогаза, содержащего 45% метана (*Олейничук...*).

Эффективность переработки мелассы в целом такова, что многие спиртовые заводы из каждой ее тонны, содержащей 750-770 кг сухих веществ, получают 310-320 л спирта, 10-13 кг СО₂, около 100 кг пресованных, с 75%-й влажностью, хлебопекарных и до 85 кг сухих кормовых дрожжей. Комплексная переработка мелассы позволяет достичь свыше 150% прибыли в сравнении с однопродуктовым производством. При этом выход этилового спирта из мелассы более высок, чем, например, из 1 т сахарного тростника (65 л) и маниока (80 л). В то же время этанол из сахарного тростника в конце прошлого века заменял более 90% внутреннего потребления бензина в Бразилии (кн. 1, разд. 14.2.6).

11.4. Использование сырья смешанного происхождения

Данный вид отходов составляют смеси растительного и животного *генезиса*.

11.4.1. Производство биогаза и сопутствующих продуктов

Информация о производстве биогаза как об одном из основных процессов промышленной биотехнологии изложена ранее (Кн. 1, разд. 12.4.2). Здесь

рассматривается одно из прикладных направлений биотехнологии — утилизация с целью выработки биогаза из смеси растительных и животных остатков. Обычное их соотношение составляет около 6:4.

Первые исследования по получению горючего газа из органических отходов начали проводить еще в конце 19 в. в Великобритании, а затем в Германии и Франции. На внутрифермских установках получали биогаз, отличающийся низкой теплотворной способностью и используемый преимущественно для отопления фермы и жилища, иногда как топливо для тракторов и машин. Однако в целом низкий технический уровень по сути кустарных установок, наличие на мировом рынке достаточного предложения природного топлива обусловили неконкурентность биогаза вплоть до 60-х гг. 20 в. Его себестоимость была в 3-6 раз более высокой, чем традиционных источников энергии (электричество, нефтепродукты, природный газ и т.п.).

Последующий прогресс в технологиях, стремительный (примерно на порядок) рост цен в 60-е и более поздние годы 20 в. на природное топливо дали качественно новый импульс развитию производства биогаза. В настоящее время оно рассматривается в двух основных направлениях — внутрихозяйственного и промышленного производства.

Во внутрихозяйственном плане созданы серийные биогазовые устройства различной производительности для крестьянских подворий, фермерских и других сельскохозяйственных предприятий. Так, в России разработаны установки для утилизации органических отходов, образующихся на крестьянском подворье, имеющем 5-6 голов крупного рогатого скота (КРС) или других животных и птиц. Они способны использовать ежедневно 50-200 кг отходов (навоза КРС, помета птицы, твердых бытовых отходов, фекально-мочевых стоков, растительных остатков) при влажности не менее 85% с получением 50-200 кг жидких удобрений и 2,5-12 м³ биогаза. Последнее эквивалентно 1,4-6,7 кг топочного мазута.

Установки по утилизации всех видов органических отходов фермерского хозяйства в России, имеющего 25-30 голов КРС, или 250-300 свиней, или 2500-3000 птицы, включают два метатенка объемом 5 м³ каждый, газгольдер «мокрого типа» полезным объемом 12 м³. В сутки они перерабатывают до 1 т отходов (влажность не ниже 85%), производят до 40 м³ биогаза с общей теплотворной способностью 920 МДж, что эквивалентно 22,4 кг топочного мазута, или 256 кВт·ч электроэнергии, и выдают до 1 т органических удобрений. Количество последних (360 т/год) достаточно для 120-360 га пахотных земель. Собственные потребности установки в энергии составляют 25-30% от производимой (Масаев...).

Разрабатываемый и внедряемый в России для внутрихозяйственного пользования типоразмерный ряд установок охватывает и других потребителей. Созданные биоэнергетические устройства характеризуются суточной производительностью, равной по исходному субстрату 0,02-600 м³ и по биогазу 0,2-9000 м³. Области их применения, помимо отмеченных выше, — садово-огородные участки, частный сектор, крупные сельскохозяйственные комплексы (Анаэробные...).

Наряду с внутрихозяйственным использованием во многих странах мира освоено промышленное производство биогаза на крупных предприятиях. Централизованные заводы перерабатывают навозные и другие отходы близлежащих сельскохозяйственных предприятий, отпуская для внешнего потребления очищенный биогаз с содержанием СН₄ до 95%. Очистку от основных примесей (СО₂, Н₂S), снижающих теплотворную способность биогаза и вызывающих значительную кислотную коррозию технологического оборудования (резервуары, компрессоры, детали двигателей внутреннего сгорания), осуществляют различными методами, в частности щелочными растворами (натрия, калия, кальция, аммиака, фенолята натрия), водными суспензиями фосфоритов и т.п.

В качестве дополнительного субстрата для анаэробной ферментации, кроме сельскохозяйственных, используют также бытовые отходы, осадки канализационных систем, торф.

Суточная производительность биозаводов достигает 70 тыс. нм³ и более газа. Они могут, например, обслужить несколько откормочных комплексов с общим числом голов КРС свыше 100 тыс., выдать очищенный метан с теплотворной способностью до 39000 КДж/нм³, а также протеиновые кормовые добавки и азотсодержащие органические компосты. Переработку осуществляют в замкнутом технологическом цикле с рециркуляцией сырья, воды и субпродуктов.

Технологическая схема одного из первых заводов с промышленной утилизацией навоза (Калифорния, США) предусматривает подачу твердого навоза из хранилища конвейером в резервуар-накопитель. В нем его разбавляют водой и подогревают до нужной температуры с использованием солнечной энергии. Из накопителя стоки направляют в два метатенка. Образующийся в них биогаз отводится в газгольдер, а сброженный осадок — в резервуар, из которого его подают для обезвоживания в центрифугу. После этого осадок поступает на открытую площадку для естественной сушки и в дальнейшем применяется в качестве кормовой добавки. Фугат отводится для удобрения полей (рис. 11.1).

Отметим, что только часть сырья при производстве биогаза подвергается метановому сбраживанию. Обычно разлагается около 70% органических веществ, остальные образуют остаток. Он включает вещества трех видов: содержащиеся в исходных отходах и защищенные

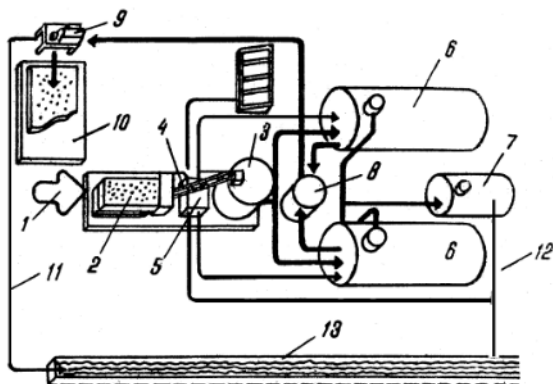


Рис. 11.1. Технологическая схема установки для переработки навоза в биогаз и кормовые добавки:

- 1 — поступление твердого навоза из откормочных предприятий; 2 — расходный склад навоза; 3 — резервуар-накопитель для приготовления навозных стоков; 4 — конвейерная установка; 5 — водонагреватель; 6 — метатенк; 7 — газгольдер; 8 — резервуар для жидкого осадка; 9 — центрифуга; 10 — площадка для сушки осадка; 11 — фугат; 12 — биогаз для использования; 13 — земельные поля

от бактериального разложения лигнином и кутином; новые бактериальные клетки; небольшое количество летучих жирных кислот.

Остаток прежде всего используют в качестве удобрения. Преимущество этого направления заключается в том, что в остатке в органической или аммонийной форме сохраняется практически весь азот, содержащийся в исходном сырье. Чтобы свести к минимуму потери аммиачного азота, сброженный остаток необходимо хранить в глубоких ямах или резервуарах с минимальной площадью поверхности, с которой улетучивается аммиак. В наибольшей степени азот сохраняется тогда, когда остаток вносят в почву за несколько дней до сева или культивации. Если он разбрасывается по поверхности почвы, то при продолжительном отсутствии осадков почти весь аммиачный азот улетучивается.

Эффект использования остатка на полях аналогичен получаемому на других органических веществах. Урожайность, в частности, увеличивается на 15-20%.

Важно, что, хотя часть патогенных организмов и паразитов исходного сырья выживает, каких-либо вспышек заболеваний, связанных с применением несброженных остатков в качестве удобрений, не наблюдается.

На некоторых предприятиях остаток, содержащий ценные питательные вещества, перерабатывается на кормовые добавки. Например, производятся кормовой белок и кормовые добавки с долей протеина 12% и более.

Помимо твердого остатка, используется также жидкая фракция навоза после его анаэробной переработки. Обычно она отвечает требованиям, предъявляемым к качеству сточных вод органами охраны природы. Например, БПК₅ в ней снижается на 90-94%. Это позволяет в 2-3 раза увеличить норму полива такими стоками. Важно и то, что в жидкой фазе навоза практически отсутствуют цветные металлы, наличие которых неизбежно, например в городских коммунальных стоках.

11.4.2. Получение компоста и удобрений

Компостирование — биохимический процесс преобразования органических *твердых* отходов в стабильный, подобный гумусу продукт. В принципе он может быть как аэробным, так и анаэробным, хотя современное компостирование является по преимуществу аэробным. Это обусловлено тем, что оно протекает быстрее, реализуется при более высоких температурах и осуществляется без заметных запахов. Аэробный процесс складывается из мезофильной и термофильной стадий, выполняемых соответственно при 15-30 и 45-60°C. На практике в большинстве случаев используют оба интервала температур.

Аэробное компостирование имеет много общего с естественным гниением и разложением. Его отличие заключается в том, что оно проводится в контролируемых — по температуре, влажности, кислороду и т.д. — условиях.

Твердые отходы для компостирования, за небольшим исключением, должны быть органическими. К ним можно отнести, например, бумагу, древесину, навоз, отходы приготовления пищи, обработки зерна и т.п.

Основными факторами, влияющими на образование компоста, являются, прежде всего, влажность, температура и рН среды.

Теоретически оптимальное содержание влаги при компостировании должно составлять 100%. Практически оно часто равно 75-85%. Действительно, очевидно, что если все поры перерабатываемой массы будут заполнены водой, то это приведет к недостатку кислорода в ней.

Диапазон оптимальных температур образования компоста достаточно широк — примерно от 35 до 55°C. Эти значения — нечто среднее между оптимальными температурами для различных форм микробов, участвующих в процессе.

Предпочтительный интервал рН обычно находится в пределах 5,5-8.

Компостирование включает несколько последовательных операций: сортировку, размалывание, созревание компоста, хранение.

К материалам, которые необходимо удалять перед размалыванием, относят консервные банки, различные металлы, стекло и керамические изделия, лишнюю бумагу. Отделение последней позволяет в некоторых случаях уменьшить слишком высокое отношение C/N , которое нежелательно (разд. 11.2). Следует извлекать также ветошь синтетических волокон, которая оказывает весьма отрицательное влияние на изготовление компоста, будучи практически неразлагаемой.

Консервные банки и другие предметы из черного металла обычно выделяются магнитной сепарацией при перемещении отходов по конвейеру. Ветошь и неметаллические материалы изымаются вручную. Излишняя бумага удаляется вентилятором.

Размалывание твердых отходов ускоряет последующий процесс образования компоста, делает более однородной и улучшает его структуру, увеличивает восприимчивость массы к воздействию влаги, аэрации и микробов. Идеальным считается такой минимальный размер частиц, который не вызывает нежелательного уплотнения пульпы. Для городских отходов он составляет 2,5-5 см.

Созревание компоста начинается после складирования материала в штабеля или помещения его в механические аппараты. Начало активной работы бактерий легко устанавливается по повышению температуры массы, которая после 4 сут обычно достигает максимума.

Высота трапециевидного в поперечном сечении штабеля не должна превышать 1,5-2,0 м при его ширине у основания, равной 2,5-3,0 м. Успешное компостирование предусматривает непрерывное перемешивание штабеля, например от краев его основания к центру. Это при частоте перемешивания не реже 1 раза в 2-3 сут обеспечивает аэробность процесса.

Механические аппараты для компостирования снабжаются перемещающимися лопастями. В горизонтальных аппаратах они передвигают компостируемый материал к люку, через который он падает вниз и вновь поднимается вверх. Другой способ сочетает механическое перемешивание с принудительной аэрацией компостируемой массы вращающимися в ней колонковыми шнеками, имеющими сопла, через которые в материал подается воздух. Механические аппараты снабжаются также устройствами для поддержания необходимых температуры и влажности.

Физическая структура и другие свойства материала в процессе компостирования подвергаются изменениям. Так, штабель постепенно приобретает коричневый или коричнево-серый оттенок, компост теряет свой характерный начальный запах и приобретает «запах земли».

Общая продолжительность образования готового продукта зависит от условий окружающей среды, составляя 10-20 сут. Окончание процесса определяется по началу снижения температуры массы.

Созревший компост сортируют, рассеивая его по фракциям. Самую крупную из них используют на больших сельскохозяйственных площадях, мелкую — на приусадебных и садово-огородных участках.

Готовый компост, или, иначе, перегной, способствует некоторому накоплению фосфора и азота — основных питательных веществ в почве. Однако более важно, чем эффект влияния питательных веществ, физическое воздействие перегноя на почву. Последний улучшает соотношение воздуха и воды в ней, увеличивая тем самым ее способность удерживать влагу и обеспечивая значительно большее развитие корневой системы растений.

Что же касается роли компоста как полноценного удобрения, то в обычном смысле он им не является. Об этом свидетельствует его химический состав, %: до 40 С; 0,6-1,6 N; 0,2-0,4 К; 0,25-0,4 Р. Из него следует, что компост имеет недостаточное для удобрений содержание азота, фосфора и калия.

Исходя из изложенного, можно полагать, что использование компоста оправдано в качестве почвы, создаваемой в искусственных условиях. В частности, его применение способствует решению проблемы рекультивации земель в районах открытых горных работ, потерявших верхний растительный слой. Он же перспективен при восстановлении земель, покрытых шахтными породами, золами, различными шламами.

Современное состояние производства компоста до недавнего времени нельзя было признать удовлетворительным. Так, в США даже в период максимального выпуска компоста на эти цели привлекалась только очень небольшая, менее 1%, часть твердых отходов. В Европе она также составляла 1-2%. Компост в ней использовался в основном для особо ценных сельскохозяйственных культур, например в виноградарствах.

Причиной недостаточного применения компоста является его высокая стоимость. Затраты на его производство сопоставимы с требуемыми для сжигания отходов, при этом сельское хозяйство не заинтересовано в использовании материалов, не улучшающих состава почвы и не являющихся полноценным удобрением. Другая трудность применения компоста заключается в сезонности его сбыта. Он может быть внесен на поля только перед посевом или в конце созревания растений, но не во время их роста.

Однако общая тенденция к развитию малоотходных производств и совершенствованию технологий на базе их автоматизации и механизации привела к тому, что в 80-х гг. 20 в. было отмечено очень быстрое развитие различных методов компостирования отходов (Kompostierung...). В частности, в Голландии разработана новая перспективная

продукция Nutrivar, состоящая из смеси компоста с навозом в соотношении 5:1. Продукт с положительными результатами апробирован на площади 75 га, что послужило основанием для увеличения производства смеси с 30 до 200 тыс. т/год (Aerobe...). Перспективна также, судя по результатам исследований, компостная смесь из растительных остатков со сточными водами свиноферм (Очистка...).

11.5. Непищевые отходы животного происхождения

11.5.1. Ресурсная база

Современные животноводство и мясоперерабатывающая промышленность (бойни, пищевое производство, холодильники) отличаются достаточно высокой степенью использования сырья.

Ранее подробно рассмотрено производство биогаза из отходов смешанного происхождения, значительную долю которого, вплоть до 100%, может составлять навоз (разд. 11.4.1).

Весьма эффективно использование навоза в качестве удобрений. Продолжительными полевыми испытаниями показано, например, что при его внесении средняя урожайность зерновых на песчаных и глинистых почвах может быть повышена более чем на 50% (*Folia...*).

Иногда прямое применение навоза, в частности свиноферм, не приемлемо из-за высокого содержания соединений азота. Получить в этом случае положительный результат можно, прибегая к 1,5-3-кратному разбавлению навозной жижи или к более сложным способам. Так, одна из американских технологий предусматривает обработку навоза свиноферм на решетках или механических ситах с выделением твердой и жидкой фракций. Жидкая фаза далее накапливается в аэрируемом биопруде, а отделенная твердая фракция обезвоживается и сушится. Вода биопруда используется для полива полей кормовых культур. Высушенный осадок обрабатывают реагентами с получением твердых удобрений (*Apparatus...*).

Навоз применяют также как окомковывающую жидкость при производстве сельско- и лесохозяйственных удобрений. Гранулирование начинается с быстрого перемешивания 30-40% жидкого навоза с материалом, включающим кальций- или магнийсодержащие вещества (оксиды, гидроксиды или карбонаты) и предварительно обезвоженную часть навоза. Смешение сопровождается разогревом массы до 80-95°C за счет экзотермической реакции гидратации неорганических материалов, выполняющих роль связующего. К смеси добавляют оставшийся жидкий навоз, дезинфицирующие и дезодорирующие добавки, полученную композицию окомковывают (заявка 4201198 ФРГ).

Кроме навоза, значительное количество отходов чисто животного происхождения, перерабатываемых отдельным потоком, приходится на долю боен, пищевой промышленности и т.п. Распределение исходной живой массы выглядит при этом следующим образом, %: 64 на продукты переработки для пищевых целей; 12 на корма; 10 на техническую продукцию; 14 – не утилизируемое сырье.

В пищевых продуктах используют мясную и, не полностью, костную части, субпродукты, кровь. Все отходы имеют непищевой характер. Их составляют традиционные жидкие (разливы крови, шлам, бульон), твердые (кость и мясо-костные конфискаты, рого-копытное сырье, щетина и волосы), мякотные неutilizированные органы животного) и нетрадиционные (каньга, жиромасса сточных вод, яичная скорлупа и др.) материалы.

Ресурсы непищевых отходов достигают, % от массы мяса на костях: 6,4-6,8 для крупного рогатого скота; 5,5-5,9 для свиней; 17,5 для мелкого рогатого скота, чуть больше (18) для прочих видов животных. Среднегодовые нормы сбора этих отходов существенно ниже, чем их ресурсы, и, в частности, равны, %: 0,05-0,4 для рого-копытного сырья; 0,2-0,9 для отходов колбасного, консервного и полуфабрикатного производств. Нормы сбора отходов при переработке перо-пухового сырья и яиц составляют, % от исходного количества: по 15 для пера куриного, пера и пуха водоплавающей птицы, 40 для подкрылка, 12 для яичной скорлупы.

11.5.2. Типовые технологические решения и новые тенденции

В настоящее время на мясоперерабатывающих предприятиях сложилась достаточно традиционная схема переработки отходов, обычно реализуемая в специализированных цехах или участках основного производства. Наряду с ней в последние годы получают развитие и некоторые новые направления утилизации непищевого сырья.

Традиционное направление обращения с отходами включает несколько стадий.

В тех случаях, когда отходы не могут быть отправлены на переработку в течение суток, предусматривается их консервирование или, в зимний период, естественное замораживание. Для консервирования свежее сырье измельчают до крупности 20-30 мм и менее, затем смешивают в фаршмешалке с консервантом (пиросульфит натрия или калия) в количестве 1,5-2,0% от исходной массы и раскладывают в деревянные бочки.

Допускается также консервирование поваренной солью (20% от исходного сырья). Для этого свежий, остывший до 18-20°C материал

плотно укладывают в бочки, пересыпая каждый ряд солью. Чем плотнее укладка, тем продолжительнее допустимый срок хранения сырья.

Консерват рекомендуется хранить в сухом, проветриваемом помещении или под навесом (в летнее время — до 3 мес.). Перевозить его можно в металлических контейнерах или в специально оборудованных автомобилях.

Сырье с добавкой пиросульфита на технически оснащенном предприятии перерабатывают без удаления консерванта, а при использовании поваренной соли его предварительно промывают в течение 10 мин. в проточной воде.

Консервированный материал можно передавать и на заводы по производству мясо-костной муки, утилизирующие другие отходы животноводства (трупы павших животных, птицы и др.).

Основная стадия переработки пищевых отходов в традиционной схеме — получение из них кормовых и технических продуктов.

При производстве сухих кормов кишечные конфискаты и желудки предварительно освобождают от содержимого. Остаточную кровь и шлам коагулируют в отдельной емкости острым паром в течение 15-20 мин. и в количестве до 15% добавляют в массу сырья перед его подачей на измельчение.

На измельчение до частиц размером менее 50 мм обычно поступает смесь, состоящая из 70% мякотного сырья и 30% кости. После этого она поступает на тепловую обработку в обезвоживатель, осуществляемую за счет подачи пара давлением 0,35-0,4 МПа в рубашку и шнековый вал аппарата. При продолжительности варки 20 мин. сырье с температурой не ниже 90°C непрерывно выгружается из обезвоживателя и поступает на дополнительное измельчение в молотковую дробилку. После него продукт крупностью менее 30 мм элеватором доставляется в шнековую сушилку непрерывного действия с продолжительностью пребывания в ней 40-45 мин. Высушенный продукт с влажностью не более 10% остужается холодной водой, подаваемой в рубашку и шнековый вал охлаждения. После этого он измельчается в молотковой дробилке, просеивается через сито с отверстиями диаметром 3 мм, очищается от металломагнитных примесей и упаковывается.

Выход кормовой муки составляет 28% исходной массы.

При тепловой обработке выделяется также до 3% жира и до 20% бульона. Через решетку в днище обезвоживателя они непрерывно отводятся в жиρούловитель. Отделенный в нем жир сливается. Бульон при наличии потребителей используется в рационах свиней.

На мясоперерабатывающих предприятиях малой мощности, если на них отсутствует комплектное оборудование, для переработки всех видов непищевых отходов животного происхождения применяют вакуумные котлы для производства сухих животных кормов и кормового

(технического) жира. Корпус котла представляет собой горизонтальный сварной сосуд с эллиптическими днищами и двойными стенками, в полость между которыми подается пар для обогрева.

Возможности типовой технологической схемы в настоящее время использованы далеко не полностью. Один из современных приемов улучшения ее показателей — обработка непищевых отходов в среде расплавленного жира, обеспечивающая стерилизацию сырья без герметизации системы. В этом случае, за счет весьма плотного контакта жидкого жира-теплоносителя с высокой теплоемкостью и сырья при температуре около 150°C, влага отходов интенсивно испаряется. Однако кратковременный высокотемпературный нагрев меньше разрушает аминокислоты белков, чем более продолжительная низкотемпературная теплообработка по стандартной схеме. Как следствие, качество получаемой кормовой муки повышается.

Изменение температуры и влажности сырья в горячем жире с температурой 150°C характеризуется следующими данными:

Продолжительность обработки, мин:	3	5	10	12	15
Температура смеси, °С	100	102	110	119	130
Содержание влаги в сырье после обработки, мин	39,6	30,1	15,1	10,1	4,2

Из этих данных следует, что необходимая влажность (10% и менее) при температуре смеси 119-130°C достигается примерно за 12 мин. В традиционной технологии для этого требуется около 20 мин.

Для разделения полученной смеси и обезжиривания шквары применяют центрифугирование при температуре порядка 130°C. Степень извлечения жира при этом превышает 76% его исходного содержания. Кроме того, биологическая ценность кормовой муки, выработанной по описанной технологии, в сравнении с полученной в вакуумном котле на 28% выше.

Обработка отходов в расплавленном жире выполняется в установках непрерывного действия.

Как уже отмечалось, кроме традиционной схемы реализации отходов в специализированных цехах или участках основного производства, в последние годы развивается направление их использования вне основных (индустриальных) методов, т.е. утилизационные технологии. К ним можно отнести получение биогаза, применение в качестве биотоплива, глубокую очистку сточных вод с извлечением ценных компонентов.

Производство биогаза из отходов на бойнях предусматривает предварительное измельчение остатков мышечных тканей, желудков, каныги (содержимого желудков) и т.п. Утилизация этой массы осуществля-

ется в двух последовательно установленных реакторах. Температура в первом из них составляет 37°C, а во втором 55°C. Содержание твердой фазы в исходных отходах равно примерно 12%, продолжительность их пребывания в каждой метатенке 7 сут.

Производство биогаза при очистке сточных вод скотобоев является одним из наиболее эффективных направлений. Показатели работы метатенки: продолжительность пребывания в них исходных материалов 12 сут., нагрузка органических веществ 7,7 кг/(м³·сут.), степень разложения последних 45%, выход биогаза порядка 470 нм³/т загрузки (Тимофеев).

Получаемый биогаз применяется как топливо для обогрева метатенков, для производства электроэнергии. При этом на нужды самой установки приходится не более 40% ее выработки. Сброженный осадок не содержит тяжелых металлов и токсичных химических соединений, поэтому без ограничений может быть использован в качестве удобрений (Кампнег...) или при изготовлении компоста (*Schuchardt...*).

В целом можно отметить, что количество биогаза из отходов сельского хозяйства и мясопереработки позволяет сократить потребление ископаемого топлива на 3% (Lucke).

При утилизации отходов скотобоев в качестве топлива их сжигание производится во вращающихся печах. Твердые фракции подаются в них шнеком, жидкие и газообразные совместно с воздухом и основным (жидким) топливом поступают в горелку. Характеристики печи: диаметр 2,1 м; мощность ~7 МВт; часовая подача воздуха для сжигания отходов 9000 нм³, для распыления жидкого топлива 1500 нм³ (Pariel).

Недавно принятый итальянский закон № 49 от 9.03.2001 г. предписывает использовать в качестве вторичного топлива трупы павших животных и животную сырьевую муку при угрозе ее заражения патогенной микрофлорой, например вирусом коровьего бешенства (губчатого энцефалита). Сжигание может выполняться в том числе и на оборудовании цементных заводов.

Такая же практика реализуется во Франции. В ней в 2000 г. производители цемента сожгли 200 тыс. т животной сырьевой муки, в том числе 70 тыс. т в цементных печах. В этом же направлении развивается утилизация потрохов и животного жира на немецких цементных заводах (Use...).

Кроме сжигания, для сточных вод скотобоев в настоящее время созданы технологии и оборудование их очистки с утилизацией извлеченных полезных веществ, прежде всего жира. Наиболее простым методом здесь является переработка с получением технического жира. Ее осуществляют в вакуумных котлах, автоклавах и на установках непрерывного действия.

Канализационные осадки и стоки

Данный вид отходов находится в обширных зонах, охватывающих селитебные территории и социальную сферу населения. Естественно, что объектом рассмотрения в главе являются лишь некоторые сегменты отмеченных зон, связанные с образованием канализационных осадков и стоков и обращением с ними.

12.1. Осадки

12.1.1. Состав, количество, направления утилизации

Осадки сточных вод представляют собой выделенные из последних при их физической, химической, физико-химической, биохимической или комбинированной обработке твердофазные примеси.

В зависимости от типа сооружений, используемых для очистки сточных вод, и способов выделения из них, осадки можно разделить на следующие виды: грубые (отбросы), задерживаемые решетками; тяжелые (песок), улавливаемые песколовками; плавающие (жировые вещества), накапливаемые в отстойниках; взвеси, осаждаемые в первичных отстойниках; активный ил вторичных отстойников (микроорганизмы с адсорбированными и частично окисленными загрязнениями, извлеченными из сточных вод при биохимической очистке); анаэробно сброженные в метатенках; аэробно стабилизированный активный ил или его смесь с осадком из первичных отстойников в сооружениях типа аэротенков; активный ил или осадок в сгустителях или уплотнителях; осадки, обезвоженные на механических аппаратах, подсушенные на иловых площадках или термически высушенные.

Основную часть сухого в осадке первичных отстойников (в среднем 60-75%) и активного ила (порядка 70-75%) составляют органические вещества. Органическая часть активного ила в основном представлена веществами белкового происхождения (до 50%) при содержании жиров и углеводов соответственно до 30 и 10%. В осадке белков примерно в два раза меньше, а углеводов в 2,5-3,0 больше, чем в активном иле.

Следует отметить огромную бактериальную загрязненность осадков. В них имеются кокки, палочки, спираиллы. Из патогенных микроорганизмов встречаются возбудители желудочно-кишечных и других заболеваний, большое число яиц гельминтов.

Консистенция осадков городских сточных вод, как и других дисперсных материалов, зависит от их влажности. Первичные и сброженные осадки при величине последней свыше 90% представляют собой жидкую текучую массу, при 86-90% они сметанообразны, при 80-86% — грязеобразны. При более низкой влажности они сохраняют приданную им форму, походя на слегка влажную землю. На сходном уровне происходит изменение консистенции активного ила в зависимости от его влажности.

Столь высокие значения влажности, при которых осадки коммунальных стоков сохраняют приданную им форму, существенно отличают их от других дисперсных материалов, например рудных концентратов. Для последних эти значения обычно не превышают 10-12%. И для тех и для других материалов величины влажности, при которых сохраняется приданная твердому форма, соответствуют их максимальным молекулярным влагоемкостям (подробнее: кн. 1, разд. 5.4.1).

Элементный состав осадков изменяется в широких пределах. В частности, в сухом веществе осадков первичных отстойников содержится, %: 35-88 С; 4,5-8,7 Н; 0,2-2,7 S; 1,8-8 N; 7,6-35,4 O. Сухое вещество активного ила имеет, %: 44-76 С; 5-8 Н; 0,9-2,7 S; 3,3-9,8 N; 12,5-43,2 O (*Туровский*). В осадках присутствуют также соединения кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, цинка, хрома, никеля и др.

Гранулометрический состав свежих осадков первичных отстойников обычно представлен следующими фракциями, %: 5-20 частиц крупнее 10-7 мм, 9-33 размером 7-1 мм, 50-88 менее 1 мм от массы сухого вещества. Сброженный в метатенках осадок по сравнению со свежим мельче и однороднее по структуре. В частности, частицы размером менее 1 мм составляют в среднем 85%. В активном иле эта фракция достигает 98%.

Количество осадков коммунальных сточных вод, по разным данным, составляет, млн т по сухому веществу: по 1,0-1,5 — Великобритания, Франция, Италия; 2,5 — Германия; до 10 — Западная Европа в целом; 1,5 — Япония.

Распределение отходов по направлениям их утилизации в различных странах варьирует. В США оно выглядит следующим образом, %: 36 — удобрения, 16 — сжигание, 10 — вывоз на поля, 38 — в накопителях. Распределение в Западной Европе, %: 33 — удобрения, 15-20 — депонирование, 4-11 — сжигание, до 10 — рекультивация ландшафтов, 1-3 — компостирование. Однако с 2006 г. вступил запрет ЕС на депонирование отходов. Предполагается также внести в директиву 86/278 ЕС по охране ОС изменения, существенно ограничивающие применение осадков СВ и содержащихся в них тяжелых

металлов при использовании в сельском хозяйстве. Таким образом, в Западной Европе доминирующими в ближайшей перспективе становятся термические методы утилизации осадков сточных вод.

В России, по различным оценкам, ежегодно образуется до 2 млрд м³ осадков с влажностью 96-97%, или порядка 80-100 млн м³ по сухому веществу. Уровень их использования оценивается в 1,0-1,5% (Протасов).

Автор полагает, что при водопотреблении в России 260 л/сут на одного жителя, населении страны 145 млн человек и содержании в канализационных стоках порядка 0,5% твердого ежегодное количество осадков в пересчете на сухое вещество составляет около 65 млн т.

Технологические схемы очистки СВ и выделения из них осадков в настоящее время реализуются на весьма мощных сооружениях, производительность которых может составлять несколько миллионов кубометров стоков в сутки. Их технологические решения включают, как правило, механическую, биохимическую очистку, доочистку и обезвоживание (Кн. 2, разд. 4.4.1).

12.1.2. Области применения

12.1.2.1. Сжигание

Для сжигания осадков канализационных (городских) сточных вод применяют главным образом печи с кипящим слоем, а также многоподовые и циклонные (разд. 1.5).

Печи с кипящим слоем за последние 30-40 лет получили наибольшее распространение не только для сжигания, но и сушки осадков. Их широко применяют в США, Германии, Франции, Японии и других странах.

Как известно, при сжигании в этих печах осадки подают в псевдоожиженный слой инертного материала (песок с размером частиц 5-1 мм), нагретый до температуры, обеспечивающей воспламенение отходов.

Первый в России и Восточной Европе завод по сжиганию осадков с использованием печи «КС» был сдан в эксплуатацию на центральной станции аэрации (ЦСА) Санкт-Петербурга (1997 г.).

На ЦСА Санкт-Петербурга поступает до 1600 м³/сут сточных вод. При их механической и биохимической очистке образуется до 5000 м³/сут. осадков с влажностью 95,0-96,6%. Из них одну половину составляют осадки первичных отстойников, а вторую — избыточный ил. После обезвоживания в центрифугах и предварительного нагрева-

ния до 40-45°C содержание сухого вещества в осадках достигает 35% и их направляют на сжигание в печи «КС» конструкции «Пирофлюид».

«Пирофлюид» (рис. 12.1) имеет цилиндрический корпус с помещенной в него загрузкой (37 т кварцевого песка размером 2,0-2,4 мм). Воздух для псевдоожижения и горения (коэффициент избытка 1,4) предварительно подогревается в трубчатом теплообменнике экономайзера до 500-700°C и подается через патрубки, расположенные по всей поверхности сводчатого пода, которые обеспечивают равномерное распределение дутья. Вертикальная скорость подачи воздуха составляет 0,65-1 м/с. Изнутри печь облицована огнеупорным кирпичом.

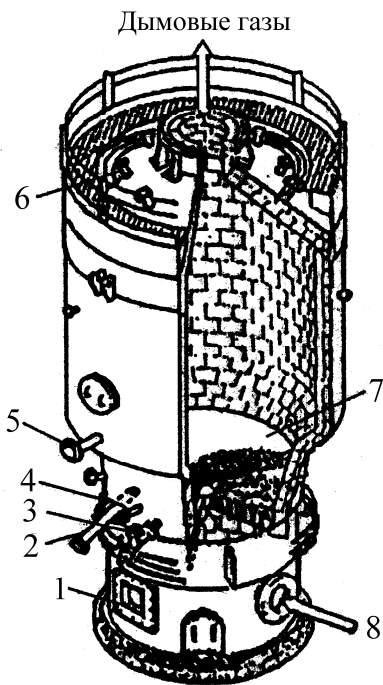


Рис. 12.1. Печь Пирофлюид:

1 — горелка для запуска; 2 — опорожнение песка; 3 — сжигаемый осадок; 4 — дополнительное горючее; 5 — вторичный воздух; 6 — впрыскивание воды; 7 — слой песка; 8 — воздух для сжигания

Обезвоженный осадок на выходе из центрипрессов забирается поршневыми насосами высокого давления и через инжекторы вводится в раскаленный слой песка, в котором воспламеняется. Его сгорание повышает температуру в верхней части печи до 850°C. Пребывание осадка в ней в течение 5 с достаточно для полного сгорания его органики: в золе остается менее 1% горючих веществ. Газы, покидающие печь при 850-870°C, поступают в теплообменники для подогрева воздуха (КПД утилизации тепла около 25%). Затем они направляются в к/у для выработки пара (КПД утилизации порядка 65%) и далее с температурой 250-300°C подаются на газоочистку.

Работа печи «Пирофлюид» полностью автоматизирована, постоянный контроль и поддержание температуры в ней осуществляются регулированием ввода осадка, подачи дополнительного топлива, температуры предварительного подогрева и расхода воздуха для горения.

На ЦСА установлены четыре печи диаметром 6,7 м, которые обрабатывают 2,5-2,8 т/ч сухого вещества каждая (Гумен...)

Дымовые газы сжигания содержат золу-унос, соединения тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb и др.), кислотные газы (HCl, HF, SO₂). Для их очистки используют многоступенчатую систему. Вначале они освобождаются от пыли в электрофильтре, где задерживается 92-99% золы-уноса, частиц тяжелых металлов. Далее газы охлаждаются с 250-300 до 80°C в кислой водной среде (рН 2-3) колонны Вентури. Здесь же улавливаются кислотные примеси (HCl, HF), остаток золы-уноса и возгоны тяжелых металлов. Промывная вода циркулирует в замкнутом контуре. Лишь небольшая ее часть после нейтрализации удаляется в канализацию и поступает в голову очистных сооружений. Затем газы направляют в промывную колонну с щелочным раствором, где улавливается сернистый ангидрид (оксиды азота при сжигании практически не образуются вследствие низкой температуры этого процесса). Щелочность раствора поддерживается добавлением свежих порций NaOH.

Принятая схема газоочистки удовлетворяет наиболее жестким российским и европейским требованиям к выбросам загрязняющих веществ (табл. 12.1).

Таблица 12.1

Содержание загрязняющих веществ, мкг/нм³, в отходящих газах печи «КС» при сжигании осадков ЦСА г. Санкт-Петербурга (Кармазинов...)

Загрязнитель	Дир-ва 2000/ 76/ЕС	Фактически	Загрязнитель	Дир-ва 2000/ 76/ЕС	Фактически
SO ₂	50	0,15-0,22	Ni	0,5	0,00089
HCl	10	0,20-0,25	Pb	0,5	0,0022
HF	1	0,10-0,15	Cr	0,5	0,0022
NO _x	200	2,5-3,7	Cu	0,5	0,0038
Взвешенные в-ва	10	2-3	Mn	0,5	0,0036
Hg	0,05	0,000025	Диокс. и фур ₃	0,1	0,017
Cd	0,05	0,0011	нг/нм ³		

Технология предусматривает использование вторичных ресурсов, образующихся при сгорании осадка бытовых стоков.

Так, подлежит утилизации зола (50-70 м³/сут.). В настоящее время в количестве 30 т/сут. ее применяют при производстве кирпича на НПО «Керамика». После завершения рекультивации полигона планируют

ется также направление ее на производство других строительных материалов. Этому способствует крупность (средний размер частиц 0,35 мм) и состав золы, %: 50-54 SiO₂, 8-11 Al₂O₃, 15-17 CaO, 6-7 P₂O₅.

Пар к/у полностью обеспечивает производственные и бытовые помещения ЦСА отоплением и горячим водоснабжением, используется для снабжения внешних потребителей.

Технология подготовки и сжигания осадка ЦСА г. Санкт-Петербурга в значительной степени воспроизводит применяемые в других странах, например на крупнейшем в мире заводе в Дордрехте (Нидерланды) производительностью 90 тыс. т/год по сухому веществу (Schlammverbrennungsanlage...).

В схемах некоторых других зарубежных заводов имеются отличия, касающиеся отдельных технологических операций.

Так, например, на заводе фирмы Hoechst (Германия) сжигание в «КС» реализуют в две стадии, с организацией первичной и вторичной зон горения. В первичной сжигание осуществляют с коэффициентом α избытка воздуха, меньшим единицы. Это приводит к сгоранию топлива преимущественно до оксида углерода, снижению максимальной температуры и содержания кислорода в ядре факела, увеличению его длины, уменьшению скорости образования NO_x. Дополнительное количество воздуха для достижения общего значения $\alpha > 1$ подают во вторичную зону, дожигая в ней СО до диоксида углерода. Однако этот процесс вследствие разбавления продуктами горения из первичной зоны осуществляется при более низких, чем при одностадийном сжигании, температурах, что обеспечивает общее уменьшение выбросов NO_x.

Иногда в печь «КС» дозируют оксид кальция для связывания SO₂, с той же целью в поток отходящих газов могут впрыскивать смесь активированного угля и извести.

Разработан способ сжигания осадков при сверхзвуковой скорости подачи кислорода в печь «КС». Как следствие, ее производительность увеличивается на 40%, удельные расходы природного газа и воздушного дутья снижаются соответственно на 35 и 15%. Сокращаются также выбросы CO₂ и NO_x в атмосферу (Sauerstoff...; O₂ injection...).

Технология сжигания при 1000-1200°C активного ила и осадков очистных сооружений в топке с «КС», внедренная в Токио (Япония), предусматривает использование пара теплоагрегатов для выработки электроэнергии (When...; Mc Cann).

Многоподовые печи для сжигания городских осадков рассмотрены ранее (рис. 1.2). Они используются в Германии, ЮАР и других странах. В частности, длительное время хорошо известный завод по сжиганию городских осадков с использованием четырех многоподовых печей работает на

очистной станции г. Франкфурта-на-Майне (Германия). Производительность каждой из четырех технологических линий составляет 2 т/ч.

В согласии с принятой технологической схемой осадок первичных отстойников и избыточный активный ил после уплотнения в радиальных отстойниках до 3-4% твердого поступают в подогреватель. Здесь они нагреваются до 60°C теплом от котла с масляным теплоносителем (см. ниже). Подогрев облегчает обезвоживание осадка в центрифугах и позволяет сократить при этом расход флокулянта до 50%. Обезвоженные до 25-30% осадки подвергаются предварительной сушке и сжигаются.

Две последние, и важнейшие, операции проводятся в одном комбинированном агрегате. В нем многоподовая сушилка (верхняя часть агрегата) совмещена с зоной кипящего слоя для сжигания осадков (в нижней части). Отходящие газы (850°C) утилизируются в котле с масляным теплоносителем. Далее они с температурой 180°C поступают в электрофильтр и затем в мокрый скруббер. После него их подогревают от 40 до 105°C, что облегчает выброс газов из дымовой трубы: увеличивается разность плотностей последних и атмосферного воздуха.

Печи циклонного типа используются на некоторых зарубежных очистных станциях для сжигания термически высушенных пылевидных осадков. Сушка осадков осуществляется за счет теплоты отходящих газов этих печей.

В нашей стране технологическая линия по сжиганию осадков и илов биохимических очистных сооружений действует на опытно-производственной базе НПО «Техэнергохимпром», расположенной на территории очистных сооружений г. Орехово-Зуева (Бернадинер...).

Линия производительностью 150 кг/ч по твердым и пастообразным материалам включает приемные и расходные контейнеры отходов, кольцевой циклонный реактор с верхним выходом дымовых газов через водоохлаждаемую вставку, полый испарительный скруббер и тканевый фильтр.

Отходы из скруббера питателем подаются в воздушное сопло циклонного кольцевого реактора (рис. 12.2), расположенное под углом к тангенциальному

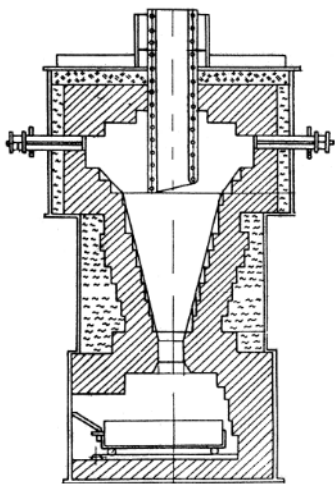


Рис. 12.2. Циклонный кольцевой реактор для обезвреживания высушенных осадков и илов биологических очистных сооружений

потоку высокотемпературных продуктов сгорания природного газа. В кольцевом пространстве между ограждением печи и водоохлаждаемой вставкой органическая часть отходов сгорает, а минеральная выводится частично в виде твердого шлака через воронку реактора, частично с дымовыми газами как пыль.

При легкоплавкой минеральной составляющей в отходах циклонный реактор эксплуатируется в режиме жидкого шлакоудаления.

С 80-х гг. 20 в. получило развитие применение коммунальных осадков и ила в качестве добавки к пылеугольному топливу. В частности, в г. Люнене (Германия) построена энергетическая установка, на которой предусмотрено введение коммунального шлама в уголь, обезвоживание и сушка полученной смеси с ее применением в качестве топлива (теплотворная способность 4400 кДж/кг). При годовом расходе последнего 240 тыс. т получают 37 МВ энергии перегретого пара, которая используется в паровых турбинах. На собственные нужды установки расходуется 25% получаемой электроэнергии, остальное передается соседним предприятиям (Low-cost...).

Однако стремление повысить эффективность переработки осадков диктует необходимость увеличения единичной мощности применяемых для сжигания агрегатов.

Одним из возможных решений здесь является интеграция ресурсов осадков отдельных очистных сооружений. Так, во Франции образовано объединение 104 муниципальных управлений, строящее сооружения кооперативного пользования (Mogier...).

Другое решение заключается в утилизации осадков как добавки к пылеуглю на современных крупных электростанциях.

Установлено, что существующие энергетические установки (КС, многоподовые, колосниковые), работающие на угле, без дополнительных капитальных вложений и конструктивных изменений легко справляются с введением в него 5% осадков, предварительно обезвоженных до менее чем 60%. При этом стоимость сжигания 1 т осадка составляет лишь 17 марок против 95 на специализированной установке (Корр...).

Для повышения эффективности очистки отходящих газов совместного сжигания пылеугля и осадков практикуется впрыск бурогоугольного кокса в электрофильтры и использование угольных адсорберов. В данной схеме степень улавливания столь опасного загрязнителя, как ртуть, увеличивается до 75-85% (Wirling...).

12.1.2.2. Производство биогаза

Биогаз при обращении с коммунальными отходами выделяется при сбраживании осадков первичных отстойников и избыточного активного ила в метатенках при термофильном режиме его реализации.

Биогаз на станциях аэрации г. Москвы направляется для получения пара в котлах ДКВР-10-13, оборудованных горелками для природного газа и биогаза. Около 75% пара расходуется для нагревания метатенков, остальное — для отопления помещений и получения горячей воды в бойлерах.

Метатенки эксплуатируются и в других городах, однако газ не используется вовсе или утилизируется частично. Таким образом, отечественные масштабы эффективной эксплуатации этих сооружений явно недостаточны. Вместе с тем при сбраживании только половины образующихся осадков можно получить 350 млн м³/год биогаза, или 0,3 млн т условного топлива, на 40-50% сократить теплоэнергетические расходы на очистные сооружения в целом.

Для сокращения затрат, увеличения степени стабилизации осадка и выхода биогаза применяют различные методы интенсификации работы метатенков: повышение концентрации загрузки и биомассы микроорганизмов, термолиз, метод кавитации и др.

Для увеличения концентрации загрузки (осадка) используют гравитационное уплотнение, флотацию и центробежное разделение.

Повышения биомассы микроорганизмов в метатенке можно достичь за счет ее выраживания с прикреплением к заполняющему часть объема сооружения инертному пористому носителю (полиуретан, различные виды пластмассовых сеток, труб, керамзит и др.). Количество биомассы и ее активность в таких метатенках по сравнению с традиционными увеличивается в 2-3 раза. Соответственно снижаются необходимая продолжительность сбраживания (до 1-2 сут.) и объем метатенков, повышается выход биогаза.

Одной из разновидностей интенсивного процесса сбраживания является его разделение на фазы гидролиза и метанообразования (с использованием принципа прикрепления метановых бактерий).

Термогидролиз (ТГ) осадка водоочистных сооружений разработан и с 1993 г. эксплуатируется фирмой «Самби АS» (Осло, Норвегия). Термогидролиз шлама после его обезвоживания и гомогенизации достигается ступенчатой обработкой паром высокого давления с последующим охлаждением и выдержкой для стабилизации. Гидролиз материала увеличивает количество доступных к разложению веществ для производства биогаза.

После ТГ осадок анаэробно сбраживается и сушится. При этом его объем сокращается на 50% по сравнению с первоначальным, выход метана возрастает в два раза по отношению к традиционному сбраживанию. Производительность установки составляет 4 тыс. т/год по сухому веществу (Thermal...).

В Великобритании проведена реконструкция системы водоочистки на вдвое большую, чем у норвежской фирмы, производительность. Шлам обрабатывается острым паром с температурой 160-180°C и давлением 6,3-10,2 кг/см², затем отправляется на анаэробное сбраживание. Производительность последнего увеличивается в два, а выход биогаза в три раза. Содержание твердого в осадке возрастает с 6 до 12% (Sludge...).

Сущность *кавитации* как метода интенсификации процессов анаэробного сбраживания и повышения выхода биогаза заключается в образовании в быстро движущейся жидкости пузырьков или полостей, заполненных газом, паром или их смесью, при сбросе давления. Их последующее резкое схлопывание ведет к разрушению твердой фазы, оказавшейся внутри парогазовых каверн. При этом дезинтегрируются как хлопья, так и бактериальные клетки. Кавитация возникает, например, при эжекции осадков с концентрациями 80 г/л через сопло диаметром 0,3 мм при давлении 150 бар. В результате эффективность деструкции органической составляющей может достигать 60%, выход биогаза увеличивается на 30% (Kolb; Onyechе).

Современные технологии станций аэрации предусматривают утилизацию теплоты процесса анаэробного сбраживания осадка. Так, на Курьяновской станции Москвы в отдельном здании установлен спиральный теплообменник (свернутый пожарный рукав диаметром 10,9 м). Он состоит из двух блоков двухканальной спирали общей длиной 630 м, по которой противотоком движутся горячий (сброженный) и холодный (нагреваемый) осадки. Температура последнего на входе в теплообменник 20-26°C, на выходе из него 38-40°C при температуре сброженного шлама после выхода из аппарата 32-34°C. Подогретый осадок направляют на сбраживание. Мероприятие за 9 мес. 1996 г. позволило сэкономить 10,5 тыс. Гкал (Рекуперация...).

Исследования последних лет показали, что в биогаз метантенков наряду с его целевыми горючими составляющими (метан и другие углеводороды) переходит ряд сильных загрязнителей окружающей среды. Так, при мезофильно-термофильном сбраживании осадков на станции биологической очистки коммунальных (60%) и производственных стоков в проанализированных пробах газовой фазы метантенков выявлено 1-100 мкг/м³ мышьяка и сурьмы, по 10-1000 мг/м³ ртути, теллура, свинца, олова. Эти металлы в основном представлены ди-три- и тетраметиллированными соединениями, типичными для процесса гниения

органики. Выявленные концентрации многократно превышают ПДК рассматриваемых соединений. В частности, российские ПДК ртути, теллура, свинца и олова составляют 0,0003-0,05 мг/м³.

По данным отечественных исследований, характер загрязнений определяется наличием аммиака и сероводорода. Их концентрации, превышающие ПДК, при неблагоприятных метеоусловиях регистрируются на расстоянии 300-500 м от станции аэрации и до 500 м от иловых площадок (Сооружения...).

Полученные результаты требуют переосмысления условий утилизации биогаза в качестве возобновляемого топлива (Feldmann...).

Обработка осадков в метатенках предопределяет периодическое удаление сброженной массы и приросшего ила с целью их депонирования или утилизации. В связи с этим возникает необходимость прекращения дальнейшего газообразования, иначе размещение осадков на городских свалках вызовет серьезные проблемы. Для прекращения сбраживания загрузки метатенка подается в аэробный реактор. Здесь под воздействием кислорода активность метаногенных микроорганизмов подавляется. Затем осадок обрабатывают на фильтр-прессах и загружают в транспортные контейнеры для доставки к месту назначения (Steiner).

В общем случае источником материалов для сбраживания, помимо осадков СВ, служат отходы сельского хозяйства, пищевой промышленности, бытовые отходы и др. В Европе эксплуатируется около 3000 метатенков, из них 2000 в ФРГ. Из энергетический потенциал при использовании биогаза на специальных теплоэлектроцентралях 40 ГВт·ч/год по электричеству и 50 ГВт·ч по теплу (Lukachander).

12.1.2.3. Сельское хозяйство

Осадки бытовых сточных вод городов и других населенных пунктов представляют собой удобрение, содержащее биогенные элементы (азот, фосфор, калий, их соединения), а также необходимые для развития растений микроэлементы. При этом наиболее ценным органическим удобрением, особенно богатым азотом и фосфором, является активный ил.

Перед использованием в качестве удобрения осадки обезвоживают и обеззараживают.

Обезвоживание выполняют механическими средствами (на вакуум-фильтрах, фильтр-прессах, центрифугах) и на иловых площадках.

Для обеззараживания применяются: термическая сушка (при 80°C); трехсуточная тепловая обработка при 55°C; компостирование при 55°C в течение 15 суток; анаэробное сбраживание при 35°C; щелочная обработка 72 ч при рН 12 и температуре 50°C

(Walsh). Наиболее эффективное обеззараживание механически обезвоженных осадков достигается их термической сушкой.

Различают прямую (топочными газами, горячим воздухом, перегретым паром) и непрямую (через поверхность теплообмена) сушку.

Прямая сушка преобладает и осуществляется в агрегатах различных типов, например барабанных (диам. 1,0-3,5 м; длина 4-27 м; прямое движение материала и сушильного агента), кипящего (с механическим перемешиванием), виброкипящего и фонтанирующего слоя, комбинированных.

Для уничтожения дурнопахнущих выбросов при сушке осадков сточных вод часто этой операции предшествует введение в них дезодорирующих добавок. Ими могут служить, в частности, измельченный активированный мягкий бурый уголь и/или хлористый калий в количестве соответственно 0,1-0,4 и/или 0,1-0,25 частей на единицу массы сухого вещества отхода (Заявка 4142253 ФРГ).

Для устранения неприятных запахов применяют также предварительное известкование сброженного осадка перед обезвоживанием, в частности центрифугированием. Добавки извести не только подавляют запахи, но и уничтожают патогены за счет роста температуры массы до 50-55°C, а также повышают производительность центрифуг в 1,5-2,0 раза (метод N-Viro-Soil). Аналогичный эффект достигается при смешении уже обезвоженного осадка с известью (Christy...).

Такие же эффекты дезодорации получают, применяя смесь карбида кальция (CaC_2) и извести (Manchak...).

Осадок после термической сушки представляет собой незагнивающий, свободный от гельминтов и патогенных микроорганизмов сыпучий материал влажностью 20-50%. Он удобен для транспортирования и внесения в почву. Однако для исключения пыления его рекомендуется гранулировать.

В СССР были разработаны «Временные технические условия на термически высушенные осадки». Они, в целях предотвращения накопления токсикантов в почве и растениях, рекомендовали вносить осадки один раз в 5 лет. Предусматривалось, что их дозы должны составлять 10-40 т/га по осадку с влажностью 50%, или 5-20 т/га — по абсолютно сухому веществу.

В г. Орехово-Зуево в 1973 г. был сдан в эксплуатацию цех сухого удобрения, построенный на базе очистных сооружений с мощностью по биохимической очистке, равной 160 тыс. м³/сут. сточных вод.

В сравнении с термическими способами обеззараживание осадков сточных вод в естественных условиях на иловых картах менее предпочтительно. Оно длительно (не менее 3,5 лет с момента последней

заливки). Кроме того, распределение такого осадка (влажность 75-80%) по удобряемым участкам вызывает значительные трудности.

Новым методом обеззараживания с использованием солнечной энергии является сушка осадка в теплицах, с 1994 г. применяемая в Германии. Предварительно обезвоженный шлам равномерно распределяется по поверхности теплицы (ширина 8-10 м) и перемещается вдоль нее с помощью автоматического агрегата непрерывного ворошения и продольного перемещения осадка по фронту, равному рабочей ширине теплицы. Конечная влажность материала близка к 10%. По испаряемой влаге удельная производительность составляет 700-800 кг/м² теплицы при расходе электроэнергии 20 кВт·ч/т и себестоимости 100-180 марок за 1 т (Schlammtrocknung...).

Наряду с обеззараживанием термическим и на иловых площадках за рубежом применяют ионизирующее излучение (компания «Сандия Иррадпатор фор Драйд Сэвэдж», США, 1979 г.). Осадки обеззараживаются в подземном помещении в контейнерах из нержавеющей стали. Источником гамма-излучения служит цезий-137 (доза 1 МКu). В результате погибают все патогенные микроорганизмы, при этом питательные вещества шламов сохраняются. Общая стоимость обработки 1 т сухого или комбинированного осадка не превышала 9 дол.

До недавнего времени после обезвоживания и обеззараживания осадки бытовых сточных вод вывозили на сельскохозяйственные поля.

За рубежом их агрономическое применение относилось к старейшим и наиболее распространенным видам утилизации.

Так, в ФРГ при использовании осадков как удобрения на пахотных землях практиковалось их норма 5 т/га в год, а на лугопастбищных полях — 2,5 т/га (в расчете на сухое вещество). Опыт совместного внесения минеральных удобрений с осадками сточных вод показывает при этом значительное повышение урожайности сахарной свеклы, пшеницы, овса, ржи по сравнению с введением в почву только минеральных удобрений.

В Австралии (г. Аделаида) осадки из очистных станций аэрации применяют как удобрение для садовых и огородных участков, расположенных на песчаных почвах. Их внесение до 24 т/га по сухому остатку повышает урожай овощных культур в теплицах и открытом грунте, улучшает структуру почвы.

Недавние опыты польских специалистов показали, что при ежегодном введении в почву оптимальных количеств осадков, чаще всего избыточного активного ила, урожайность травяных культур возрастала на ~30, а риса на 18% (*Folia...*).

Известны технологии компостирования канализационных осадков: в смеси с известью при 40-55°C в течение 4 сут. в щелочной среде и в

грунтовых канавах при 15-25°C и рН 5,5-8,5. Полученный продукт использовали для удобрения почв (Ware...; Clark; Folia).

Преимущественное применение осадков городских сточных вод в качестве удобрения имело место и в других странах (Франция, Канада, Великобритания, Финляндия, Япония и т.д.).

Осадки можно также перерабатывать с целью получения заменителей грунта. Для этого их размещают на площадках, засаженных камышом, другими видами высшей водной растительности и снабженных системами дренажа, отделения сточных вод и их отвода на очистные сооружения. Процесс переработки в зависимости от конкретных условий длится до 6 лет и более. Получаемый материал по качеству не уступает естественным почвам, отличается физической и химической стабильностью и может быть использован при рекультивации земель в садоводческих хозяйствах и т.п. (Klärschlammverbrennung...).

В СССР осадки коммунальных сточных вод с успехом применяли в сельском хозяйстве вплоть до 90-х гг. 20 в.

Так, внесение в почву термически высушенного осадка (ТВО) цеха сухого удобрения очистных сооружений г. Орехово-Зуева в количестве 30-40 т/га повышало урожай озимой пшеницы с 3,9 до 33,3 ц/га на торфокарьерных почвах верхового типа. Ряд колхозов и совхозов Московской области при использовании осадков как удобрения увеличивал урожайность сельскохозяйственных культур в 1,5-2,0 раза. При этом наблюдалось улучшение структуры почв (Евлевич...).

По данным Запорожской государственной сельскохозяйственной станции, внесение сухого осадка сточных вод в почву в количестве 30 т/га при выращивании зеленой массы люцерны дало прибавку к урожаю 27% (Дрозд...).

Более 15 лет садово-парковое управление г. Москвы широко применяло сброженный осадок влажностью 80%, вывезенный с иловых площадок: 40-80 т/га под многолетние и однолетние культуры, 100-200 т/га при закладке газонов.

Исследования с двумя видами осадков СВ Курьяновской станции аэрации г. Москвы — свежим с фильтр-прессов и после длительного хранения на иловых площадках (соответственно 10 и 35 т/га) — показали возможность их использования в качестве удобрения на дерново-подзолистой суглинистой почве. Наибольший эффект получен от осадка с фильтр-прессов. В дозе 35 т/га сухой массы он обеспечил повышение урожайности многолетних злаковых трав в два раза по сравнению с контролем без удобрений (Чехарин).

Термически высушенные известьсодержащие осадки оказались эффективны для раскисления почв. Так, на участках освоения бывших торфяных карьеров при внесении ТВО последовательно увеличиваю-

щимися дозами до 80 т/га при влажности 50% реакция среды в почве в течение года изменялась от рН 2,7-3,3 до нейтральной. Аналогичные примеры наблюдались и на других не столь кислых почвах при меньших дозах ТВО (Евилевич...).

В некоторых южных районах страны сброшенные осадки, подсушенные на иловых площадках, применяли для удобрения виноградников, чайных плантаций.

Тем не менее основная масса осадков очистных сооружений страны не утилизировалась. Более того. В начале 90-х гг. 20 в. в России было законодательно запрещено использование городских сточных вод в качестве удобрений в сельском хозяйстве. Причиной оказалось возрастание в осадках количеств тяжелых металлов и их соединений, в том числе предусмотренных СанПиН 2.1.7.753-96 (мг/кг): 1000/100 Рb, 20 As, 15 Hg, 30 Cd, 400/100 Ni, 1200/300 Cr, 2000 Mn, 4000/1500 Zn, 1500/600 Cu (в знаменателе цифры ЕС).

Источником загрязнения осадков тяжелыми металлами служат сточные воды промышленных предприятий, поступающие в общегородскую канализационную сеть. При использовании осадков как удобрений загрязнители накапливаются в зеленой массе растений в концентрациях, значительно превышающих ПДК этих соединений в кормах для скота и птицы (Ларионов).

Проблема загрязнения пищевой продукции, получаемой с применением отходов водоотведения, в нашей стране усугубляется невысокой культурой (профессионализмом) производства как в промышленности, так и в сельском хозяйстве. Имеется в виду недостаточная степень очистки сточных вод, неразвитость систем замкнутого водоснабжения, неравномерность внесения осадков на поля, отсутствие методик экономической оценки технологий использования на основе осадков СВ и т.д. Полагают, что применение таких удобрений является экологически наиболее опасным (Лазарев...).

12.1.2.4. Другие отрасли и стоимость обработки осадков

Наряду с рассмотренными в предыдущих разделах основными областями применения канализационных осадков (сжигание, получение биогаза, сельскохозяйственное производство) известны и другие.

Уже отмечалось, что использованию компостов в сельском хозяйстве препятствует наличие в осадках солей тяжелых металлов. В этом случае альтернативной может выступать их утилизация в качестве материалов для рекультивации полигонов захоронения твердых бытовых и промышленных отходов. Такая технология, разработанная Самарской государственной архитектурно-строительной академией, апробирована на канали-

зационных осадках ряда городов России и реализована в проектах захоронения ТБО и промышленных отходов Самарской области.

Причина повышенного интереса к такому использованию осадков объясняется тем, что в данном случае природных грунтов в местах складирования твердых бытовых отходов недостаточно, особенно на полигонах, устраиваемых в отработанных карьерах, где уже имеется котлован и грунт для пересыпки ТБО отсутствует. Его бы пришлось доставлять из карьеров, расположенных на значительных расстояниях от полигона, существенно увеличивая транспортные расходы. Кроме того, следует учитывать, что добыча грунта требует разработки карьера, площадь которого равна приблизительно 40% площади полигонов.

Объем отходов, размещаемых на последних, колеблется от 80 тыс. до 1,6 млн м³, при этом объем грунта для изоляции материалов составляет ~0,2-0,3 полезной вместимости сооружения. Однако на 15-40% карьерная масса может быть заменена осадками канализационного хозяйства. Предварительные расчеты показывают, что такое техническое решение позволяет снизить капитальные затраты по сооружению полигонов примерно в 1,2 раза (Утилизация... 2001 г.)

Другое направление использования шламов канализации — их грануляция с последующим применением в различных областях, например при производстве строительных материалов, в качестве загрузки для биофильтров. В первом случае для этого пригоден осадок, обезвоженный и затем окомкованный в частицы диаметром 4-12 мм (Botrill), во втором — гранулы размером 0,1-15 мм (Jan...).

В качестве компонента в дорожном строительстве и заполнителя горных выработок предлагается смесь шлама водоочистных сооружений, золы и негашеной извести, взятых приблизительно в равных количествах. За счет гашения извести водой осадка, сопровождаемого выделением тепла, температура массы повышается до 70-90°C и находится на этом уровне 0,5-2,0 ч. Данных условий оказывается достаточно для обезвреживания содержащихся в шламе бактерий, вирусов с использованием полученного продукта по его назначению (Burns...).

Предлагается также смесь шлама с известью после сушки нагревать до 400-500°C, при которой она дегазируется. Затем спек размальвывается с выдачей дисперсного материала с размером частиц 100-5 мкм и содержанием органики 10-40%. Порошок применяют как наполнитель асфальта. Выделяющийся при нагревании смеси газ сжигают (Hinger).

Известна технология утилизации иловых карт как компонента шихт (3% от их массы) для производства керамзита. Полученный продукт отвечает требованиям ГОСТ 9757-90 «Гравий, щебень и песок — искусственные пористые. Технические условия».

Избыточный активный ил предложено использовать для получения активированного угля, обрабатывая его парами серной кислоты при 700°С (Towards...).

Шлам очистных сооружений в количестве 5-10% по сухой массе может быть использован как связующее при окомковании некоторых металлургических шихт (Способ... 2001).

Известно также использование осадков очистных сооружений для получения дизельного топлива (процесс Enersludge). Соответствующая установка производительностью 30 т/сут. была введена в действие в Перте, Австралия (Mc Cann).

Установка конверсии шлама в жидкое топливо продемонстрирована и в Германии. В данном случае шлам подсушивается солнечной сушилкой, а затем в термокаталитическом реакторе преобразуется в жидкое топливо: 50 тыс. л из 600 т шлама (Erneuerbare...).

Сравнительных данных по стоимости утилизации осадков немного. Некоторое представление об этом дают более 4 тыс. ответов руководства очистных сооружений на территории Германии и данные Bode Н.К.А. (в скобках). В соответствии с ними она составляла, немецких марок/т осадков (сухое вещество):

размещение на ландшафте — 13;

компостирование — 304 (540);

сжигание — 763 (760);

депонирование — 417;

сельскохозяйственное использование — 480;

суммарные расходы на удаление и обработку осадков в 1996 г. были оценены в 1,2 млрд марок (Klärschmumfrage...).

12.2. Сточные коммунальные воды

Данный вид коммунальных отходов, в отличие от осадков сточных вод, имеет более ограниченные области применения. Их направляют главным образом для орошения при выращивании сельскохозяйственных культур, полива зеленых насаждений, в прудовых хозяйствах и т.п.

Реиспользование сточных вод в земледелии и аквакультуре получило распространение за рубежом, особенно в аридных (засушливых) и субаридных зонах. Это позволяет экономить водные ресурсы, минеральные и органические удобрения, увеличить производство продуктов питания.

Основное направление утилизации сточных вод — орошение сельскохозяйственных земель.

Существует множество систем почвенного применения СВ, размером от нескольких до десятков тысяч гектаров. Например, в Индии

сотни таких систем в 70-80-е гг. 20 в. занимали 73 тыс. га, а в США их число превышало 3400. Самая крупная система орошения водами создана в Мексике. Так, большая часть стоков Мехико используется для ирригации 80 тыс. га земли, занятой главным образом люцерной, маисом, ячменем и овсом. Одновременно практика выявила и обусловила запрет на применение СВ при выращивании салата, капусты, свеклы, редиса, моркови, шпината, петрушки. На небольшой площади разрешено возделывать томаты и перец. Система удовлетворительно действует более 40 лет.

В ряде стран (Израиль, Иордания, Перу, Саудовская Аравия) направление сточных вод на орошение является государственной политикой. Так, в Израиле установлено несколько сотен бассейнов и резервуаров для сбора и повторного использования очищенных СВ, объем которых в 2000 г. должен был превысить 300 млн м³/год. Резервуары имеют глубину 6-15 м и объем от 50 тыс. до 6 млн м³. В этой стране утилизируется более 70% всего городского стока (*Door J....*).

Определенное развитие орошение сточными водами получило и в нашей стране.

В Московской области на сельскохозяйственных полях ими еще в 70-80-е гг. 20 в. орошалось 5 тыс. га, в том числе только в совхозе «Ногинский» свыше 1 тыс. га. При этом использовались смешанные сточные воды: 60% — производственные Обуховского ковровосуконного комбината и 40% — бытовые поселка Обухово после механической очистки. Ежесуточный их приток составлял 4000-5000 м³ при непрерывной подаче на поля в течение всего года. На них выращивали в основном многолетние травы, которые расходовали в период выпаса скота, а также для приготовления сенажа, травяной муки. Оросительная норма колебалась при этом от 3000 до 6600 м³/га за год. За пастбищный сезон проводилось 6-7 поливов, осуществляемых напуском по бороздам, склонам и дождеванием. Опыт показал, что при круглогодичном использовании СВ на орошение культурных пастбищ достигается высокая степень их очистки: БПК₅ снижается со 195 до 14 мг/л, а количество кишечных палочек — с 5550 до 20 (*Водоотведение...*). Кроме того, повышались урожайность и питательная ценность выращиваемых многолетних трав.

Длительный опыт орошения последних городскими сточными водами накоплен в Алтайском крае (г. Алейск, 1989-1999 гг.). Режим орошения был сравним с применяемым для чистой воды и осуществлялся по водопотреблению культур (норма 3000 м³/га). Была выявлена необходимость подачи, наряду со стоками, полного комплекса минеральных удобрений. Оптимальный режим орошения сточными водами города позволил получить в условиях Западной Сибири 5-6 т зеленой

массы злаковых трав с 1 га, отвечающих требованиям по качеству (*Коммунальные...*).

Другим способом использования очищенных СВ является полив ими зеленых насаждений. Он широко распространен в США, Латинской Америке, Австралии, средиземноморских и арабских странах, Северной Африке для парков, уличных газонов, игровых площадок для гольфа, придорожных зеленых полос и т.п. Его осуществляют с помощью сети трубопроводов, автоцистернами, поливочными машинами.

Сточные воды могут применяться и в прудовых хозяйствах. Так, выращивание рыбы и водных растений в прудах, удобряемых стоками и экскрементами, широко практикуется, особенно в Азии. Например, в Индии в 80-х гг. 20 в. имелось более 130 систем рыбоводных прудов, использующих такие отходы, общей площадью около 12000 га. В частности, в Калькутте расположена самая большая в мире (4400 га) система, в которую поступают неочищенные СВ и ливневый сток. В прудах разводят карпа и тилapiaю, достигающих товарной массы в течение 5-6 мес. Продуктивность прудов — более 1000 кг/га. При этом наблюдается снижение общего числа патогенов в них. Вместе с фактом тепловой обработки рыбы перед употреблением в пищу это снижает потенциальный риск для здоровья потребителей.

В Мюнхене (Германия) почти 75% отстаиваемых стоков очищается в рыбоводных прудах. Система насчитывает 30 больших прудов общей площадью 230 га и периодом водообмена около 40 ч. Более мелкие дополнительные используются для разведения рыбы, нагула, зимовки и сохранения перед продажей. Сточные воды аэрируются и разбавляются в 4 раза и более речной водой.

В Южно-Африканской Республике стоки поступают не только на орошение и в аквакультуру, но и на промышленные нужды (*Охрана...*).

Сточные воды обычно имеют высокую концентрацию выделяемых с экскрементами патогенов. Так, кишечные паразиты (вирусы, бактерии, простейшие и гельминты) содержатся в них в концентрациях от 10^2 до 10^{11} на 1 л.

Наиболее опасны при использовании СВ на орошение гельминты, наименее — вирусы. Риск заболеваний, вызываемый бактериями и простейшими, имеет промежуточный характер.

Сточные воды содержат и химические загрязнители, если в них поступает промышленный сброс. В эту категорию прежде всего попадают тяжелые металлы и нерасщепляющаяся органика.

Экспертами Всемирной организации здравоохранения в 1989 г. разработаны показатели качества СВ для орошения (табл. 12.2). Они требуют снижения числа яиц гельминтов в сточных водах до 1 и менее

на 1 л. Это означает, что около 99,9% их должно быть удалено во время предварительной подготовки стоков.

Бактериальный норматив (100 ФКФ на 1000 мл) безопасен для свободного полива любых растений. Естественная гибель патогенов на полях представляет собой дополнительный фактор снижения потенциального риска для здоровья. Патогены инактивируются УФ-лучами, высушиванием и естественными организмами-хищниками. Это обеспечивает через несколько дней после полива дополнительное удаление 99% патогенов.

Таблица 12.2

Микробиологические и паразитологические показатели качества сточных вод, используемых на орошение (Охрана...)

Категория стоков	Использование стоков	Груп. населения, под-верг. опасности	Кишечные нематоды ¹	ФКФ ² (бактер. норматив)
А	Для полива растений, употребляемых в сыром виде, спортивных площадок, парков	Рабочие, потребители, население	≤1	1000 ³
Б	Для полива зерновых, кормовых культур, пастбищ, деревьев ⁴	Рабочие	≤1	Стандарта нет
В	Для локализ. ирригац. растений по катег. Б, если нет опасности для рабочих и населения	Нет	Нет нормы	Нет нормы

Примечания:

1 — аскариды, власоглавы, анкилостомиды и другие гельминты (среднеарифметическое число яиц на 1 л);

2 — фекальные коли-формы (среднесуточное число на 100 мл) в течение периода орошения;

3 — более жесткие рекомендации (200 ФКФ на 100 мл) относятся к паркам, площадкам для гольфа, лужайкам, посещаемым людьми;

4 — при орошении фруктовых деревьев полив прекращается за 2 недели до сбора плодов. Последнее запрещается собирать с земли. Дождевание сточными водами не должно применяться.

Рассмотренные бактериальные нормативы относятся также и к качеству речной воды, используемой во многих странах без учета содержания возбудителей для неограниченного полива любых растений.

Относительно аквакультур имеются лишь ограниченные экспериментальные и полевые наблюдения за влиянием на здоровье человека рыбоводных прудов, удобряемых сточными водами. Рекомендованный предварительный бактериальный стандарт для них — средняя геометрическая количества ФКФ, равная $10^3/100$ мл. Этот же стандарт необходимо применять к прудовой воде для выращивания растений, так как в некоторых зонах они используются в пищу в сыром виде.

Во многих странах за стандарт качества СВ приняты нормативы, установленные в Калифорнии (США) Госдепартаментом здравоохранения (Охрана...).

Разнообразное по характеру и сильное загрязнение сточных вод требует их очистки перед подачей на поля. Они, как правило, проходят предварительную подготовку на сооружениях механической или искусственной биологической очистки с последующей вторичной обработкой в стабилизационных биологических прудах. Если последняя оказывается недостаточной, то стоки после прудов дополнительно очищаются на песчаных фильтрах, включая скорые. По технико-экономическим соображениям пруды целесообразно применять для относительно небольших объемов жидкости (до 5-6 тыс. м³/сут.).

Конкретная схема обработки СВ в определенной степени определяется их категорией. Для категории А (табл. 12.2) предусматриваются серии стабилизационных прудов, обеспечивающие достижение бактериального норматива, или эквивалентная обработка. Для категории Б необходима 8-10-дневная выдержка в стабилизационных прудах или эквивалентное удаление патогенов. Для категории В достаточна обработка по технологии орошения с седиментацией осадка в первичных отстойниках.

В некоторых случаях сточные воды после очистки и до использования на сельскохозяйственных участках усредняют в прудах-накопителях или картах полей фильтрации.

Качество очистки вод в биопрудах, в соответствии с нормами Европейского Союза, должно составлять по БПК₅ 25 мг/л, по ХПК 125 мг/л (другие параметры не нормируются).

После той или иной подготовки СВ перекачивают по трубам на поля через распределительные устройства или накопители, расположенные в центре удобряемых участков.

Вместе с тем очистка и усреднение коммунальных стоков не обеспечивают полную безопасность их применения в сельскохозяйственных целях. Практика достаточно определенно выделила круг растений,

применительно к которым в первую очередь рационально орошение сточными водами.

В некоторых случаях бытовые стоки используют для полива цитрусовых, виноградников, отдельных видов овощей. Однако обычно на орошаемых полях выращивают кормовые и технические культуры, особенно многолетние и однолетние травы. При этом необходимо шире применять подпочвенное орошение, дождевание выполнять коротко- или среднеструйными низконапорными установками. Сбор урожая следует проводить не ранее чем через две недели после последнего полива. Для предупреждения заражения крупного рогатого скота (финнозом и т.п.) травы целесообразно перерабатывать на витаминную муку (*Саянин...*).

Вместе с тем следует отметить, что в нашей стране, где площади орошаемых сточными водами земель превышают 200 тыс. га, технология и культура их использования пока невысоки. В частности, «Санитарные правила устройства и эксплуатации земледельческих полей орошения» № 3236-85 и «Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за устройством и эксплуатацией земледельческих полей орошения» № 4099-86 на местах не выполняются и, главное, не контролируются органами санэпиднадзора, что может иметь тяжелые последствия как для охраны окружающей среды, так и для здоровья населения (*Охрана...*).

Твердые отходы селитебных территорий

К рассматриваемым материалам можно отнести две большие группы: твердые бытовые и медицинские отходы. Первые на селитебных территориях являются наиболее крупномасштабными, вторые весьма опасны.

13.1. Твердые бытовые отходы

13.1.1. Общие сведения

В городах мира ежегодно образуется около 500 млн т ТБО, или 200-500 кг на каждого их жителя. К ним относят не только отходы, производимые населением, но и торговыми предприятиями, ресторанами, учреждениями, муниципальными службами. Наибольшее образование отходов в последнее десятилетие прошлого века наблюдалось в США (более 200 млн т/год) и России (130 млн м³ в 2004 г.). В нашей стране для их размещения ежегодно отчуждается 10 тыс. га пригодных для использования земель.

Твердые бытовые отходы представляют собой гетерогенную смесь сложного химического и морфологического состава (черные и цветные металлы, макулатура, текстиль, стекло, пластмассы, пищевые и растительные отходы, камни, кости, резина, кожа, дерево, уличный смет и пр.).

В последние десятилетия в связи с увеличением ассортимента товаров народного потребления химический состав ТБО усложнился. Масса органических веществ в отходах достигла 80%. Это привело к увеличению их теплоты сгорания (в России с 3000 до 6000-9000 кДж/кг в сравнении с 60-ми гг. 20 в.). Элементный состав ТБО также подтверждает преобладание в них органических материалов, %:

Элемент ТБО	C	H	O	N	S	Влага	Зола	Летучие
Европа	26	3,5	21	0,6	0,1	28-40	21	37-65
Россия	19,2	2,6	15,3	0,5	0,2	54,7	10,5	65,9

Усредненный вещественный состав ТБО на начало 90-х гг. прошлого столетия представлен в табл. 13.1. Ее данные показывают, что состав мусора, образующегося в разных странах, примерно одинаков, в частности близко соотношение между органическими и неорганическими веще-

ствами. Вместе с тем следует отметить, что в отходах возрастает содержание пластмасс, бумаги, картона, редких элементов, используемых в электронной аппаратуре, уменьшается доля золы и шлака.

Таблица 13.1

Типичный состав ТБО, % (Исаева...)

Вид отходов	Россия	ЕС	США
Органические вещества			
Бумага, картон	37,0	16,0	42,0
Пищевые отходы	30,0	29,9	12,0
Деревья, листья	2,0	—	—
Текстиль	5,5	2,0	0,6
Шерсть	—	—	2,4
Кожа, резина	0,5	—	—
Полимерные материалы	5,5	5,4	1,6
Уличные отходы	—	—	15,0
Прочие	—	26,1	—
Итого:	80,5	79,4	73,6
Неорганические вещества			
Кости	1,0	—	—
Металлы черные	3,3	2,8	4,0
Металлы цветные	0,5	0,4	4,0
Стекло	4,0	9,2	6,2
Камни, керамика	1,0	—	11,0
Зола, шлак	9,7	—	—
Прочие	—	7,2	1,4
Итого:	19,5	20,6	26,4

Примечание: ЕС — европейские страны.

Усложнение состава твердых бытовых отходов и возрастание в них доли углерода и углеродсодержащих соединений обуславливают увеличение количества различных поллютантов, в том числе таких супертоксичных, как диоксины и фураны. Они образуются при разложении, сжигании, переработке отходов и создают значительные токсикологическую и санитарно-гигиеническую проблемы.

В мировой практике известно более 20 методов обезвреживания и утилизации ТБО. Подавляющее их количество вывозится для хранения на полигоны, %: США — до 80; ЕС — 75; Великобритания — 90; Германия — 70; Япония — 30; Россия — 95. Однако в настоящее время назрела необходимость сокращения объемов захоронения отходов на полигонах. Для этого имеется ряд веских причин: недостаток земельных площадей, большие транспортные расходы, потеря ценных

компонентов, неблагоприятная экологическая обстановка в районах расположения полигонов. В частности, под ТБО России занято до 100 тыс. из 300 тыс. га площадей под всеми отходами. Следует учесть также, что площадь загрязненных земель, прилегающих к полигонам, в десятки раз превышает размеры последних (Гумарова...). По этой причине западноевропейские страны планируют отказ от полигонного захоронения необработанных ТБО к 2006 г. (Ende...).

В связи с изложенным все более актуальной становится промышленная переработка ТБО, в совокупности решающая вопросы их обезвреживания, ликвидации и использования. В настоящее время переход от полигонного захоронения к промышленной, точнее — индустриальной, утилизации является основной тенденцией решения проблемы ТБО в мировой практике. Однако в России захоронение отходов на полигонах еще долгое время будет доминировать, так как решение проблемы их промышленного использования требует больших капитальных вложений, весьма дефицитных в данный период нашей истории. При этом промышленную переработку следует рассматривать как конечную операцию в общей схеме санитарной очистки города. Ее эффективность во многом зависит от организации каждой из предшествующих стадий (сбор, транспортировка, удаление, обезвреживание), всей системы в целом.

В первую очередь твердые бытовые отходы вовлекают в утилизацию в странах с малой площадью и высокой плотностью населения. В частности, она наиболее развита в Японии и Швейцарии — в нее поступает около 70% массы этих отходов.

Для переработки чаще всего применяют термические методы, в основном сжигание.

Реже используют технологии анаэробной ферментации органической части отходов с получением и утилизацией биогаза, как правило, непосредственно на полигоне. Практикуют также их компостирование (аэробную ферментацию).

Однако современным экономическим и экологическим требованиям в наибольшей степени соответствует комплексная переработка ТБО, включающая комбинирование процессов сортировки, термо- и биообработки.

Степень использования отходов потребления существенно различна для отдельных стран и регионов, составляя, %: 30 США, 35-40 Западная Европа, до 60 Япония, 3-5 Россия (Концепция... №6). Ожидается расширение рынка в этом секторе: с 860 млн дол. в 1998 г. до 1,55 млрд в 2005 г. (Siedlungsabfallwirtschaft...).

13.1.2. Получение биогаза

Как уже отмечалось, количество ТБО, ежегодно образуемых в городах, достигает 500 млн т. Основная масса их (300-350 млн т) поступает на полигоны и стихийные свалки. Площадь отдельных полигонов колеблется от единиц до сотен гектаров, в сумме составляя более 140 тыс. га. Эти объекты предназначены в основном для захоронения отходов и не предусматривают специальной переработки последних. Объем свалок ежегодно возрастает на ~6%, т.е. в 3-4 раза быстрее, чем народонаселение. На местах крупных свалок зачастую (как и при получении энергии из биомассы или утилизации канализационных осадков) оказывается экономически выгодным наладить промышленное использование биогаза.

Основой газосборной системы являются вертикальные скважины, шахтные колодцы или горизонтальные газоприемные трубопроводы, уложенные в толще отходов. Днище, борта и кровлю полигонов в участках газовыделения необходимо изолировать.

За рубежом накоплен большой опыт создания надежной гидроизоляции полигонов. Достаточно распространенный ее вариант сводится к следующему. На искусственное песчаное ложе укладывается покрытие из пленки толщиной 2,2 мм. На ней формируется дренажный гравийный слой с разветвленной системой труб (диам. 40 мм) из ПВХ. На дренажный слой укладывается пленочное покрытие толщиной 2,5 мм. Полигон разбивают на *карты* размером 100×100 м. В центре каждой из них устанавливается шахта диаметром до 3 м с телескопически наращиваемой по мере повышения уровня отходов верхней частью для сбора и откачки дренажных сточных вод. К шахте подводят также разветвленную систему труб из ПВХ, уложенных между двумя слоями пленочного покрытия. При нарушении целостности его верхнего слоя дренажные воды по трубам начинают поступать в шахту, сигнализируя о масштабах разгерметизации. При превышении определенной интенсивности поступления сточных вод пространство между слоями пленочной изоляции герметизируют, нагнетая по трубам цементно-глинистое расширяющееся вяжущее. Данная система хорошо зарекомендовала себя на полигоне с расчетным объемом отходов 20 млн м³ (Воеckh).

Обычная свалка может выдавать газ в течение 10-12 лет. Максимум производительности приходится на четвертый год, потом она медленно снижается.

После окончания эксплуатации скважины, т.е. с момента, когда отбор биогаза становится экономически нецелесообразным вследствие невысокой концентрации метана, необходим контроль за выделением и

обезвреживанием его остаточного количества. Один из способов обезвреживания состоит в окислении метана воздухом в поверхностных слоях почвы в присутствии бактерий. Как следствие, образуется углекислый газ, поступающий в атмосферу.

В настоящее время как газовые месторождения эксплуатируется более 150 полигонов ТБО, расположенных в 15 странах мира. Большая их часть (80%) находится в США, Великобритании, Германии.

Основное направление утилизации биогаза — применение в качестве топлива на установках сжигания, общее количество которых в мире превышает 480. Имеются также достаточно крупные установки, использующие его для выработки электроэнергии. Так, на испанском заводе «Cogersa», сжигая до 40 млн м³/год биогаза, получают 30 млн кВт·ч; на электростанции в г. Бохум (Германия) для производства электроэнергии сжигают ~14 млн м³/год биогаза центральной мусорной свалки. В России сбор и утилизация биогаза впервые были организованы в 1996 г. (на свалках гг. Мытищи и Серпухов).

Известны и другие направления утилизации биогаза полигонов. В частности, с 1983 г. фирма «Блю Серкл» (США) применяла газ из хранилищ отходов для обжига цемента. В Великобритании имеются установки по обжигу цемента и кирпича, работающие на биогазе из хранилищ мусора. Его используют также в качестве топлива для печи плавления отходов с последующим их остеклованием (Trepand).

С целью улучшения качественных характеристик биотоплива его перед подачей потребителям желательно очистить от влаги, сероводорода и диоксида углерода, применяя методы селективной адсорбции, мембранных технологий и др.

Вместе с тем полигоны, особенно недостаточно оборудованные, являются источником загрязнения окружающей среды, прежде всего почвы и подземных вод. Так, при обследовании 27 полигонов и свалок Московской области было выявлено, например, загрязнение первого водоносного горизонта под Хметьевским полигоном и на расстоянии 400-450 м от него повышенными концентрациями алюминия, хрома, бария, титана, олова. Практически все подземные воды оказались токсичными (загрязненными), а поверхностные — высокотоксичными (Грибанова...).

Для очистки дренажных стоков полигонов, по зарубежным данным, широко используют физико-химические (радиохимические, сорбция, обратный осмос и др.), химические (окислительные) и биохимические методы.

Заключительной операцией в полном жизненном цикле полигона является рекультивация его площадей после закрытия, которая может быть весьма эффективна (Кн.2, разд. 7.2.2).

Вместе с тем, как уже отмечалось (разд. 13.1.1), в перспективе неизбежен переход от полигонного захоронения ТБО к их промышленной переработке. В частности, в Германии, Бельгии, Франции и ряде других стран разработаны технологии получения биогаза из органической фракции, выделенной из отходов при их обогащении на заводах.

В процессах заводской анаэробной ферментации (сбраживания) в качестве товарной продукции получают не только биогаз, но и компост. Герметичность установок анаэробной переработки отходов обеспечивает соблюдение экологических и санитарных норм реализации этого процесса.

В 1998 г. в Амьене (Франция) вошел в строй завод производительностью 110 тыс. т/год твердых бытовых отходов, работающий по системе «Valogra». Технология включает следующие операции: сортировку исходных ТБО (выделение металлов, удаление крупногабаритных частиц инертных отходов), анаэробное сбраживание органических веществ в ферментационных баках (дигестерах) с получением биогаза и специфической массы «Digestat». После очистки последней от примесей (стекло, текстиль, дерево, пластмасса и др.) и ее сортировки получают новый вид удобрения. Он существенно отличается от компоста (более сходен с перегноем), продается в виде гранул размером около 10 мм и используется как дополнение к минеральным удобрениям. Его состав, %: 30-35 органического вещества; 10-12 углерода; 0,8-0,9 азота; 1,3 оксида калия; 5,3 кальция; по 0,3 магния и пентаоксида фосфора при влажности 40-65%. Из 100 т отходов, используя технологию «Valogra», можно получить 13-15 т газа, 35-40 т удобрений. Остаток отходов составляет 10-20% от их исходной массы (Концепция... № 6).

13.1.3. Аэробная ферментация

Аэробная ферментация, или компостирование, является одним из наиболее распространенных в мировой практике бестермических методов переработки твердых бытовых отходов, основанных на биохимическом разложении их органической части микроорганизмами.

В процессе ферментации выделяется тепло с саморазогревом материала до 60-70°C и уничтожением большей части болезнетворных микроорганизмов, яиц гельминтов и т.п., образованием диоксида углерода и водяного пара, а также твердого стабилизированного органического продукта переработки. Последний называют компостом, если он применяется в сельском хозяйстве. При ферментации масса биоразлагаемого материала уменьшается вдвое.

Стабилизированный органический продукт может быть использован не только в сельском хозяйстве, но и в других далее отмеченных на-

правлениях. С получением компоста в различных странах перерабатывается не более 5% ТБО.

Наиболее интенсивно компостирование твердых бытовых отходов, начиная с 50-х гг. прошлого столетия, развивалось в Западной Европе. В конце 20 в. в ней с применением аэробной ферментации ежегодно перерабатывали около 4,5 млн т отходов более чем на 100 заводах, из которых 60 было построено в 1992-1995 гг.

Прямое компостирование исходных ТБО без их предварительной сортировки связано с загрязнением почвы тяжелыми цветными металлами. Так, в СССР, по данным исследований, компост в сравнении с фоновыми почвами мог быть значительно обогащен ртутью (в 833 раза), кадмием (21), свинцом (18), медью (17), сурьмой (64), цинком (30). При использовании такого материала в сельском хозяйстве на полях, им удобренных, содержание металлов оказывалось выше, чем на контрольных участках.

Нормы РФ допускают суммарную концентрацию тяжелых металлов в компосте не более 1,45 г/кг сухой массы и стекла крупностью -10+3 мм — не более 1,7%.

Компост, получаемый из ТБО в соответствии с европейскими нормами, может иметь содержание тяжелых металлов не более 752,5 мг/кг сухой массы. Реальная концентрация их составляет 1,8-3,3 г/кг, т.е. превышает допустимые в 2-5 раз (механические примеси стекла в европейском компосте не допускаются). Поэтому компост из твердых бытовых отходов или его обогащенных фракций рекомендуется применять не столько в сельском хозяйстве, сколько в лесных питомниках, при озеленении, рекультивации земель, в технологиях полигонного захоронения ТБО в качестве покрывающего материала, как заполнитель при покрытии заболоченных земель, для получения этанола, как подготовленное топливо для производства энергии (Концепция... № 6).

Почти во всех европейских странах, вследствие ужесточения требований к составу компоста, используют только образуемые при отдельном сборе или выделенные фракции с высоким содержанием биоразлагаемых и низким — экологически опасных компонентов, прежде всего металлов. При этом отделение содержащейся в отходах биологически активной фазы от инертной производят без изменения биологического состава отходов: удаляют отработанные батарейки, люминесцентные лампы, краски, ядовитые вещества, металлы и пр. (разд. 13.1.5).

В промышленности распространены три метода аэробной ферментации: *в биобарабанах, туннельное, в бассейне выдержки.*

Данные указывают на отчетливо выявившуюся в последние годы тенденцию перехода от компостирования в биобарабанах к компостированию

в туннеле и бассейне выдержки. Из 60 построенных в 1992-1995 гг. заводов биобарабаны были установлены только на десяти (табл. 13.2).

Таблица 13.2

Технологии аэробной ферментации ТБО

Метод	Всего на 1995 г.		Введено в 1992-95 гг.	
	число заводов	мощность	число заводов	мощность
В биобарабанах	36	Около 1 млн т	10	360 тыс. т
Туннельное компостирование	38	Около 1,5 млн т	21	Около 1 млн т
В бассейне выдержки	35	Около 2 млн т	29	1,75 млн т
Всего	109	~4,5 млн т	60	~3,1 млн т

Целый ряд зарубежных фирм отказался от барабанов и перешел на новые технологии. В то же время в СССР и затем России с 1971 г. практикуется компостирование только в биобарабанах. Последние представляют собой крупные вращающиеся агрегаты (диам. до 6 и длина до 60 м).

В СССР в 1971-1987 гг. было построено 8 заводов прямого компостирования исходных ТБО, из которых к настоящему времени осталось только два (Шубов). При практически неизменной технологии они оснащены однотипным оборудованием для компостирования в биобарабанах, очистки компоста от примесей и его складирования. Кроме того, на некоторых заводах предусмотрена термическая обработка (сжигание, пиролиз) некомпостируемой фракции.

В 1994 г. в Санкт-Петербурге был пущен завод механизированной переработки твердых бытовых отходов (МПБО-2). Его схема предусматривает предварительную сортировку ТБО перед компостированием. Мощность завода по отходам 120 тыс. т/год. Ее планировалось увеличить до 300 тыс. т.

На МПБО-2 из твердых бытовых отходов магнитной сепарацией извлекается лом черных металлов. Выделяют также цветные металлы, стекломой, текстильные отходы, картон, бумагу. После биобарабанов компост поступает на две технологические линии, на которых его грохотят и измельчают. Он, кроме углерода, содержит ряд других усвояемых веществ, %: 1 азота; 0,6 фосфора; 0,3 калия; 2,5 кальция.

Основные недостатки ферментации в биобарабанах:

бесконтрольность процесса;

плохой товарный вид конечной продукции;

потребность в большой площади для дозревания компоста: в течение двух суток пребывания ТБО в барабане их ферментация только начинается, о чем свидетельствует потеря массы биоразлагаемого вещества на выходе из аппарата, не превышающая 3-4%.

Наиболее прогрессивны в настоящее время технологии аэробной ферментации в *бассейне выдержки* (швейцарская фирма «Buhler») и *туннельного компостирования*.

Отличие этих технологий друг от друга заключается в том, что в бассейне выдержки материал находится 4-6 недель, а в туннеле — 7-10 суток. Соответственно в первом случае процесс ферментации заканчивается полностью с получением сухого стабилизированного продукта (потеря исходной массы 50%), а в туннеле образуется полупродукт (потеря массы 20-30%, конечная влажность 30%).

Технологический процесс в бассейне выдержки поддается полной автоматизации и непрерывно контролируется (температура, расход воздуха на аэрацию, влажность). Образование в нем сухого продукта обеспечивает эффективную очистку стабилизированной органической фракции от механических примесей (применение комбинации процессов грохочения и аэросепарации).

Вместе с тем, если не предполагается выдача продукта для сельскохозяйственного использования, предпочтительнее применять ферментацию в туннеле. В таком случае эта технология рассматривается как ферментативная сушка, обеспечивающая обезвреживание, измельчение и гомогенизацию образующегося полупродукта. Материал после туннельного компостирования в большей степени обогащен углеродом в сравнении с обработкой в бассейне выдержки. Это делает его предпочтительным в последующих процессах термической переработки (сжигание, газификация и др.). Он же пригоден для получения спирта, использования в производстве стройматериалов.

Помимо трех основных, известны и другие способы аэробной ферментации твердых бытовых отходов.

По технологии фирмы «Alphesco Ltd» (Великобритания) утилизация ТБО с получением компоста как конечного продукта предусматривает первоначальное прогревание исходного материала в закрытых контейнерах при 45-65°C. Из образующегося при этом полупродукта на следующей стадии удаляют влагу, при необходимости аэрируя его. Общая длительность процесса не превышает 3 месяцев, производительность установки составляет более 6 тыс. т/год (Enclosed...).

Предложен способ разрушения биологических отходов, находящихся в копнах или скирдах. По этому способу исходную влажность скирды доводят до 60-70%, затем скирду покрывают водоотталкивающим брезентовым навесом, проницаемым для воздуха, на котором

находятся адсорбент или смесь адсорбентов для поглощения вредных веществ и/или запахов. Аэрация покрытой скирды осуществляется с помощью вентилятора и системы распределения воздуха, отдельные элементы которой проходят через скирду снизу. На 1 м^3 ее за час подается 0,5-0,8-кратное количество воздуха. К скирде добавляют также жидкую бактериальную питательную среду, содержащую полиуроновые кислоты, с добавлением вспомогательных средств. Температуру скирды поддерживают в пределах $50-80^\circ\text{C}$ (Helmut...).

Перспективна применяемая в ряде стран технология *вермикомпостирования* (Франция, Канада, США, Япония, Индия). Ее суть — разведение дождевых червей на отходах, включая твердые бытовые (Ponsard). Способ основан на биологической способности червей перерабатывать в процессе своей жизнедеятельности большое количество органических остатков. При этом часть токсичных тяжелых металлов переводится в малоподвижные формы.

При реализации вермикомпостирования перерабатываемая масса укладывается в бурты высотой 0,4-0,5 м, которые хорошо аэрируются, периодически перелопачиваются и увлажняются (до 65-75%). В массу вносится 1-2 кг/м² червей. В процессе жизнедеятельности плотность их заселения достигает 30 тыс. единиц на 1 м^3 или до 2,5 кг/м². Органический продукт, получаемый через 3-4 месяца, по ряду показателей превосходит компост традиционных методов. Кроме того, дождевые черви могут применяться как высокопротеиновая добавка в корм скота и птицы (Туrowsкий...; Gaikwad...). Она же после соответствующей очистки может быть использована в качестве пищевой добавки к рациону человека (Вермокомпостирование...).

В заключение отметим, что в ряде случаев в компост перерабатывают смесь твердых бытовых отходов и осадков сточных вод.

13.1.4. Термические методы утилизации

13.1.4.1. Сжигание

Первое «мусоросжигательное заведение» было построено в 1870 г. близ Лондона. В настоящее время сжигание является одним из наиболее распространенных и технически отработанных методов промышленной утилизации ТБО. В ЕС таким образом утилизируют 20-25% объема городских отходов, в Японии — около 65 и в США — 15%. В последних в 1995 г. насчитывалось более 150 мусоросжигательных установок (МСУ), в России из 10 ранее действовавших осталось четыре (Шубов).

Основные преимущества термической переработки: снижение объема отходов до 10 раз, их эффективное обезвреживание, использование энергетического потенциала органической части твердых бытовых отходов.

Последнее обстоятельство стало особенно привлекательным с наступлением энергетического кризиса 70-х гг. 20 в. Автором подсчитано, что при сжигании 1 т ТБО при 100% КПД можно получить 1300-1700 кВт·ч электроэнергии или около 5 ГДж тепловой энергии. В Западной Европе сжигание всех образующихся отходов достаточно для покрытия 5% тепловой энергии для бытового сектора. В Швеции вырабатываемое на мусоросжигательных заводах (МСЗ) тепло составляет 13% потребности в ней этого сектора.

В 1996 г. в мире действовало около 2400 заводов по сжиганию ТБО или выделенных из них горючих фракций. На 400 из них получали пар и электроэнергию.

Самую большую в мире МСУ должны были ввести в действие в 2006 г. в Амстердаме (Нидерланды). Общий объем переработки отходов на ней составляет 1,3 млн т/год, с мощностью по выработке электроэнергии 140 МВт (Ingenieur...).

Большинство европейских МСЗ имеет производительность 170-800 т/сут. по отходам. На них преимущественно используются котлоагрегаты небольшой и средней мощности (5-15 т/ч пара).

Вместе с тем хорошо известны основные недостатки сжигания. Так, в его слоевом варианте из 1 т ТБО выделяется значительное количество (4,5-6,0 тыс. м³) газов. Образуется также 700-1100 м³ пара, 200-400 кг шлака и 20-50 кг летучей золы. Эти недостатки обуславливают основную тенденцию развития термических методов — переход от прямого сжигания неподготовленных отходов к сжиганию извлеченной из них горючей (топливной) фракции. Как следствие, снижаются количества отходящих газов, шлаков, золы, повышается теплотворная способность утилизируемой части.

В настоящее время предложены десятки термических способов переработки отходов. Те из них, которые применяются в промышленности или прошли опытную апробацию, можно разделить на две группы: процессы при температурах ниже, чем интервалы расплавления шлака, или соответствующие этим интервалам.

К первой группе относятся слоевое сжигание с принудительным перемешиванием и перемещением материала (на переталкивающих и валковых решетках, во вращающихся барабанных печах), а также в кипящем слое (стационарном, вихревом, циркулирующем).

Во вторую группу входит сжигание в барботируемом шлаковом расплаве на обогащенном кислородом дутье (процесс Ванюкова).

Термические процессы первой группы осуществляют при температурах менее 1300°C (обычно $900-1000^{\circ}\text{C}$) и используют достаточно часто. Из них наиболее распространенным применительно к переработке неподготовленных смешанных отходов является сжигание на *подвижных* решетках.

Печи с подвижными *переталкивающими* решетками (как с прямой, так и с обратной подачей материала) представляют собой систему, состоящую из подвижных и неподвижных колосников.

Колосниковые решетки с прямой подачей, т.е. *поступательно-переталкивающие*, имеют малый угол наклона ($6-12,5^{\circ}$) и перемещают материал в сторону выгрузки шлака (в направлении передвижения сжигаемой массы). Колосниковые решетки с обратной подачей (*обратно-переталкивающие*) имеют больший угол наклона (обычно $21-25^{\circ}$) и передвигают *нижний слой* отходов в сторону, противоположную выгрузке шлака и перемещению их остальной массы. При этом часть горящего слоя ТБО возвращается к началу решетки, интенсифицируя процесс горения.

Печи с подвижными *валковыми* решетками применяются в промышленной практике достаточно широко. В 1995 г. в различных странах эксплуатировалось более 250 топок такой конструкции. При их использовании материал перемещается вращающимися валками (барабанами); наиболее часто применяются шестивалковые решетки. Угол наклона последних до 40° , диаметр валков до 1,5 м, их длина до 6 м. Время нахождения отходов в печи около 30 мин. Топки этой конструкции работали на шести МСЗ, построенных в различных городах СССР в 1984-1988 гг.

Одна из конструкций печей с валковой решеткой фирмы «Дукла» (б. Чехословакия) представлена на рис. 13.1. В ней воздух 1 для сжигания, имеющий температуру $350-450^{\circ}\text{C}$, подается снизу через решетку и слой отходов. Горение осуществляется при $\sim 800^{\circ}\text{C}$, в основном за счет теплоты сгорания ТБО.

Эксплуатация агрегатов подобного типа связана с определенными трудностями: засорение и зашлаковывание решеток, обусловленное неполным выгоранием частиц отходов в сочетании с высокой долей провала; неравномерное по высоте и длине слоя сжигание при недостаточном перемешивании материала, что приводит к появлению зон с низкими температурами горения, для которых характерно повышенное образование вредных соединений; значительная строительная высота установки.

В целом сжигание в конструкциях с подвижными решетками обычно не соответствует современным требованиям, предъявляемым к установкам, ориентированным на сжигание ТБО и обезвреживание опасных отходов.

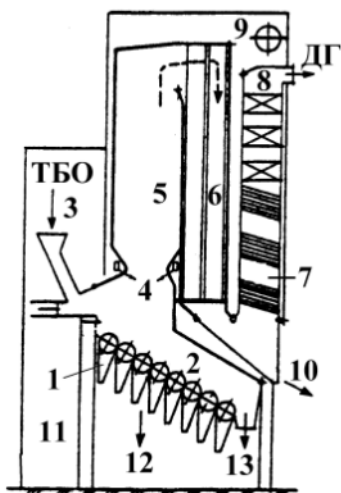


Рис. 13.1. Мусоросжигательный котел с валковой решеткой фирмы «Дукла»:

ТБО — твердые бытовые отходы;
 ДГ — дымовые газы, направляемые в систему газоочистки; 1 — коробка подачи первичного воздуха; 2 — валковая решетка; 3 — питатель ТБО; 4 — сопла вторичного воздуха; 5 — топочная камера; 6 — пароперегреватель; 7 — экономайзер; 8 — воздухоподогреватель; 9 — барабан котла; 10 — система золоудаления; 11 — опорные конструкции котла; 12 — провал шлака; 13 — шлак в вагонетку

Слоевое сжигание ТБО в барабанных вращающихся печах (разд. 1.5.1.1) применяется редко. Однако в 1995 г. современная установка такого типа была запущена на предприятии «Вауег» в Дортмунге (Германия). Ее производительность по отходам составляет 45 тыс. т/год при стоимости 200 млн марок. Установка (первая из всех аналогов) отвечает требованиям германского законодательства по охране окружающей среды от загрязнений. Помимо барабанной печи с температурой сжигания 900°С, она включает камеру дожигания, работающую при 1200°С. Из последней отходящие газы поступают в котел-утилизатор с часовой производительностью 20-25 т пара, а затем на мокрую газоочистку с последующим деазотированием и деструкцией диоксинов до остаточных концентраций 0,1 нг/м³. Почти все из 4 тыс. т шлаков установки утилизируются при строительстве дорог и как дренирующий материал на полигоне предприятия. Такое же количество не утилизируемых отходов газоочистки подлежит захоронению (Die...).

Сжигание ТБО в кипящем слое впервые реализовано в начале 70-х гг. 20 в. в Японии, где в настоящее время на его долю приходится около 25% этих материалов. Их перерабатывают в агрегатах со стационарным КС. Общие особенности данного варианта рассмотрены ранее (разд. 1.5.1.1). Производительность таких печей составляет 3-25 т/ч при преобладающей температуре сжигания 850-920°С.

В печах с вихревым кипящим слоем его характер определяют пластины, наклоненные по отношению к желобу системы шлакоудаления. Первичный воздух подается в топку через несколько воздухопроводов, причем скорость его потока возрастает по направлению к желобу шла-

коудаления. Действие воздушного потока с различной скоростью приводит к эллиптическому (в горизонтальном плане) движению КС.

Различают одно- и двухветвевой кипящий слой. В последнем случае (рис. 13.2) два вращающихся в противоположных направлениях эллиптических потока воздуха соприкасаются в середине печи, что обеспечивает оптимальное распределение и ворошение отходов. Благодаря этому достигается их более чем 99%-е сгорание и предотвращение подпора при загрузке новых отходов.

Для достижения полного сгорания летучих в зону высокой турбулентности подается вторичный воздух (на рисунке не показан). Здесь он интенсивно смешивается с горючими газами, что способствует их дожиганию в расположенном выше реакционном пространстве с температурой 850°C. Продолжительность пребывания газа в печи составляет 5 с (Шубов... №5).

Печи с *циркулирующим кипящим слоем* установлены на заводе «Робинз» в Чикаго, введенном в эксплуатацию в 1997 г. (производительность 500 тыс. т/год). Крупность загружаемого в печь материала 100 мм, минимальная теплотворная способность около 2450 ккал/кг (рис. 13.3).

Эффективность сжигания в циркулирующем КС обеспечивается хорошим контактом топлива из отходов с горячим песком, заполняющим печь на 1/3 объема. Материал циркулирует в системе печь-циклон, и по всей высоте печи поддерживается равномерная температура 830-920°C, относительно более низкая, чем в котлоагрегатах со стандартными решетками. Это снижает выбросы оксидов азота на 25-40%

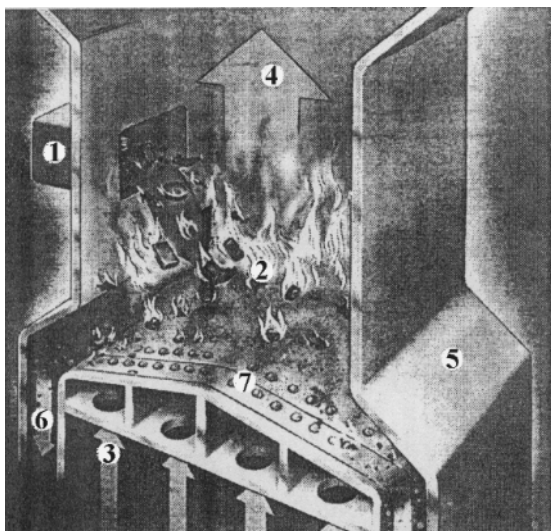


Рис. 13.2. Сжигание отходов в двухвихревом кипящем слое:

- 1 — загрузка отходов;
- 2 — два вращающихся вихревых потока;
- 3 — подвод первичного дутья;
- 4 — отходящие газы;
- 5 — стенки топочного пространства;
- 6 — удаление шлака;
- 7 — сетка с отверстиями для подачи воздуха

и коррозионное действие хлора. Отсортированную и дробленую фракцию (топливо из отходов) загружают в переднюю часть печи. Воздушные дутье нагревают до $300-350^{\circ}\text{C}$ и подают в печь в нескольких точках (на рис. 13.3 показана одна). Из печи отходящие газы с температурой $750-800^{\circ}\text{C}$ попадают в циклон, где осажается шлак. Продолжительность пребывания газов в печи составляет около 4 с.

Вторая группа термических методов, т.е. реализуемая в шлаковых расплавах, пока не прошла промышленной апробации, за исключением процесса Ванюкова.

Как уже отмечено, сжигание в слое барботируемого шлакового расплава с использованием обогащенного кислородом дутья составляет суть процесса Ванюкова, или русской плавки (*Ромелт*). Изначально он разрабатывался применительно к плавке сульфидного сырья цветной металлургии, где в настоящее время широко используется (Кн. 1, разд. 6.4.1).

Наиболее очевидное преимущество обогащения дутья кислородом — уменьшение количества отходящих газов за счет снижения в них доли азота, с которой из печи выносятся значительная часть тепла. Это сокращает также затраты на газоочистку, количество образующихся при высоких температурах оксидов азота — загрязнителей окружающей среды.

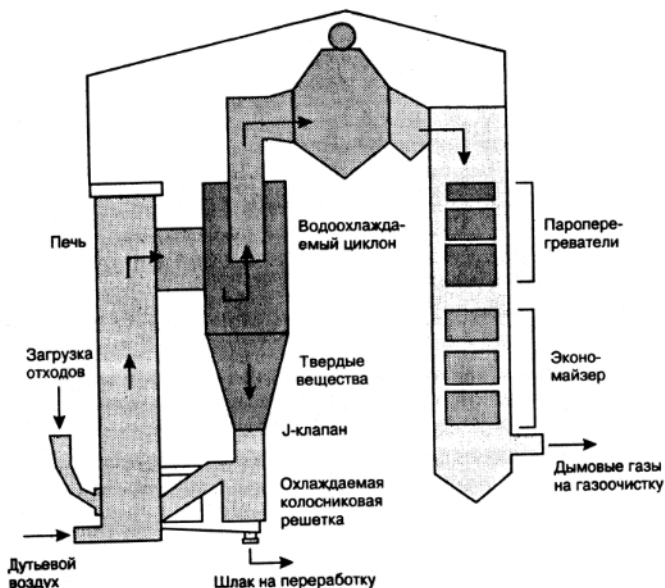


Рис. 13.3. Печь для сжигания отходов в циркулирующем кипящем слое

Применительно к твердым бытовым отходам процесс Ванюкова испытан в печи с площадью пода $\sim 3 \text{ м}^2$ опытного завода института «Гинцветмет» (г. Рязань). Загрузка отходов в печь производилась вручную (Гречко... 1993). Их сжигание, как и при переработке сульфидного сырья, осуществлялось в барботируемом дутьем шлаковом расплаве. Кислородно-воздушное дутье вдувалось через фурмы в нижней части боковых стенок печи (ниже уровня расплава). Дожигание отходящих газов осуществлялось подачей дутья через ряд верхних фурм, расположенных выше уровня расплава.

Было установлено, что при переработке ТБО с равномерной загрузкой обеспечиваются полное сгорание, проплавление их составляющих и дожигание газов. При этом практически не отмечалось существенных «хлопков» при загрузке влажного сырья на барботируемую ванну.

Положительные результаты испытаний по утилизации твердых бытовых отходов в печи Ванюкова не исключают необходимости более детальной проверки этого способа в ОПУ для принятия решения об его широкомасштабном тиражировании. Вместе с тем значительным препятствием при внедрении перспективного метода могут стать психологическое неприятие и неконструктивная критика его специалистами в области переработки ТБО традиционными технологиями сжигания (Шубов... №5).

13.1.4.2. Газификация и пиролиз

Из разработок в этой области одним из наиболее перспективных является процесс паро-воздушной газификации при 1200°C в плотном слое кускового материала, созданный в институте химической физики (ИХФ) РАН (г. Черноголовка, Московская обл.).

Процесс, названный авторами сверхadiaбатическим горением, первоначально (1994 г.) был реализован на заводе «Электростальтяжмаш» — также Московской области, где запустили в эксплуатацию установку обезвреживания остатков закалочных масел. Она же была опробована для переработки твердых бытовых отходов.

Способ ИХФ осуществляется в реакторе шахтного типа с внутренним диаметром 1,6 м и высотой 7,3 м (рис. 13.4). Сверху в него при соотношении 1:0,4 загружаются отходы (обычная крупность кусков не более 200 мм) и инертный материал (битый шамотный кирпич с размерами 120-70 мм). Снизу в реактор подается паро-воздушная смесь с температурой $60-80^\circ\text{C}$. Шамот аккумулирует тепло и, равномерно и постепенно отдавая его, стабилизирует температуру процесса газификации. Последний проводится при относительно малых линейных скоростях потока. Выходящий из реактора синтез-газ, содержащий водород, оксид и диоксид углерода, азот и водяной пар, сжигает-

ся в котле с топкой. Перегретый пар из котла используется для выработки электроэнергии. Теплотворная способность синтез-газа при газификации обогащенной органической фракции ТБО составляет около 1200 ккал/м^3 . При его температуре на выходе из реактора порядка 150°C обеспечивается высокий тепловой КПД технологии ИФХ.

В процессе газификации шамот, зола и шлак опускаются в нижнюю часть реактора, где с температурой 150°C выгружаются. После отсева золы и шлака шамот вместе с отходами вновь загружается в газификатор.

В 1998 г. такая же установка для утилизации ТБО введена в эксплуатацию в г. Лаппсенранта (Финляндия). Синтез-газ реактора подается в один из котлов ТЭЦ. Зола газификации вывозится на захоронение. КПД использования тепла составляет 70%, производительность установки по отходам равна 2-4 т/ч при капитальных затратах 2,5 млн дол. США. Она работает без газоочистного оборудования, так как не имеет вредных выбросов.

Преимущества технологии ИФХ: высокий тепловой КПД реактора; малый золоунос; практическое отсутствие в низкотемпературном, с восстановительным потенциалом, выходящем из газификатора синтез-газе летучих металлов, диоксинов и дибензофуранов; возможность упрощенной схемы газоочистки

или ее полного исключения.

В последнее десятилетие 20 в. значительное внимание уделялось освоению пиролиза ТБО.

На опытно-промышленной установке (г. Ulm-Viblingen, Германия) концерном «Siemens KWU» с 1988 г. испытывалась SBV-технология (Schwel-Brenn-Verfahren).

Она включает:

измельчение отходов роторными ножницами до крупности -200 мм ;

пиролиз отходов при 450°C 1 ч в барабанной печи (частота вращения 4 мин^{-1}) с обогреваемыми внутренними лопастями. Обогрев ведется дымовыми газами с температурой 600°C , отходящими от котла-

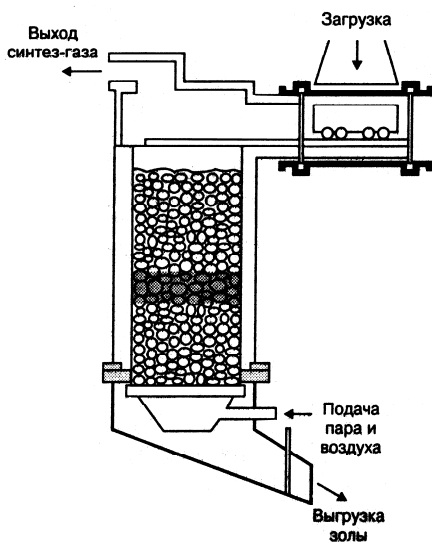


Рис. 13.4. Реактор газификации в плотном слое кускового материала без принудительного перемешивания и перемещения

утилизатора (см. далее). Продукты термообработки – пиролизный газ и твердый остаток (смесь углерода и минеральных компонентов). Углеродистую часть остатка отделяют от его минеральной составляющей грохочением. Последняя, в свою очередь, фракционируется на неметаллическую составляющую (стекло, керамика), черные и цветные металлы.

Углеродистая часть остатка измельчается до кл. -100 мкм и совместно с пирогазом поступает на сжигание при 1300°C, отходящие газы которого направляются в котел-утилизатор. Полученный в нем пар используют для выработки электроэнергии в турбогенераторе. Расплавленный шлак установки сжигания подвергают водной грануляции.

Необходимо отметить, что по технологии SBV в 1997 г. был пущен завод производительностью 100 тыс. т ТБО в год (г. Фюрт, Германия). Однако он был остановлен на неопределенный срок из-за серьезных неполадок в процессе (Шубов... №5).

Рассматриваемые далее технологии фирм «Noell» и «Thermoselect» реализуются по схеме пиролиз-газификация с использованием на второй стадии обогащенного кислородного дутья.

Технология «Noell» отрабатывалась на ОПУ г. Фрейбург (Германия).

Головная часть схемы (пиролиз при 550°C) в значительной степени аналогична применяемой в SBV. Отличие состоит в том, что минеральные компоненты не отделяются от твердой углеродистой части остатка пиролиза, а совместно с последней измельчаются и поступают сверху в газификатор цилиндрической формы. Сверху же подают технический кислород, охлажденный пирогаз, жидкие продукты пиролиза (масла, воду). Температура верхней зоны газификатора (не менее 1300°C) достаточна, чтобы расплавить минеральные вещества, содержащиеся в исходных отходах.

Расплавленный шлак и синтез-газ поступают в нижнюю зону газификатора, где охлаждаются впрыскиваемой водой до 150-210°C. В этих условиях шлак гранулируется и удаляется через нижний шлюзовый затвор газификатора. Газ очищается от соединений серы в мокром скруббере и далее используется для энергетических целей.

Технология «Thermoselect» (Италия-Швейцария) предусматривает, что углеродистый остаток пиролиза не разделяется на фракции и целиком направляется на газификацию. Способ апробирован на ОПУ производительностью ~100 т/сут. (г. Fondotoce, Италия).

В соответствии с рассматриваемой технологией, исходные ТБО последовательно подвергают дроблению, прессованию и затем направляют на пиролиз при 600°C в аппарате туннельного типа длиной 15 м. Из пиролизной печи газ, а также твердый углеродистый остаток вместе с минеральными компонентами, включая металлы, поступает в реактор газификации вертикального типа. В него же подается и кислород.

Газификация протекает в нижней части реактора, температура при этом повышается до 2000°C. Образовавшийся расплав стекает на подгазификатора, где разделяется на металлическую и шлаковую фазы, выпускаемые раздельно. Синтез-газ выводится из верхней части реактора при 1200°C, охлаждается и далее сжигается с утилизацией энергии.

Основные недостатки процесса «Thermoselect»: загрязнение синтез-газа летучими металлами (Pb, Cd, Hg, Sn) и связанное с этим усложнение газоочистки; проблематичность утилизации металлического расплава вследствие пестроты его химического состава и малого количества.

По технологии «Thermoselect» строился завод производительностью 220 тыс. т/год ТБО (г. Карлсруэ, Германия) со сроком начала эксплуатации в 2000 г.

Помимо утилизационных способов, пиролиз ТБО можно реализовать как индустриальный. Например, ТБО смешивают с вязкотекучими отходами коксохимического производства в соотношении 1:1, смесь в количестве 0,8-1,0% подают в угольную шихту, которая поступает в коксовые печи металлургического производства (Способ...).

13.1.5. Комплексная переработка

Опыт переработки твердых бытовых отходов показывает, что универсального метода, удовлетворяющего требованиям экологии и экономики, не существует. Этим требованиям в наибольшей степени соответствует концепция комплексного использования ТБО с применением совокупности процессов сортировки, термо- и биометодов. Подтверждением современной технической политики является пуск в 1997 г. завода «Робинз» производительностью 500 тыс. т/год отходов (разд. 13.1.4.1). Технология комплексной переработки внедрена, кроме США, и в других странах (Италия, Бельгия, Япония, Германия и т.д.). Практикуемые при этом схемы весьма разнообразны, но в принципе можно выделить ряд обычно включаемых технологических операций.

Обязательной в комплексной переработке ТБО является сортировка, изменяющая их качественный и количественный состав. Она же ускоряет процесс ферментации органических веществ отходов, облегчает очистку продукта ферментации от примесей и повышает его качество, улучшает сжигание и газоочистку. Это обусловлено тем, что сортировка почти вдвое может сократить материальные потоки, поступающие на сжигание и компостирование. В то же время капитальные затраты на нее не превышают 15% от требуемых на термо- и биообработку.

Не случайно в США вступил в силу закон (1992 г.), в соответствии с которым запрещается доставка ТБО на свалки и мусоросжигательные заводы без предварительной сортировки.

В общем случае рациональная схема механизированной сортировки твердых бытовых отходов должна предусматривать:

извлечение в самостоятельные продукты черных и цветных металлов; разделение потока на две фракции — горючую и биоразлагаемую (соответственно для термообработки, биообработки или захоронения); удаление опасных и части балластных отходов.

В зарубежной практике сортировка ТБО чаще всего начинается с отсева в барабанных грохотах с диаметром отверстий 100 мм. По данным отечественной практики, такая операция неэффективна вследствие забивания отверстий барабана текстильными и влажными компонентами.

Полагают, что специфичность отечественных бытовых отходов исключает механическое перенесение в российские условия западных технологий сортировки без соответствующей адаптации к ним. Такая адаптированная, по мнению Л.Я.Шубова с соавторами, технология была разработана в ВИБРе (Концепция...) и испытана на потоках ТБО мощностью около 15 т/ч.

Технологию ВИБРа отличают две операции, предшествующих грохочению (магнитная сепарация и удаление из потока текстильных и крупных пленочных компонентов). Последнее осуществляется в аппарате оригинальной конструкции, в котором происходит также рыхление материала. Отмеченные операции оптимизируют последующее грохочение по кл. 250 мм.

Второе отличие отечественной технологии — регулирование основного потока отходов (65-70% от исходного) с помощью воздушной сепарации. Это позволяет оптимизировать последующие операции сортировки, улучшить санитарно-гигиенические условия работы (дезодорация, обеспыливание), подсушить компоненты легкой фракции (рис. 13.5).

Включение в технологическую схему операций дробления крупных фракций ТБО определяется требованиями последующей переработки. В частности, для слоевого сжигания дробление не требуется, при использовании кипящего слоя или технологии газификации оно обязательно.

Поясним редко встречающееся в курсах обогащения полезных ископаемых понятие «электродинамическая сепарация».

Электродинамическая сепарация основана на том, что при движении электропроводного металла в переменном поле или при действии на неподвижный электропроводный металл переменным, например бегущим, магнитным полем в проводнике индуцируется ЭДС и возникают вихревые токи. Взаимодействуя с первичным магнитным полем, они изменяют направление движения металла, выводя его из

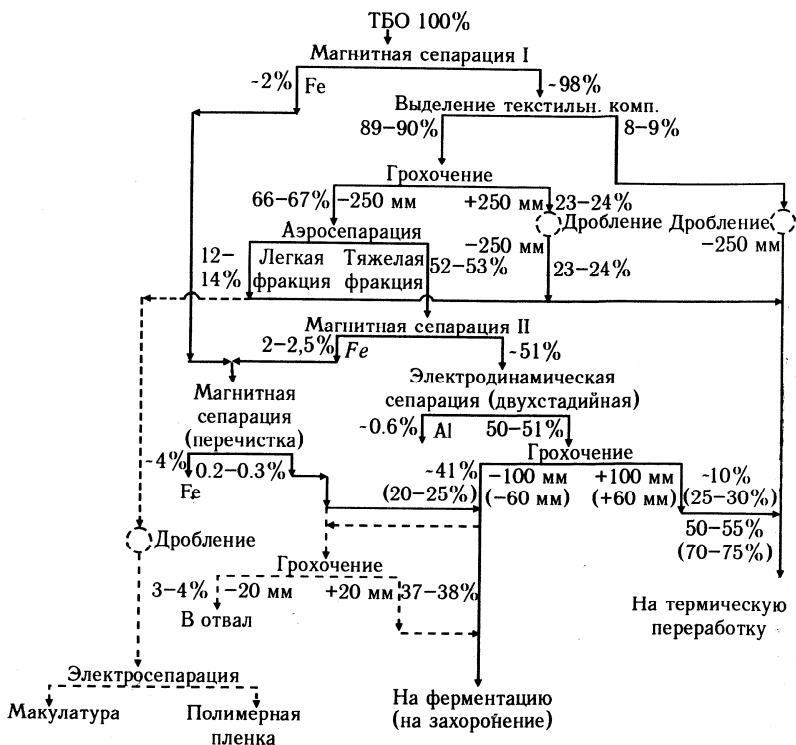


Рис. 13.5. Технологическая схема сортировки ТБО

общей массы материала. Иными словами, электродинамическая сепарация тождественна электромагнитной.

Обычно этот вид обогащения используется для извлечения цветных металлов, прежде всего алюминия и меди, после выделения из отходов магнитной сепарацией черных металлов. Практика показывает, что для повышения степени извлечения цветных металлов электродинамическая сепарация должна проводиться в несколько стадий (основная и контрольные операции). Выделенный концентрат для удаления примесей необходимо подвергать перечистой электромагнитной сепарации (Шубов...).

В целом технология ВИВРа обеспечивает высокое извлечение черных (95-98%) и цветных (около 85%) металлов в самостоятельные продукты, удовлетворяющие российским стандартам, выделение макулатуры, полимерной пленки, органической фракции. Все выделенные материалы поступают в последующую утилизацию.

Из термических способов в схему комплексной переработки ТБО наиболее целесообразно включать отечественную технологию ИХФ (паро-воздушная газификация) или слоевое сжигание с применением оборудования германских фирм.

Схемы комплексной переработки ТБО, включающие стадии их сжигания, могут предусматривать использование образующихся топливных зол и шлаков, например при производстве цемента, строительных материалов, ремонте и прокладке дорог.

Новым и эффективным направлением является применение подготовленных ТБО в качестве технологического топлива в цементных печах.

Из биотермических технологий предпочтительна ферментативная сушка в туннеле. В общем случае, в зависимости от вида биотермической обработки, можно получить готовый для реализации продукт (стабилизированная органическая фракция для использования, например в растениеводстве, при рекультивации земель и т.п.) или полупродукт (направляется на термическую переработку). Следует при этом отметить, что применение компоста из ТБО в качестве удобрения в некоторых странах, например Германии, законодательно запрещено, а в других признано нецелесообразным.

Одна из зарубежных технологий комплексной переработки ТБО включает в себя биологическую сушку отходов в закрытых бетонных боксах за счет тепла, выделяющегося при гниении отходов, с последующим механическим разделением продукта на металлы, минералы и не содержащую вредных веществ горючую часть, которая будет использоваться на близлежащем цементном заводе (Herhof...).

Действующий мусороперерабатывающий завод Санкт-Петербурга также включает стадию биотермической переработки. Из поступающих на утилизацию отходов на заводе выделяют цветные и черные металлы, макулатуру, текстиль, стеклобой, полимерную фракцию. Органическая часть биотермией переводится в компост, некомпостируемые остатки подвергают пиролизу с получением углеродсодержащих продуктов, используемых в металлургии, резинотехническом и асфальтовом производствах (Лихачев...).

В последнее время для предварительной комплексной переработки ТБО предложена передвижная установка на железнодорожной платформе (Комплекс...).

13.1.6. Экономическая эффективность утилизации

В расчетах использованы данные работы «Концепция...» Л.Я.Шубова с соавторами, взятые из предложений правительству

Москвы в 1991-1992 гг. от фирм Германии, Франции, Италии, Великобритании, а также из отчета международной ассоциации ISWA (Working Group on Waste Incineration, Nov. 1991 г.) и разработки Научно-исследовательского центра Госкомэкологии РФ по проблемам управления ресурсосбережением и отходами.

Для анализа выбраны технологии сжигания, компостирования, сортировки и их комбинации. Условная производительность завода по ТБО 240 тыс. т/год (обслуживается около 1 млн жителей). Результаты расчетов приведены в табл. 13.3.

Дадим некоторые пояснения к таблице:

1. Расчеты выполнены в долларах США на 1 т ТБО;
2. Комплексная переработка включает комбинации сортировки, компостирования и сжигания;

3. Технология «сортировка+компактирование» предусматривает вовлечение в утилизацию только отходов нежилого сектора;

4. В строках 1-5 табл. 13.3 использованы данные вышеупомянутой работы Л.Я.Шубова с соавторами, в строках 6-9 представлены расчеты автора по следующим выражениям:

$$\mathcal{E}_{KB} = \frac{P - C}{K}, \quad (13.1)$$

где P — результат; C — эксплуатационные затраты, равные сумме C_1 и C_2 (обозначения в табл. 13.3).

$$R = P - C, \quad (13.2)$$

где R — чистый экономический эффект за пределами срока окупаемости капитальных вложений;

5. Срок τ окупаемости капитальных вложений равен $1/\mathcal{E}_{KB}$.

Расчеты автора выполнены в двух вариантах:

а) результат равен цене реализованной продукции, ТБО принимаются на утилизацию по нулевой стоимости как для поставщика, так и для переработчика;

б) результат равен сумме стоимости реализации продукции и тарифа за приемку заводом отходов. Тариф рассматривается как оплата налогоплательщиком одного из видов коммунальных услуг и, в соответствии с практикой развитых стран, составляет 50-60 дол./т ТБО (принято 50 дол./т).

В первом варианте приемлемый срок окупаемости (стр. 7) имеет только технология сортировка+компактирование (3,6 г.). Способы сжигания, сортировка+сжигание, комплексная переработка характеризуются длительным сроком окупаемости (16,7-55,5 г.), намного превышающим средние нормативы по народному хозяйству России (8,3 г.). Технологии компостирования и сортировки+компостирование

не окупаемы, поскольку сумма эксплуатационных затрат (C_1+C_2) превышает стоимость реализации продукции.

Таблица 13.3

Экономическая эффективность различных технологий
переработки ТБО

№№ п/п	Показатели	Сжигание	Компостир.	Сортировка + сжигание	Сортировка + компостир.	Комплекс. пере- работка	Сортировка + компактир.
		1	2	3	4	5	6
1.	Кап. вложения (К)	280	90	330	100	240	44
2.	Эксплуатационные затраты (C_1)	9,6	10	12,8	8,7	13,5	3,5
3.	Неутилиз. фр. (для захор.), % от ТБО	30	30	15	55	8	60
4.	Эксплуатац. затра- ты на захор. (C_2)	9	9	4,5	16,5	2,4	18
5.	Стоимость реализ. продукции	23,7	9,2	33,9	18,7	30,2	34
6.	Абсол. эконом. эфф-ность кап. вложений (Θ_{KB})	0,018	отр.	0,05	отр.	0,06	0,28
7.	Срок τ окуп-сти кап. вложений, лет	55,5	не окуп.	20,0	не окуп.	16,7	3,6
8.	То же, при оплате приемки ТБО	5,1	2,2	5,0	2,3	3,7	0,8
9.	R по п. 8	55,1	40,2	66,6	43,5	64,3	62,5

Таким образом, если заводы не оплачивают услугу по переработке отходов, то рассматриваемые технологии применительно к ТБО жилого сектора неэффективны (имеют длительные сроки окупаемости или не окупаемы).

Эффективность технологий кардинальным образом повышается при оплате услуги за переработку ТБО. В этом случае для всех рассматриваемых способов сроки окупаемости капитальных вложений практически не превышают 5 лет. Наименьший из них, как и в первом варианте, у схемы сортировка+компактирование для отходов нежилого сектора (0,8 г.).

Применительно к ТБО наибольший R (чистый экономический эффект за пределами срока окупаемости вложений) имеют технологии

сортировка+сжигание и комплексной переработки. Однако в поддающийся прогнозу период времени наибольший суммарный (за все годы) R накапливается у варианта сортировка+компактирование. Об этом свидетельствует число лет (n) за пределами срока окупаемости, необходимое для получения равного суммарного R соответственно по технологиям 6 и 5, 6 и 3.

Очевидно, что для пары технологий 6 и 5 равный суммарный R достигается при условии, что:

$$(64,3 - 62,5) n = 62,5 (3,7 - 0,8).$$

Здесь использованные численные значения представлены в строках 8 и 9 табл. 13.3. Из условия следует, что $n = 100,7$ г.

Повторив рассуждения для пары технологий 6 и 3, найдем n равным 64 г.

Ясно, что сроки порядка 64 и 100,7 г. свидетельствуют о том, что в подающемся реальному прогнозу будущем (около 20-25 лет для технологических решений) наиболее эффективной останется схема сортировка+компактирование, обеспечивающая наибольшую суммарную R и предназначенная для утилизации отходов нежилых сектора.

Из технологий переработки ТБО жилого сектора наименьший срок окупаемости у компостирования (2,2 г.). По отношению к нему равный суммарный R других технологий, имеющих более высокий чистый R , достигается в течение, лет: сжигание — 7,8; сортировка+сжигание — 4,3; сортировка+компостирование — 1,2; комплексная переработка — 2,5.

Из этого следует, что не позднее первых десяти лет по любой из рассмотренных технологий суммарный R превысит получаемый при компостировании. Наибольшую разницу с последним по R имеют технологии сортировка+сжигание (26,4 дол./т) и комплексной переработки (24,1) при близких сроках окупаемости (соответственно 5,0 и 3,7 лет). Число n лет, в течение которых технология сортировка + сжигание сравнивается по суммарному R с комплексной переработкой, определяется из выражения:

$$(66,6 - 64,3) n = 64,3(5,0 - 3,7).$$

Данные для расчета взяты из строк 8 и 9 табл. 13.3. Отсюда $n = 36,3$ г.

Таким образом, только через (36,3+3,7), т.е. 40 лет, сортировка+сжигание может сравниться по R с комплексной переработкой. Практически это означает, что в реально прогнозируемые сроки для жилого сектора наиболее эффективной по R является комплексная переработка ТБО.

Отметим, что устранение в выполненных автором выкладках просчета цитированной выше работы Л.Я.Шубова с соавторами (произвольное установление срока окупаемости капитальных вложений, равного 10 г., в то время, когда весь смысл расчета заключается в

нахождении этого срока) приводит к существенно другим выводам. Оказывается, в частности, что некоторые технологии утилизации ТБО могут окупаться только за счет стоимости реализованной продукции. При оплате заводом услуги по переработке ТБО практически все распространенные технологии их утилизации становятся весьма эффективными, со сроком окупаемости, не превышающим 5 лет.

Размер оплаты заводу услуги по переработке отходов заслуживает отдельного рассмотрения. Представляется, что для нашей страны ее разумный уровень — стоимость платежей предприятия за размещение ТБО.

Более новые экономические расчеты по утилизации отходов приведены в работе Е.В. Федорова.

Зарубежные технико-экономические показатели конца 20-го и начала 21 в. по компостированию, сжиганию, депонированию на полигонах, анаэробному сбраживанию и другим методам переработки отходов приведены Д. Модом и Н. Ногг с соавторами.

13.2. Медицинские отходы

Количество медицинских отходов сравнительно невелико. В США, например, они составляют около 3% всех отходов. Однако по мере роста числа медицинских учреждений масса этих материалов в развитых странах в последнее десятилетие 20 в. быстро возрастала. Так, во Франции только больничных отходов генерируется порядка 700 тыс. т/год и обработка их обходится в 1 млрд франков. По своим физико-химическим характеристикам медицинские отходы близки к бытовым, но степень их опасности выше. Проблема заключается и в большом разнообразии веществ, образующих эти материалы и требующих различного подхода к их обезвреживанию. В них присутствуют многие токсичные, наркотические и радиоактивные вещества, мутагены и канцерогены. Массовая доля их невелика, но при переработке некоторые из них, в частности ртуть и другие тяжелые металлы, могут накапливаться в отдельных частях оборудования и продуктах сжигания. Однако главная опасность состоит в том, что, например, в больничных отходах общее количество микроорганизмов более чем в 1000 раз превышает их содержание в ТБО. Эти же материалы, как отмечает И.Ф.Курунов, служат одним из основных источников поступления диоксинов и фуранов в окружающую среду при сжигании: более 14% в странах ЕС; уступают только МСЗ (28,6) и агрофабрикам (17,6). В нашей стране количество медицинских отходов составляет 0,6-1,0 млн т.

Наличие болезнетворных бактерий, вирусов и других микроорганизмов определяет принципиальную вредность всех медицинских отходов.

К специфическим медицинским отходам, достигающим более 20% всего больничного мусора, относятся перевязочные материалы (бинты, вата, салфетки); операционные отходы (иссеченные органы, кожные лоскуты, эмбрионы, ампутированные конечности); металл (сломанные медицинские инструменты, проволочные шины, иглы для шприцев); стекло (ампулы, банки, флаконы и т.п.); резина, кожа, пластики (операционные перчатки, трубки, грелки, рентгеновская пленка и т.д.); гипсовые повязки.

Известны различные технологии переработки и обезвреживания больничных отходов.

В ряде стран Европы и США используют процесс, позволяющий превращать больничные отходы в совместимые с бытовыми. Обработку ведут перегретым паром в течение 16 мин. после измельчения.

Фирма «Teschet» (Германия) создала установку для ежегодного рециклинга 12 млн стеклянных ампул, заполненных лекарствами с истекшим сроком годности. Технология позволяет регенерировать растворы и стекло после разделения (*Муниципальные...*).

Тем не менее основным методом уничтожения и утилизации вредных медицинских и аналогичных отходов является сжигание. Его рекомендуют СанПиН, справочники и другие источники информации. Лишь канализируемые отходы инфекционных отделений иногда подвергаются промежуточной термомеханической обработке.

Первые печи термического обезвреживания медицинских отходов в нашей стране были созданы в 60-х гг. 20 в.

Подавляющая часть больниц нашей страны оборудована простейшими мусоросжигательными печами, представляющими собой железные ящики, иногда метровых размеров. Часто они имеют внутреннюю футеровку из огнеупорного или простого обожженного кирпича и дверцы для загрузки топлива и отходов на металлическую колосниковую решетку. Через отверстия последней поступает воздух из поддувала, объединенного обычно с золоборником. Над решеткой или сзади нее располагается дымовая труба.

Большая часть больничных отходов вследствие низкой теплотворной способности (менее 8 кДж/кг) и высокой влажности (30%) автогенно не сгорает. Для их нагрева и сжигания в малых больничных мусоросжигательных печах используется дополнительное топливо (дрова, уголь). Очень часто процесс сжигания в них затягивается из-за низкой температуры (600-900°C). Это приводит к недожогу материала и загрязнению атмосферы, так как очистка отходящих газов малых печей обычно не предусматривается.

В последние годы для ликвидации медицинских отходов стали применять современные технологии и оборудование высокотемпературного сжигания. За рубежом они достаточно быстро окупаются, поскольку стои-

мость услуг по уничтожению медицинских и других вредных отходов быстро растет в связи с ужесточением природоохранного законодательства.

Такая переработка ведется, например, на заводе «Dortmagen» (ФРГ), где больничные материалы утилизируют наряду с другими жидкими и твердыми отходами. Процесс осуществляют при 900°С в барабанной печи, снабженной камерой дожигания отходящих газов при 1200°С. Далее их используют для получения пара (200 тыс. т/год).

Применительно к отечественной практике отметим технологическую схему установки с барабанной печью фирмы «Ватад» (Германия). Она включает камеру дожигания в печи, испарительное охлаждение газов (скруббер, рукавный фильтр — скруббер Вентури — дымовая труба) (Бернадинер).

Одна из последних разработок предусматривает: прямоточную цилиндрическую камеру сгорания с температурой внутри нее до 2000°С; подогрев до 500-600°С воздуха, обогащенного кислородом, для сжигания; дожигание отходящих газов на выходе из печи; паротрубный к/у; расположенный за к/у энергетический блок (паровая турбина и электрический генератор); газоочистку (циклон, мокрый скруббер, электропылевой фильтр). Жидкие продукты сгорания (шлак и металл) выпускаются из печи, охлаждаются и могут быть утилизированы, например при производстве строительных материалов и выплавке металлов. При производительности по отходам 100 кг/ч энергетический блок имеет мощность 150 кВт. Водообеспечение установки обратное (Высокотемпературная...).

Перспективным вариантом сжигания представляется также плазменный нагрев.

Плазму получают, нагревая газ до температуры более 4000°С. Для этого на газ (водород, азотно-водородная смесь и т.п.) воздействуют электрической дугой в специальных аппаратах — электродуговых плазмогенераторах, или плазмотронах. Плазма представляет собой вещество в сильно ионизированном состоянии, с примерно равной концентрацией положительно и отрицательно заряженных ионов.

Образующаяся низкотемпературная плазма поступает в плазмохимический реактор. При ее смешении с отходами происходит их термическое разложение с пиролизом и плавлением образующихся продуктов. Необходимый температурный уровень в печи регулируется количеством подаваемой в нее плазмы. Применительно к медицинским отходам он составляет 1500°С и более.

Первая в России установка обезвреживания отходов медицинских учреждений в плазменной печи была построена на территории Московской городской инфекционной клинической больницы №1. Технология реализована в двухкамерной кессонированной, с плазменным обог-

ревом подсводового пространства, электродуговой печи. Несортированные отходы (одноразовые шприцы, иглы, скальпели, системы переливания крови, отходы операций, аптек, других лечебно-профилактических учреждений) сжигают и расплавляют с получением жидких шлаков и металла, пригодных для дальнейшего использования. Процесс переработки полностью механизирован (Гонопольский...).

Вслед за первой появились и другие плазмотермические установки. Мощность плазмотронов в них достигает 1 МВт при производительности по отходам 250 кг/ч и расходе электроэнергии 0,6-0,7 кВтч/кг. Схема очистки отходящих газов: скруббер-охладитель, рукавный фильтр, мокрый скруббер для удаления кислых компонентов при пропуске газов через щелочной раствор. При использовании данной схемы и дожигании отходящих газов концентрации NO_x и CO в них не превышают 500 ppm (Плазмотермическая...; *Плазмотермическое...*).

Использование газовых и энергетических выбросов промышленных технологий

14.1. Основные направления утилизации

В ряде предыдущих разделов (9.6; 11.4; 12.1; 13.1 и др.) рассматривалась проблема использования газов, образующихся в утилизационных технологиях. Вместе с тем основное количество газообразных отходов выделяется в разнообразных промышленных технологиях, являясь основным загрязнителем атмосферы, а также почв и водного бассейна. Состав этих газов, их количество, влияние на окружающую среду, другие характеристики, как правило, освещались при описании основных производственных процессов, методов пыле- и газоочистки (Кн. 1, Кн. 2).

Напомним, что к наиболее массовым загрязнителям, входящим в состав отходящих газов, относятся диоксид серы SO_2 , оксиды азота NO_x , оксид CO и диоксид (CO_2) углерода. Их выбросы имеют место, например, во всех пределах, где сжигают твердое, жидкое или газообразное топливо. В технологических выбросах присутствуют, иногда в значительных количествах, и другие соединения: сероводород H_2S , сероуглерод CS_2 , аммиак NH_3 , цианистый водород HCN , цианиды, ароматические соединения (бензол и углеводороды бензольного ряда, бенз(а)пирен, фенолы и пр.), фтористые, хлористые соединения и т.д.

Однако так же, как твердые и жидкие, газообразные отходы не только загрязняют окружающую среду, но и в ряде случаев используются. Их утилизация осуществляется в двух направлениях:

переработка с получением химических веществ, в том числе в виде товарной продукции (серная кислота, сера, безводный аммиак, аммиачная вода, сульфаты и фосфаты аммония, лекарственные вещества, парфюмерия и т.п.);

применение в качестве вторичных энергетических ресурсов. К ВЭР относится также ряд других низкопотенциальных источников тепла.

Рассмотрим эти направления применительно к наиболее крупнотоннажным производствам.

14.2. Переработка газов

14.2.1. Сернистые

14.2.1.1. Основные источники и характер выбросов

Под сернистыми обычно подразумевают газы, содержащие диоксид серы (сернистый ангидрид). Этот компонент является одним из наиболее массовых технологических загрязнителей, ежегодные выбросы которого в мире, по некоторым оценкам, достигают 150 млн т.

Значительную массу диоксида серы содержат газы сжигания серо-содержащих топлив (мазута и угля) в энергетических и технологических установках. Его концентрация в этих газах пропорциональна содержанию серы в топливе и составляет обычно 0,15-0,30%.

Столь же значительным источником загрязнения атмосферы являются предприятия металлургической промышленности, в первую очередь цветной металлургии. Мощность даже единичных источников выбросов SO_2 , например медеплавильных заводов, может достигать несколько миллионов тонн в год.

В последнее время в связи с интенсификацией производства и созданием новых пирометаллургических процессов, использующих кислородное и обогащенное кислородом дутье, увеличивается доля отходящих газов с концентрациями диоксида серы 8-12% и более высокими, вплоть до 70% в цветной металлургии.

В зависимости от содержания сернистого ангидрида в газах, их разделяют на низкоконцентрированные и концентрированные.

К низкоконцентрированным относят газы с содержанием не более 4% SO_2 . Это топочные (энергетических и других установок) и выбросные газы металлургических, химических и других производств. На них приходится подавляющее количество диоксида серы. Однако их утилизация встречает экономические трудности. Для эффективного производства наиболее доступного товарного продукта (серной кислоты) концентрация SO_2 в этих газах недостаточна.

Следует отметить, что в металлургии иногда «укрепляют» слабые газы примерно до 4% по SO_2 за счет сжигания серы, серосодержащего сырья или смешения с более богатыми по сернистому ангидриду объемами. Однако такой подход считают оправданным только для производства серной кислоты, потребляемой на «месте» (на самом предприятии или в прилегающих к нему районах).

Обязательным условием эффективной переработки только низкоконцентрированных сернистых газов является их улавливание с последую-

щим выделением в отдельную фазу, в которой их содержание достаточно для экономически оправданной утилизации в товарный продукт.

В свою очередь, в случае использования концентрированных газов их иногда разубоживают до содержания диоксида серы порядка 7-8%, оптимального для получения серной кислоты.

14.2.1.2. Низкоконцентрированные

В настоящее время для улавливания низкоконцентрированного сернистого ангидрида применяют, как правило, химические и физико-химические методы.

Известно несколько промышленно освоенных *химических* способов утилизации диоксида серы. В частности, как кислотный оксид он достаточно полно может быть уловлен раствором любого основания, особенно щелочного (известкового и известнякового молока). Используют также оксиды металлов, растворы кислот, ароматических аминов, сульфит-бисульфитные поглотители и др.

Известковые и аналогичные им известняковые методы основаны на химическом взаимодействии SO_2 с известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или с известняком CaCO_3 . При этом образуется сульфит кальция CaSO_3 , который окисляют до сульфата или гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Процесс проводится с использованием известковой пульпы, окисление CaSO_3 осуществляют при 350-500°C в аппаратах с кипящим слоем, вводя в качестве дополнительного окислителя пиролюзит MnO_2 или пиролюзитовую руду. Пульпу в ходе очистки при контакте с дымовыми газами можно доводить до сухого продукта (так называемый полусухой метод в отличие от мокрого).

В Японии и США из шламов известковой сероочистки производят товарный гипс, окисляя сульфит кальция в сульфат воздухом при повышенных давлениях и получая продукт с содержанием до 95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В некоторых случаях в США известковый шлам утилизируют, смешивая с золой и добавками. Высушенная смесь стабильна, инертна и находит применение в дорожном строительстве.

К известково-известняковым методам близки процессы, в которых для обессеривания газов используют суспензии летучей золы с повышенным отношением $\text{CaO}_{\text{св}}/\text{SO}_2$. Совмещение процессов очистки топочных газов от летучей золы и SO_2 снижает эксплуатационные затраты.

Недостаток известковых и известняковых методов состоит в переходе извести и сернистого ангидрида в продукты, не находящие достаточного сбыта. Производство самой извести является экологически

грязным (большой расход топлива, образование мелкодисперсной пыли с ярко выраженными щелочными свойствами).

В ряде методов в качестве реагентов используют пульпу оксидов металлов (магния, цинка и др.) с образованием сульфитов. Их разлагают при 200-400°C с выделением сернистого ангидрида или нагревают в присутствии угля и водяного пара. В последнем случае образуются оксид металла и сероводород:



Часто проводят и тот и другой процессы, а газы (SO_2 и H_2S) смешивают для проведения реакции Клауса (разд. 14.2.1.3).

Представление о технологии сероочистки низкоконцентрированных газов с применением оксидов металла дает схема с использованием оксида магния. В этом случае дымовые газы орошаются циркулирующей суспензией в скруббере Вентури. Ее состав, %: 1,4 MgO ; 6,7 MgSO_3 ; 12,4 MgSO_4 ; 79,5 воды и примесей. Образование сульфата нежелательно, так как он разлагается при высокой температуре (1200-1300°C). Во избежание этого вводят ингибиторы окисления или выполняют процесс при малом времени контакта фаз.

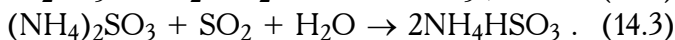
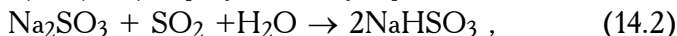
Из нейтрализатора суспензия поступает на центрифугу для выделения малорастворимых кристаллогидратов сульфата магния. Выделенный остаток после сушки в барабанных печах содержит преимущественно MgSO_3 и MgSO_4 (соответственно 65 и 11,8%). Его направляют на прокалку при 800-900°C (температура газовой фазы) в печах кипящего слоя или вращающихся. Газ, содержащий 7-15% SO_2 , охлаждают, очищают от пыли и направляют на получение серной кислоты. Твердый остаток из печи (86,1% MgO и 8,4% MgSO_4) также охлаждают и направляют в голову процесса (*Утилизация...* 1994 г.).

Преимущества применения оксида магния: возможность очистки горячих газов без их предварительного охлаждения; доступность, возвратность и дешевизна используемого материала. Метод пригоден для извлечения SO_2 из отходящих газов энергетических и технологических, например агломерационных, установок.

Улавливание сернистого ангидрида *серной кислотой* производят в присутствии окислителя (пирролюзитовой руды), барботируя газ через ее слабый раствор. Таким образом можно получить серную кислоту концентрацией до 20-25%. Расход пирролюзита на 1 т уловленного SO_2 составляет 15 кг при степени очистки газа 75-85%.

Сульфит-бисульфитные методы частично рассмотрены в кн. 2 (разд. 3.4.3.1), но здесь информация обширнее. Эти методы позволяют перерабатывать извлекаемый компонент в серную кислоту, элементарную серу, сжиженный диоксид серы и сульфаты. Чаще всего для извлечения SO_2 используют сульфиты натрия и аммония, позволяю-

щие очищать газы с любым содержанием сернистого ангидрида. При его поглощении сульфитными растворами при 35-45°C в соответствии с реакциями (14.2) и (14.3) образуются бисульфиты:



Растворы регенерируют, нагревая их до кипения.

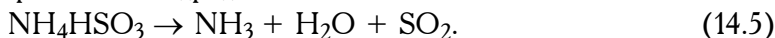
При нагревании бисульфита натрия образуются сернистый ангидрид и сульфит натрия:



После конденсации водяных паров сернистый ангидрид содержит до 90% SO_2 . Из него можно получить либо серу по методу Клауса, либо серную кислоту, предварительно доокислив сернистый ангидрид до серного на катализаторе.

Сульфит натрия регенерируется не полностью вследствие его частичного превращения в сульфат Na_2SO_4 и гипосульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Регенерацию сульфита аммония и выделение сернистого газа проводят при 150°C в распылительной сушилке или в выпарном аппарате. В последнем случае реагент регенерируют паром при 90°C и остаточном давлении ~0,07 МПа. При этом сульфит разлагается на аммиак, воду и сернистый ангидрид



До 10% сульфита в ходе очистки превращается в сульфат аммония, который выводится в виде побочного продукта и может быть использован как удобрение или переработан на гипс при добавлении суспензии известкового молока.

Сульфит-бисульфитные методы позволяют очистить газы до концентрации 0,02% SO_2 . При начальной концентрации 3% SO_2 на 1 т уловленного сернистого ангидрида расходуется порядка 4 т пара, 125 м³ воды и 70 кг аммиака. При исходной концентрации SO_2 на уровне 0,3% расходные коэффициенты возрастают в 1,5-2,5 раза.

Наибольшее распространение из перечисленных при очистке отходящих газов ТЭС, работающих на угле, получили способы мокрого и полусухого улавливания SO_2 .

За рубежом первые установки очистки газов от SO_2 появились в 60-е гг. 20 в. Однако уже в 1988-1992 гг. они функционировали в Германии (на ТЭС суммарной мощностью 35 ГВт), США (50 ГВт), Японии (45 ГВт). Особенно часто используют мокрые методы с применением извести, известняка и сульфит-бисульфитный-натриевый. В частности, в Германии доля установок мокрого обессеривания превышает 90%, на 95% из них практикуют известь и известняк. Улавливание SO_2 суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внедрено также на более чем

150 ТЭС США. Она обеспечивает более высокое качество образующегося при сероулавливании гипса, который может быть использован в строительстве. Однако ее производство, в свою очередь, является экологически грязным процессом.

Схема переработки гипса, продукта мокрого способа сероулавливания, включает реактор для регулирования рН сточных вод установки обессеривания дымовых газов, отстойник-осветлитель, аэратор, фильтр-пресс. Для повышения степени обезвоживания осадка вводится хлорное железо FeCl_3 и катионитовые полимеры. Влажность осадка после обезвоживания составляет 45-50% (Mierzejewski).

На сравнительно небольших топочных установках электростанций и заводов по сжиганию мусора более целесообразно применение технологии полусухого обессеривания, обеспечивающей такую же степень очистки, как и мокрый способ, при меньших капитальных затратах, чем в системе влажной обработки. В качестве одного из улавливающих компонентов в данном варианте наряду с известью можно использовать топливные золы (Weiler).

Из физико-химических методов улавливания SO_2 с последующей его утилизацией применяют абсорбционные, адсорбционные и радиационно-химические.

Из абсорбционных технологий за рубежом при концентрации SO_2 в отходящих газах 1-2% внедрены на основе ароматических аминов, т.е. класса органических соединений, представляющих собой продукты замещения в аммиаке атомов водорода углеводородными радикалами.

В процессе «Сульфидин» фирмы «Лурги» (Германия) используется смесь воды с одним из аминов (ксилидином) при их соотношении 1:1. В общем случае вода и ксилидин не смешиваются, но при взаимодействии SO_2 с последним образуется определенное количество ксилидин-сульфата, растворимого в воде:



При концентрации SO_2 , близкой к 100 г/л, смесь становится гомогенной.

Очищаемый газ последовательно проходит через два абсорбера, при этом концентрация SO_2 в нем снижается до 0,05-0,1%. Пары ксилидина, выносимые из абсорберов, рекуперировать 5-10%-й серной кислотой в промывной колонне. К насыщенному абсорбенту, содержащему 130-180 г/л SO_2 , добавляют раствор соды и направляют его в отпарную колонну, где он нагревается до 95-100°C паром. Десорбированный сернистый газ, содержащий небольшие количества ксилидина, после промывания водой поступает на дальнейшую переработку, например для получения серной кислоты.

При концентрации SO_2 свыше 3,5% более эффективным, чем ксидин, является диметиланилин. В частности, в процессе АСАРКО (США) им орошают газ, очищенный от твердых примесей. После абсорбции диоксида серы отходящие газы промывают раствором соды для удаления следов SO_2 и оросителя, а затем разбавленной серной кислотой. Десорбцию сернистого ангидрида проводят в отпарной колонне. Выделяющийся из нее газ поступает в скруббер для рекуперации диметиланилина, а затем на дальнейшее использование, например при производстве серной кислоты. В целом процесс АСАРКО имеет меньшие по сравнению с технологией «Сульфидин» потери абсорбента и расход греющего пара.

Следует отметить, что оба рассмотренных метода считают мало перспективными для черной металлургии с ее весьма значительными объемами отходящих газов и относительно низкими концентрациями SO_2 . Однако в цветной металлургии ксидин и диметиланилин для очистки серосодержащих газов начали внедрять еще до второй мировой войны (*Комплексная...*).

Адсорбционные методы в основном предполагают использование твердых сорбентов, работающих в режиме физической адсорбции или хемосорбции.

В промышленных масштабах опробованы углеродные сорбенты (в основном активированные угли и полукоксы), силикагели, иониты и цеолиты. Наиболее перспективное (углеадсорбционное) извлечение осуществляется с применением стационарного или движущегося слоя сорбентов. Установки такого рода имеют эффективность очистки, равную 90-95%, довольно высокое гидравлическое сопротивление (до 6,0 кПа), могут очищать газы с содержанием 20 г/м³ и более золы.

Для регенерации насыщенных растворителей используют *термический* и *экстракционный* способы.

В первом случае адсорбент нагревают газовым или твердым теплоносителем до 400-450°C и эвакуируют продукты десорбции определенным количеством отдувочного агента. Это обеспечивает получение газов десорбции, содержащих до 40-50% SO_2 . Их направляют для производства серной кислоты, элементарной серы и жидкого сернистого ангидрида.

Экстракционная технология состоит в обработке поглотителя подогретой водой. При этом выдают 10-15%-ю серную кислоту, которую перед реализацией сторонним потребителям концентрируют упариванием.

Широкое внедрение адсорбционных методов сероочистки сдерживается повышенными капитальными и эксплуатационными затратами. Это обусловлено, в частности, применением дорогостоящих специальных материалов для изготовления адсорбционно-десорбционной аппаратуры и значительными затратами тепла на регенерацию.

Радиационно-химические методы очистки относятся к числу новых физико-химических процессов, разрабатываемых в нашей стране и за рубежом (Кн.2, разд. 3.4.2.3). Отметим вновь, что в их основе лежит воздействие на выбросы потоком ускоренных электронов. Как следствие, в них образуются валентно-ненасыщенные возбужденные частицы с положительными или отрицательными зарядами (ионы, радикалы), обладающие повышенной химической активностью. Под их воздействием в газах происходит *радиолиз* токсичных элементов, т.е. их химические превращения. Продукты радиолиза нетоксичны.

Рассмотрение различных процессов, пригодных для утилизации бедных по сере газов, не позволяет отдать предпочтение какому-либо из них. Выбор того или иного способа зависит от местных технико-экономических условий, масштабов производства, содержания сернистого ангидрида в газах, условий сбыта побочных продуктов процесса и пр.

В целом стоимость сероулавливающих установок в настоящее время составляет 22-26% от капитальных вложений в тепловые электростанции, являющиеся наиболее мощным источником выделения бедных сернистых газов.

14.2.1.3. Концентрированные

К концентрированным относят сернистые газы, содержащие более 4,0% SO_2 . Их основной источник — предприятия цветной металлургии, прежде всего свинцово-цинковой и медеплавильной подотраслей. Здесь уже в течение продолжительного периода из концентрированных газов получают серную кислоту, жидкий серный ангидрид SO_3 и элементарную серу.

Необходимо отметить, что при получении серной кислоты на медеплавильных заводах газы отражательных печей, содержащие не более 1-2% SO_2 , практически не используются. Нужно также учитывать периодичность работы конвертеров, что создает трудности в организации устойчивого газоснабжения сернокислотных установок и вызывает необходимость выброса части газов в трубу. Поэтому газы конвертеров как самостоятельный источник SO_2 практически не применяются. В СССР исключение составлял Алавердский медеплавильный завод (Армения).

Утилизация конвертерных газов наиболее целесообразна при смешении их с богатыми газами, например кислородно-факельной плавки (65-75% SO_2) или обжига, особенно в кипящем слое (10-12% SO_2). В этом случае концентрация сернистого ангидрида в смеси оптимальна для производства серной кислоты, составляя 6-8%. В одних конвертерных газах из-за подсосов у напыльника и в газоходах, даже при герметизации их, она не намного выше 4,5%.

Переработку концентрированных по диоксиду серы газов с получением серной кислоты осуществляют по наиболее распространенной (контактной) схеме (Кн. 1). При этом основные технико-экономические показатели ее производства существенно улучшаются при увеличении концентрации сернистого ангидрида (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Технико-экономические показатели получения серной кислоты контактным способом (Комплексная...)

Относительные показатели, %	Содержание SO ₂ , %	
	8	4
Цеховая себестоимость:	100	112
В том числе стоимость переработки	100	158
Капитальные затраты	100	152
Объем зданий на единицу мощности	100	228

Поэтому естественно, что технический прогресс в вопросах очистки металлургических газов от соединений серы с выпуском серной кислоты в значительной степени связан с применением кислорода в технологических процессах. Использование последнего обеспечивает получение газов с повышенным содержанием SO₂; позволяет утилизировать все газы для производства серной кислоты, серы и других продуктов; увеличивает степень извлечения серы и сокращает выбросы ее диоксида непосредственно в сернокислотном производстве.

Одним из таких процессов является кислородная взвешенная циклонная электротермическая плавка, или КИВЦЭТ, применяемая в свинцово-цинковой промышленности. Использование в ней технического кислорода сокращает общее количество отходящих газов с повышением в них концентрации сернистого ангидрида. Это приводит к технически эффективному и экономически рентабельному последующему выделению серы в виде серной кислоты.

При взвешенной плавке медной шихты на техническом кислороде, по данным завода Коппер-Клифф, отходящие газы содержат 50-60% SO₂. Их компримируют для получения жидкого сернистого ангидрида.

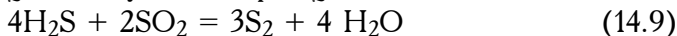
Перед компримированием газы при температуре 1260°C поступают в пылеосадительную камеру, затем дополнительно охлаждаются до 650°C и очищаются от грубой пыли в металлической пылевой камере. Далее в скрубберах они охлаждаются до 40°C и от них отмывается пыль, которая, как и водяной туман, осаждается в циклоне. Наконец, тонкая пыль и туман H₂SO₄ улавливаются в мокром электрофилт্রে. Окончательно очищенный, охлажденный и осушенный серной кислотой газ дважды

подвергается сжижению компримированием. Остающийся после второй конденсации газ направляют на производство серной кислоты.

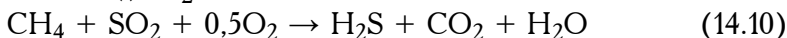
В СНГ газы с высоким (20-65%) содержанием SO_2 образуются, в частности, в процессе Ванюкова, или при плавке в жидкой ванне. Большая часть таких производств составляет единый комплекс с сернокислотным цехом (например, Балхашский и Среднеуральский медеплавильные комбинаты). Вместе с тем на Норильском горно-металлургическом комбинате газы ПЖВ используют для выпуска элементарной серы по метановому способу (процесс Клауса). При этом от одной печи Ванюкова получают до 60 тыс. т/год элементарной серы (извлечение 80%) и до 80 т/год пара (Развитие...).

В этом способе продукт получают в твердом виде. Он занимает гораздо меньшие объемы в сравнении с эквивалентными количествами серосодержащих газов, с минимальными затратами может быть доставлен потребителю на значительные расстояния.

В основе процесса Клауса лежит реакция:



В соответствии с нею, соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ равно 2. Для его поддержания оказалось более технологичным вначале SO_2 метаном восстанавливать до H_2S :



Затем $1/3$ образовавшегося сероводорода вновь окисляют до SO_2 , получая в смеси соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$, отвечающее реакции (14.9).

Продукт процесса — элементарная сера — имеет невысокие температуры кипения ($444,6^\circ\text{C}$), плавления ($112,8^\circ\text{C}$) и плотность $2,07\text{ г/см}^3$. Это позволяет довольно легко выделить серу из газов вначале в жидком, а затем и в кристаллическом состоянии.

Реакции Клауса мешает присутствие значительных количеств углекислого газа и кислорода. Первый адсорбируют щелочными растворами, кислород поглощают монометаноламином или другими адсорбентами в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al) и оксида кремния.

Процесс экономически целесообразен при концентрации SO_2 в дымовых газах, равной или большей 2% (Еремин). Уже в 80-е гг. 20 в. в мире на установках Клауса производили более 20 млн т/год элементарной серы. В зависимости от числа каталитических реакторов, степень превращения сероводорода в серу достигает 96-99%.

Другим вариантом получения элементарной серы является медно-серная шахтная плавка. Известно ее использование в течение длительного времени на Медногорском медно-серном комбинате (Оренбургская обл.) и на заводах Испании и Португалии. Следует отметить, что

она применима для переработки только чистых пиритных руд, содержащих свыше 75% FeS_2 , небольшое количество легкоплавкой пустой породы, цинка и мышьяка. Наличие последнего делает невозможным использование в процессе катализатора, необходимого для повышения выхода элементарной серы. Присутствие цинка ведет к настылеобразованию на колошнике шахтной печи.

Не останавливаясь на описании всего процесса медно-серной плавки, отметим, что колошниковые газы содержат, г/м^3 : 200-220 S_2 ; 30-35 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$; 4,4-5,0 COS ; 8,2-16 CS_2 ; 15-50 пыли. Газы практически не должны иметь кислорода во избежание окисления паров элементарной серы. Этого достигают герметизацией колошника и особым устройством загрузочного узла, исключающего попадание воздуха в печь при подаче в нее шихтовых материалов.

Газы выходят из печи при сравнительно высокой температуре (430-450°C), что обеспечивает их очистку от пыли до начала конденсации паров серы. Они вводятся в газосборник, обеспечивающий усреднение их состава. В нем и газоходах осаждается наиболее крупная пыль, окончательная очистка от нее происходит в электрофильтрах.

Очищенный газ подается в контактные камеры, заполненные пористой массой катализатора, состоящего из глиноземистого цемента и гидроксида алюминия. Здесь при температуре около 450°C между SO_2 , CS_2 , H_2S и COS газовой смеси протекают взаимодействия с образованием паров элементарной серы, в том числе по реакции (14.9).

Из контактных камер газ направляют под водотрубные котлы. При его охлаждении сера конденсируется на трубках и стекает в сборник. Выделяющееся тепло используется для получения пара низкого давления.

При конденсации газ охлаждается до ~120°C. Для улавливания взвешенных в нем капель серы применяют оросительные башни. В них газ подается снизу навстречу стекающей по насадке расплавленной сере.

В контактной камере и оросительных башнях удастся извлечь только часть серы, поэтому газ вновь подогревают до 450°C и направляют во вторую аналогичную цепь аппаратов.

Для обезвреживания отработанных газов, в которых еще остаются небольшие количества H_2S и тонкие частицы серы, служат насадочные башни, орошаемые известковым молоком. После них газы выбрасывают в трубу.

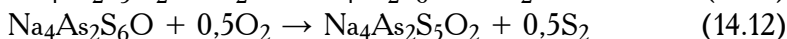
Жидкую серу для очистки от мышьяка смешивают в барабане с горячим известковым молоком. Ее чистота доводится до 99,9% при содержании мышьяка примерно 0,01%. Очищенная сера разливается в деревянные формы и отгружается потребителю в кусках.

В целом при медно-серной плавке в элементарную серу переходит до 68% S.

14.2.2. Сероводородные

Для очистки газов от сероводорода с последующим его использованием практикуют такие же методы, как и для сернистых газов: химические и физико-химические. Первые более производительны, экономичны и применяются значительно чаще.

К группе химических методов относится широко распространенное улавливание сероводорода мышьяково-щелочными растворами (процесс Джамарко-Ветроукока). Оно основано на окислении H_2S до элементарной серы при протекании двух последовательных реакций (14.11) и (14.12).



Реакция (14.12) реализуется при продувке раствора воздухом и служит для его регенерации.

Схема мышьяково-щелочной очистки, применительно к коксовому газу представленная на рис. 14.1, позволяет извлекать H_2S на 90-95%.

К преимуществам рассматриваемого метода относят высокую степень извлечения серы и легкость регенерации раствора. Недостаток способа — токсичность используемого реагента.

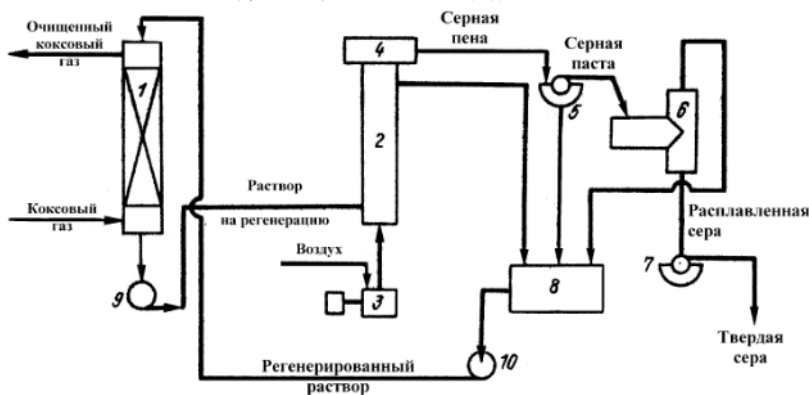


Рис. 14.1. Технологическая схема

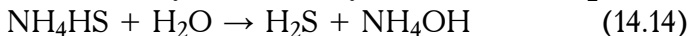
мышьяково-щелочной очистки газа от сероводорода:

- 1 — абсорбер; 2 — регенератор; 3 — компрессор; 4 — пеносборник;
5 — вакуум-фильтр; 6 — автоклав-плавильник; 7 — барабанный охладитель; 8 — сборник регенерированного раствора; 9, 10 — насосы

В мировой практике распространена также *аммиачная сероочистка*. Газ теряет H_2S в тарельчатом (насадочном) или форсуночном скруббере, промываемом аммиачной водой:



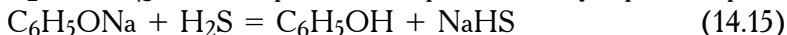
Затем он направляется на очистку от аммиака, а раствор бисульфида аммония подогревается и поступает в колонну для извлечения H_2S :



Сероводород подается на переработку, а аммиачная вода после охлаждения возвращается в голову процесса.

К достоинствам аммиачной сероочистки относятся отсутствие дорогостоящих реактивов, небольшой расход пара и электроэнергии. Однако для нее требуется аппаратура, изготовленная из специальных сплавов.

Для извлечения сероводорода используют также растворы фенолята натрия. Очистка в *фенолятном*, как и в аммиачном, растворе носит циклический характер, с регенерацией раствора. При обычной температуре H_2S поглощается с образованием фенола и бисульфида натрия:



При нагревании раствора процесс идет в обратном направлении, с выделением концентрированного сероводорода, который может быть превращен в элементарную серу, например по реакции Клауса.

Из физико-химических способов извлечения H_2S прежде всего следует отметить адсорбционные, основанные на применении активированных углей. Использование последних предполагает обязательное присутствие в газе кислорода. Его наличие обеспечивает окисление H_2S с образованием элементарной серы и серной кислоты:



Экзотермичность этих реакций может приводить к сильному разогреву слоя поглотителя вплоть до его возгорания. В связи с этим сероочистке активированным углем подвергают обычно газы, содержащие не более $5 \text{ г/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$. Процесс осуществляют в кипящем слое. Регенерацию насыщенных углей часто проводят раствором сульфида аммония с образованием раствора полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. Последний обрабатывают острым паром при $125\text{-}130^\circ\text{C}$ под давлением $1,6\text{-}1,9 \text{ кПа}$, десорбируя серу.

Эффективными поглотителями H_2S являются также синтетические цеолиты (NaA , CaA , NaX). Помимо большой сорбционной емкости, они обладают высокой селективностью извлечения H_2S , в частности при одновременном присутствии CO_2 . Однако эти материалы дороги, что ограничивает их применение для этих целей.

14.2.3. Аммиачные, углеродсодержащие и другие

Аммиак и другие азотистые соединения (HCN, пиридиновые основания и т.п.) в наибольших количествах присутствуют в газообразных выбросах коксовых и химических цехов предприятий черной металлургии и основной химии.

Необходимость удаления NH_3 обусловлена тем, что он совместно с цианистым водородом усиливает коррозию оборудования, а при сжигании образует NO_x . Присутствие аммиака усложняет также очистку коксового газа от бензолных соединений.

Улавливание пиридиновых оснований, содержание которых в коксовом газе составляет 0,36-0,60 г/м³, предопределяется их ценностью для ряда отраслей промышленности в качестве исходного сырья в производстве красителей, лекарственных препаратов, пестицидов и т.д.

Промышленные методы извлечения аммиака и пиридиновых оснований из коксового газа относятся к абсорбционно-химическим. В них растворение аммиака сопровождается его химическим взаимодействием с растворителем.

В отечественной коксохимической промышленности распространен так называемый *сатураторный* способ извлечения аммиака. В нем при 50-60°C осуществляется поглощение NH_3 72-78%-й серной кислотой с одновременной кристаллизацией образующегося сульфата аммония. Последний пользуется спросом как удобрение.

При сатураторном способе пиридиновые основания улавливаются одновременно с аммиаком. Для их выделения раствор, освобожденный от кристаллов сульфата аммония, направляется в специальную установку.

Рациональными и экономичными считаются также способы получения на базе коксового газа аммиачной воды или безводного аммиака. В них поглощение NH_3 осуществляется водой, растворами слабых кислот или кислых солей многоосновных кислот.

Применение воды менее эффективно. Хорошо зарекомендовали себя в качестве поглотителей растворы дигидрофосфатов аммония:

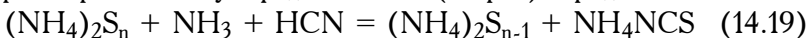


Поглощенный при 40-45°C аммиак десорбируют из раствора аммонийдигидрофосфата за счет его подогрева. Далее в специальной ректификационной колонне из полученной 20-30%-й аммиачной воды выделяют безводный аммиак, содержащий 99,99% NH_3 и не более 0,003% CO_2 . Абсорбент — раствор дигидроаммонийфосфата — возвращается в абсорбер.

В Японии и США производство безводного аммиака по рассмотренной технологии уже в 70-х гг. 20 в. осуществлялось более чем на

20 крупных предприятиях. Метод запроектирован для всех новых установок очистки коксового газа от аммиака (*Утилизация... 1994 г.*).

Извлечение из коксового газа чрезвычайно вредных цианистых соединений (их концентрация составляет 1-2 г/м³) достигается связыванием растворами полисульфида аммония (натрия) в роданистые соли:



Цианистая кислота извлекается при этом на 85-90%, однако роданистые соли пока не пользуются широким спросом.

Коксовый газ востребован и как сырье для получения технического водорода и других газов.

Промышленные установки глубокого охлаждения коксового газа с выдачей технического водорода и метана созданы фирмой «Синнипон сэйтэцу». Процесс, основанный на различии в температурах кипения компонентов коксового газа, характеризуется высокой степенью извлечения водорода при сравнительно низкой его чистоте (до 98%).

В Японии и других странах также эксплуатируются установки для получения водорода адсорбционным разделением коксового газа под давлением. Чистота водорода на этих установках 99,5% и выше.

В США фирма «Теннеко» создала процесс, в котором коксовый и доменный газы обрабатывают сложным органо-минеральным соединением $\text{CuAlCl}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, выделяя смеси, обогащенные водородом и оксидом углерода.

Кроме того, на базе доменного, коксового и конвертерного газов в Японии работают промышленные установки по производству щавелевой, муравьиной и уксусной кислот, метанола, уксусного ангидрида и других ценных химических компонентов.

Некоторое распространение получила переработка углеродсодержащих газов, имеющих повышенные концентрации CO и CO₂.

Оксид углерода технологических газов металлургических предприятий можно рассматривать как сырье для органического синтеза. При реализации каталитических процессов на основе CO и H₂ (синтез Фишера-Тропша) выделяют широкий спектр химических продуктов и полупродуктов. Лучшими катализаторами служат никель, кобальт и их соединения. Несколько уступают им железные катализаторы, однако они намного дешевле.

В мировой практике синтез Фишера-Тропша с производством моторного топлива осуществлен на ряде крупных промышленных установок США, ФРГ, ЮАР и других стран. На основе этого же синтеза получают спирты, олефины, кислородсодержащие соединения, метанол, нафены и т.д. На российских предприятиях каталитическим синтезом из CO и H₂ производят метанол и формальдегид.

При использовании CO_2 , как выделенного при очистке различных газов, так и содержащегося в них (в отсутствие очистки), следует учитывать, что диоксид углерода является окислителем и может применяться, в частности, для конверсии углеводородных газов (природного, коксового, нефтяного).

Примером такого подхода является процесс НКГ, разработанный фирмой «Ниппон Кокан Гэс». В нем для конверсии коксового газа используется колошниковый газ, специально отводимый с периферии доменной печи и обогащенный CO_2 . Конверсированный газ содержит, %: 40-42 H_2 ; 33-36 CO ; 3,5-4,5 H_2O ; 2,5-3,5 CO_2 ; 22-24 N_2 , а также 1,3-5,0 г/м³ сажи. При применении горячего восстановительного газа (ГВГ), полученного по способу НКГ, расход кокса на выплавку чугуна может быть снижен с 430 до 300 кг/т. Одновременно достигается существенная экономия кислорода, расходуемого при паро-кислородной конверсии. Недостатком ГВГ, производимого с использованием даже «периферийного» доменного газа, является повышенное содержание в нем азота.

Другое направление применения продукта углекислотной конверсии природного и коксового газа — получение восстановительных газовых смесей для прямого производства железа. Так, в наиболее распространенном процессе «Мидрекс» изготовления металлизированных окатышей охлажденный и очищенный от пыли колошниковый газ из шахтной печи (содержание, %: 14-16 CO_2 , 35-40 H_2 , 16-18 CO , 22-24 H_2O , 4-5 CH_4 , 2-3,5% N_2), контактирует при 950-980°C с природным газом в присутствии никелевого катализатора. Конверсированный газ содержит до 95% $\text{H}_2 + \text{CO}$, не более 2-2,5% CO_2 , 4-5% H_2O и используется для металлизации окатышей.

14.3. Вторичные энергетические ресурсы

14.3.1. Общие сведения

Как отмечалось ранее, второй закон термодинамики гласит, что вечный двигатель второго рода невозможен. Иными словами, нельзя создать такую периодически действующую машину, работа которой производилась бы лишь за счет охлаждения источника тепла без каких-либо изменений в других телах. Работа тепловой машины заключается не только в получении теплоты от теплогенератора и совершении работы, но и в передаче некоторого количества теплоты теплоприемнику с более низкой температурой. Теплота, поступающая в теплоприемник, составляет энергетические потери тепловой машины.

Таким образом, ее КПД, в соответствии с выражением (1.3), всегда меньше 1 (разд. 1.6).

Принципу работы тепловой машины подчиняется любой технологический процесс, поскольку в нем выполняется тот или иной вид работы и теряются различные формы энергии, включая тепловую. В частности, полный коэффициент полезного использования природных энергетических ресурсов, т.е. в законченном жизненном цикле, составляет примерно 25% (табл. 14.2). Из таблицы следует, что наибольшие потери приходятся на установки, производящие преобразованные виды энергии (электроэнергия, тепло пара и горячей воды, обогащенное топливо), и на установки ее конечного использования (технологические аппараты).

Таблица 14.2

Распределение энергетических потерь на стадиях трансформации топлива

Стадия трансформации	Потери, %
Добыча и транспорт топлива	5
Преобразование первичного энергоресурса в передаваемый вид энергии	25
Передача энергии по коммуникациям	10
Энергоприемник производственных энергоиспользующих установок	5
Потери в технологических аппаратах	30
Полезное использование энергии	25

Энергетические выбросы могут существенным образом влиять на состояние окружающей среды.

Так, анализ выбросов тепла в *атмосферу* от совокупности промышленных объектов показывает наличие регионов площадью до 10 тыс. км² с тепловыделением от 10 до 200 Вт/м². Результатом такого теплового воздействия является образование устойчивого «острова теплоты» с температурой, на 1-4°C превышающей естественную для воздушной среды. Это приводит к возникновению в островах тепла туманов, облачности, увеличению атмосферных осадков.

Сброс тепла в *водоемы* повышает температуру континентальных и прибрежных вод. Это приводит к уменьшению содержания растворенных в них кислорода, диоксида углерода, азота, что негативно сказывается на воспроизводстве рыб, насекомых, растений.

Вместе с тем часть тепловых потерь, прежде всего установок конечного использования (технологических аппаратов), может быть утилизирована как ВЭР.

В соответствии с официальным определением, *вторичные энергоресурсы* — это энергетический потенциал (запас энергии в виде физической теплоты, потенциальной энергии избыточного давления, химической энергии и др.) продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, которые не могут быть использованы в самом агрегате, но могут частично или полностью применяться для энергоснабжения других потребителей (*Методика...*).

По виду содержащегося в них энергетического потенциала ВЭР подразделяются на три основных группы: горючие, тепловые и избыточного давления.

Горючие ВЭР — это отходы одного производства, которые могут быть утилизированы непосредственно в виде топлива в других производствах. К ним относятся, например, технологические газы черной и цветной металлургии, жидкие и твердые топливные отходы химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности, щепа, опилки, стружка, шлаки деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной отраслей.

Тепловые ВЭР — это физическая теплота отходящих газов, основной и побочной (нецелевой) продукции производства: нагретых металла, шлаков и зол; горячей воды и пара, отработанных в технологических установках, системах охлаждения и пр.

Следует отметить, что, в соответствии с определением ВЭР, тепловая энергия отходов, выходящая из технологического агрегата и предназначенная для подогрева вещественных потоков, поступающих в этот же агрегат, ко вторичным энергоресурсам не относятся.

ВЭР избыточного давления — это потенциальная энергия покидающих установку газов, воды, пара, имеющих повышенное давление, которое может быть еще использовано перед выбросом в окружающую среду. Основное направление утилизации таких ВЭР — получение электрической или механической энергии.

Многие горючие ВЭР, например черной металлургии, имеют низкую теплоту сгорания и химически агрессивны. Это создает значительные трудности при их утилизации. Они же имеют место и при сжигании высококалорийных, но одновременно легко воспламеняемых, взрывоопасных и токсичных ВЭР (водород, сухие абгазы и др.).

Для утилизации горючих вторичных энергетических ресурсов часто необходимо специальное оборудование, однако основной путь их использования — применение в агрегатах промышленных технологий.

Тепловые ВЭР — наиболее распространенный вид энергетических отходов. Их утилизация проводится практически повсеместно. В то же время привлекаются в основном высокопотенциальные (высокотемпературные) тепловые ВЭР (см. далее). Значительно меньше востребо-

ваны среднетемпературные энергетические отходы, низкотемпературные применяются еще реже.

Основное оборудование для использования тепловых ВЭР – к/у, системы испарительного охлаждения промышленных печей, различного рода теплообменники, в том числе контактные нагреватели.

ВЭР избыточного давления образуются в ряде металлургических, химических, нефтеперерабатывающих производств. Ими могут обладать жидкие и газообразные отходы. Однако их применение пока не носит массового характера (избыточное давление доменного газа используют, например, в газовых бескомпрессорных турбинах).

По температуре, с которой тепловые ВЭР покидают технологические агрегаты, их делят на высоко-, средне- и низкопотенциальные.

Четкой градации ВЭР по этому признаку нет. Можно принять, что к *высокопотенциальным* относятся ВЭР, температура которых превышает наименьшую температуру газов в автогенном процессе сжигания топлива (не менее 600°C). К *низкопотенциальным* принадлежат ВЭР, представляющие собой жидкости с температурой менее 100°C и газы с температурой ниже 300°C (*Вяткин*). В этом случае *среднепотенциальные* ВЭР по температуре будут занимать промежуточное положение между высоко- и низкопотенциальными энергетическими отходами.

В целом основными источниками тепловых ВЭР в различных отраслях промышленности выступают технологические агрегаты, как правило, недостаточно совершенные с энергетической стороны. Особенно неблагоприятны с точки зрения использования теплоты сгорания топлива нагревательные и термические печи (их тепловой КПД равен 12-18%), вагранки чугунолитейных цехов (тепловые потери с газами превышают 50-60%), паровые котлы низкого давления (КПД порядка 50%), паровые молоты кузнечных цехов (КПД не более 2-5%) и др.

Разработка методов и способов утилизации ВЭР промышленных предприятий в нашей стране началась в 20-30-е гг. 20 в. Тогда были заложены теоретические основы энергосбережения и предложены первые технические решения. Наиболее значительные достижения в практике утилизации тепловых отходов приходятся на послевоенные годы (конец 40-х-начало 50-х гг. прошлого столетия).

В 60-х-70-х гг. 20 в. за счет использования ВЭР в стране ежегодно экономилось около 20 млн т условного топлива. Примерно на этом же уровне (около 25 млн т/год) сохранялось энергоснабжение за счет ВЭР в следующие десять лет, хотя объем энергопотребления вырос в 2,4 раза.

Эта негативная тенденция была связана со снижением в 60-х гг. стоимости первичных энергоресурсов за счет массового вовлечения в топливный баланс страны нефти и природного газа.

Начиная с конца 70-х—начала 80-х гг., интерес к использованию ВЭР вновь возрастает, поскольку энергоёмкость единицы валового внутреннего продукта в нашей стране существенно (до 11 раз в сравнении с Японией) превысила уже достигнутый за рубежом уровень.

По мере интеграции в мировую экономику и в связи с перспективой вступления страны в ВТО такое положение приводит к все большей неконкурентоспособности нашей продукции на мировом рынке. Именно поэтому в настоящее время одной из важнейших задач народного хозяйства России является всемерное использование ВЭР. И здесь есть значительные резервы. Современные технологии утилизации ВЭР позволяют резко увеличить эффективность потребления топлива. Даже в кузнечных цехах с их небольшим (несколько процентов) тепловым КПД он, при многоступенчатости использования тепла, может быть повышен до 92% (Новгородский...).

14.3.2. Черная металлургия

Эта отрасль промышленности России занимает первое место по вовлечению вторичных энергетических ресурсов. Их суммарный выход в пересчете на условное топливо равен 30-50 млн т/год при максимальном возможном показателе утилизации около 20 млн т.

На долю черной металлургии приходится около 40% тепловых и до 80% горючих ВЭР, применяемых в промышленности. Потребности предприятий с полным металлургическим циклом в топливе (без угля для коксования) только на 30-40% покрываются за счет его привоза и на 60-70% — вторичными энергетическими ресурсами.

По виду потенциала ВЭР черной металлургии представлены всеми группами (горючие, тепловые, избыточного давления). К горючим прежде всего относятся доменный, конвертерный и коксовый газы. Они же являются высоко- и среднепотенциальными тепловыми выбросами с температурой от 300 до 1600°C, а доменный газ обладает также избыточным давлением. Из металлургических печей выносятся 30-50% тепла, охлаждающими элементами воспринимается 8-20% и до 5% рассеивается в окружающую среду.

Наиболее мощным вторичным энергетическим ресурсом является доменный, или, точнее, *колошниковый* газ. В частности, за счет его сжигания в газовом балансе металлургических предприятий покрывается 35-45% потребности в теплоте. Характеристика колошникового газа: температура 175-250°C, выход 1100-2200 м³/т чугуна; состав, %: 23-40 СО, 12-22 СО₂, 1,5-6,0 Н₂, остальное — азот; теплота сгорания ~4 МДж/м³; давление на колошнике до 0,4 МПа.

Очищенный от пыли (Кн. 2) колошниковый газ применяется главным образом в доменных воздухонагревателях, энергетических котлах, для отопления коксовых батарей, нагревательных колодцев и печей прокатного производства. В данных случаях реализуется его горючий и тепловой потенциалы. Первый обусловлен горением CO до CO_2 .

Кроме того, доменный газ, обладая избыточным давлением, используется также в газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах (ГУБТ). Себестоимость электроэнергии, вырабатываемой в них, в 1,5-2,5 раза ниже получаемой на ТЭЦ завода и в 3-5 раз меньше, чем в единой энергетической системе, при сроке окупаемости 2-5 лет. ГУБТ (КПД 80%) позволяет при производстве 1 т чугуна выработать до 20 кВт·ч электроэнергии, компенсировав до 35% затрат на доменное литье (Трубчанин...; Воробьев...; Сперкач).

В США, Японии, Великобритании, Франции, Германии имеются десятки газотурбинных установок, работающих на колошниковом газе. Германия, установив, в частности, газовые турбины на всех крупных доменных печах, ежегодно вырабатывает на них до 360 млн кВт·ч электроэнергии.

К ВЭР доменного производства относится также теплота отходящих газов воздухонагревателей, составляющая 15-20% от ее расхода на подогрев доменного дутья. Их температура колеблется в пределах 150-600°C. Они могут быть использованы для выработки пара, горячей воды или для подогрева доменного газа перед входом в газовую турбину.

Следующим (после доменного) по значению источником ВЭР на предприятиях черной металлургии является конвертерный газ. Его усредненный состав при плавке с верхней и нижней продувкой, %: 67-79 CO , 13-16 CO_2 , по 0-3 H_2 и H_2O , 5-14 N_2 . Теплота сгорания газа составляет 8,4-9,2 МДж/м³ при его температуре на выходе из конвертера 1400-1600°C.

Расчеты показывают, что на крупном заводе с производительностью около 7 млн т/год конвертерной стали выход газа составляет ~570 млн т/год, или около 130 млн м³ в пересчете на природный газ (при теплотворной способности последнего на уровне 40 МДж/м³). Таким образом, при выплавке 1 т стали с конвертерными газами выносится энергетический потенциал, равный 17-20 м³ природного газа.

На эффективность использования ВЭР конвертеров существенное влияние оказывает способ отвода газов от них. В настоящее время применяют три варианта:

с полным дожиганием CO перед котлом-утилизатором, т.е. с утилизацией физического тепла конвертерных газов и их энергетического потенциала. В этом случае в атмосферу сбрасывается обеспыленный охлажденный газ, содержащий CO_2 , O_2 , N_2 и пары воды;

с частичным дожиганием СО перед котлом-утилизатором (при коэффициенте α расхода воздуха, равном 0,3-0,6) и полным его сжиганием на «свече» при сбросе газов в атмосферу. В данном варианте используется их физическое тепло и, частично, энергетический потенциал;

без дожигания СО перед котлом-утилизатором и его сжиганием на «свече» при сбросе газов в атмосферу (отечественная практика) или применением в качестве топлива (иностраный опыт). В первом случае утилизируется лишь их физическое тепло (при $\alpha = 0$).

В любом из рассмотренных вариантов очистка газов производится после их использования в котле-утилизаторе.

Схема утилизации тепла конвертерных газов с полным их дожиганием применяется для агрегатов с емкостью садки по стали до 150 т. Сжигание осуществляется в газоходах паровых котлов. В этой схеме серийные котлы-утилизаторы, или ОКГ (охладители конвертерных газов), имеют производительность по пару 160-210 т/ч при его пиковом давлении до 5 МПа.

В связи с внедрением в промышленность большегрузных конвертеров емкостью до 400 т количество выделяющихся газов значительно возрастает. Их дожигание приведет к такому росту объема продуктов сгорания, который существенно увеличит габаритные размеры и стоимость всей установки. В этих условиях рациональной является система газоотвода без дожигания.

В котлах ОКГ-400 (цифра — масса садки металла в конвертере) паропроизводительность достигает 325 т/ч (в максимальном режиме).

Полагают, что системы ОКГ без дожигания целесообразны также для конвертеров с донной и комбинированной продувкой (*Розенгард...*).

Охлажденный в ОКГ и очищенный конвертерный газ может улавливаться (направляться в газгольдер). В этом случае, в соответствии с иностранной практикой, газ поступает в струйные охладители и полые скрубберы, затем в трубы Вентури и далее в центробежные скрубберы (мокрые циклоны), после которых попадает в газгольдер. Такие системы улавливания конвертерного газа с усреднением его состава и расхода в газгольдерах (мокрых или сухих) и последующим использованием в качестве топлива весьма распространены за рубежом. В Японии ими оборудовано около 90% работающих конвертеров.

Мокрые газгольдеры представляют собой емкость для воды, над которой размещен резервуар телескопической конструкции (верх ее способен подниматься, увеличивая объем резервуара).

В *сухих газгольдерах* поршень поднимается и опускается в результате изменения объема газа. Его верхнее положение соответствует полному заполнению газгольдера.

Вместимость газгольдеров составляет от 30 до 70 тыс. м³ при производительности конвертеров 150-330 т.

Отметим, что на отечественных заводах конвертерный газ не улавливается.

В целом его энергетический потенциал в настоящее время используется лишь частично и только в самом конвертерном производстве. В качестве причин, сдерживающих полную утилизацию этого газа, обычно указывают нестабильность его выхода, изменяющийся по ходу плавки состав, взрывоопасность при содержании в нем 12,5-75% СО.

Коксовый газ — третий крупный источник горючих ВЭР черной металлургии. Из 1 т сухой шихты, помимо 750-800 кг кокса, получают 320-330 м³ коксового газа, а также 33 кг каменноугольной смолы, 80 — подсмольной воды, 11 — сырого бензола, 3 — аммиака, которые перерабатывают в химические продукты. Из искусственных газообразных топлив (доменного, смешанного, конвертерного, генераторного) коксовый газ обладает наибольшей теплотой сгорания (свыше 17 тыс. кДж/м³).

Следует отметить в целом высокий выход ВЭР в коксохимическом производстве (около 80% от первичного энергопотребления). Это прежде всего энергетический потенциал коксового газа, выполняющего функции теплового и горючего ВЭР, а также физическое тепло кокса (тепловой ВЭР, не относящийся к газовым). Его вклад в энергообеспечение предприятия может быть значительным: до 20% на металлургическом предприятии (Трубчанин...).

Потенциал коксового газа как теплового ВЭР определяется тем обстоятельством, что он покидает печь с температурой 700-800°C и его теплосодержание составляет около 1000 МДж/т кокса, или до 30% расхода тепла.

Физическую теплоту коксового газа отбирают на разных стадиях охлаждения: в стояках коксовых камер — от 700-800 до 400°C; в газосборниках — от 400 до 82°C; в первичных холодильниках — от 82 до 30°C. Используется теплота первой и третьей стадий.

Для утилизации теплоты первой стадии стояки оборудуют теплообменниками, через которые в замкнутом контуре циркулирует теплоноситель. Его теплота может направляться для получения пара, горячей воды, нагрева органических теплоносителей. Теплота третьей стадии охлаждения применяется для подогрева улавливающих растворов цеха серочистки коксового газа.

Физическая теплота кокса, выгружаемого из камеры, составляет порядка 50% от расходуемой на коксование. Ее утилизируют при сухом тушении кокса, т.е. охлаждении последнего в камере циркулирующим инертным газом (азотом). Нагревшись до 750-800°C, газ поступает в теплообменник вторичного теплоносителя (паровой котел, воздухо- или

газоподогреватель, подогреватель угольной шихты или сочетание различных теплоиспользующих аппаратов и силовых установок).

Наибольшее распространение получило сухое тушение кокса с подачей теплоты в котельные установки для выработки пара (давление в перегретом состоянии до 39 МПа, температура 440°C). Охлажденный до 150-170°C газ очищается в циклонах от пыли и возвращается в камеру тушения.

Сухой способ тушения позволяет утилизировать более 80% теплоты раскаленного кокса.

После охлаждения в системе отбора теплоты коксовый газ проходит сложную систему очистки от смол, аммиака и бензола (Schüphaus). После этого его отправляют в газгольдер, а оттуда потребителю топлива — непосредственно или через газосмесительную станцию.

Основной потребитель коксового газа как горючего ВЭР — металлургическое производство. В первую очередь он используется для нагревания мартеновских печей и агрегатов термообработки металла. При достаточном количестве его применяют также в нагревателях коксовых батарей. В этом случае продукты сгорания на выходе из генератора имеют температуру 260-350°C, унося 15-20% подведенной теплоты. На некоторых предприятиях она расходуется на получение горячего воздуха для подогрева затворов угольной башни в зимнее время.

Структуру потребления коксового газа в качестве горючего ВЭР иллюстрируют данные по Японии, добившейся существенных результатов в его утилизации. В этой стране из общего годового потребления коксового газа (~10 млрд м³) на обогрев коксовых печей расходуется около 22%, в металлургическом производстве — 56, в городских отопительных системах — 10, на ТЭЦ — 8% и т.д. (Комплексное... 1988 г.). В ней же энергию коксового газа довольно широко используют в турбинах, соединенных в одном цикле с генераторами электрического тока.

Еще одним крупным источником горючих ВЭР является газ *закрытых ферросплавных печей*. Его выход составляет 400-800 м³/т сплава при концентрации СО в нем 70-90%. После мокрого пылеулавливания на некоторых отечественных заводах он утилизируется как топливо, но в большинстве случаев сжигается на свечах.

Помимо рассмотренных выше наиболее крупных горючих и тепловых ВЭР, можно отметить наличие ряда других источников, преимущественно тепловых. Это газы агломерации, обжига известняка и окатышей, мартеновских, электросталеплавильных, ваграночных, металлонагревательных печей, колодцев прокатного производства и др. Их температура колеблется от 800-900°C в печах с регенераторами до 900-1200°C в термических, прокатных и кузнечных устройствах (без регенерации).

Теплота отходящих высокотемпературных газов таких мощных промышленных агрегатов может быть использована газотурбинными установками, встроенными в газовый тракт для выработки электроэнергии и подачи газа и воздуха в печь. Для более полной утилизации тепла за теплообменниками газотурбинных установок обычно устанавливают к/у, поскольку температура продуктов сгорания еще значительна (~450-500°C). Он позволяет вырабатывать пар высоких параметров для технологических или энергетических нужд.

Поскольку температура газов после к/у достаточно высока (порядка 200-250°C), их теплоту целесообразно использовать для коммунально-бытовых нужд, включая отопление (нагрев воды).

Резюмируя, отметим высокий уровень утилизации ВЭР черной металлургии, который уже в 1975 г. составлял более 96%, а на некоторых предприятиях приближался к 100% (*Вторичные... 1988 г.*).

14.3.3. Цветная металлургия

Эта отрасль, как никакая другая, отличается разнообразием технологических процессов и оборудования: к ней относится производство не менее 70 элементов, а также многих сплавов. Данное обстоятельство предопределяет в несколько раз большее количество основных технологий и типоразмеров оборудования.

В связи с изложенным рассмотрение утилизации ВЭР цветной металлургии ограничим здесь технологиями производства тяжелых цветных металлов, прежде всего меди, где этой проблеме традиционно уделяется большое внимание.

Очевидно, что отходящие газы плавильных и нагревательных печей, конвертеров, вельцпечей, шлаковозгоночных установок, агломерационных машин и других агрегатов металлургии тяжелых цветных металлов различны по составу, температуре, количеству уносимого тепла, доле потерь его в тепловом балансе агрегата, непрерывности поступления, присутствию в газах горючих веществ, запыленности, агрессивности, токсичности и др.

Обычная температура уходящих газов наиболее крупных печей медеплавильных заводов составляет: шахтных 100-600°C, в кипящем слое 800-900, отражательной и кислородно-взвешенной плавки 1200-1400°C. Эти тепловые источники отличаются большим выходом и концентрацией энергии, часто стабильны в поступлении. Вместе с тем их характеризует большая запыленность и агрессивность, что создает трудности при утилизации.

Большое распространение традиционно имеет использование тепла отходящих газов плавки на штейн. Здесь наиболее эффективной является двухступенчатая утилизация: к/у и за ними воздухоподогреватели.

Можно выделить две группы процессов плавки на штейн: неавтогенные и автогенные.

К неавтогенным относятся традиционные способы плавки в отражательных, шахтных и электрических печах. В этой группе доминирует отражательная плавка.

Газы отражательных печей медеплавильных заводов являются одним из основных вторичных энергоресурсов. Их физическое тепло составляет 60-65% от тепла топлива, расходуемого печью. Состав газов, %: 15-18 CO₂; 0-1 CO; 0,5-2,0 SO₂; 0,5-3,0 O₂ (остальное — азот). Их температура 1150-1250°C.

Котлы-утилизаторы, стоящие за большинством отражательных печей, повышают коэффициент полезного использования тепла с 15-25 до 50-60%. Так, один из первых трубчатых вертикальных рекуператоров, установленный за отражательной печью Кировградского медеплавильного завода, позволил подогревать 85% воздуха, поступающего на горение топлива, до 230-280°C. Это предопределило увеличение на 15% проплава и снижение на 7,5% удельного расхода топлива печи.

В группе автогенных наибольшее распространение получил процесс взвешенной плавки, предусматривающей применение подогретого до 500-550°C воздуха. Одна из современных конструкций к/у для печи взвешенной плавки введена в эксплуатацию в 1999 г. на заводе г. Аделаиды (Австралия). В котле предусмотрена специальная система очистки от налипающих частиц пыли. Его основные технические данные: масса 450 т, масса арматуры 640 т, длина вместе с арматурой 56 м, высота 40, ширина 12 м, температура входящих газов 1450°C, выходящих 380°C, производительность по пересыщенному пару более 60 т/ч, его давление 60 бар (Buchanenko).

По схеме печь — котел-утилизатор — воздухонагреватель используется также тепло отходящих газов медеаффинировочных печей.

При обжиге медных концентратов, особенно в кипящем слое, выделяется большое количество избыточного тепла, которое поступает для выработки пара в котлах-утилизаторах. Наилучший отъем тепла из КС достигается при применении высококипящих теплоносителей, однако на практике чаще всего теплоносителем служит вода.

Конвертеры распространенного на медеплавильных заводах типа (садка меди 40 и 75 т) выделяют 20-40 тыс. нм³/ч газов, потери тепла с которыми составляют 30%. Вместе с тем они как вторичные энергоресурсы используются недостаточно. Одним из исключений является завод «Ренскар» (Швеция), где конвертерные газы после оса-

ждения грубой пыли в пылевой камере поступают в котел-утилизатор. Поверхность нагрева котла 620 м^2 , производительность, в зависимости от нагрузки конвертера, достигает $40\text{-}100 \text{ т/сут. пара}$.

Отходящие газы шахтных печей медной, никелевой и свинцовой плавки имеют теплотворную способность $200\text{-}700 \text{ ккал/м}^3$. Наиболее эффективна их утилизация для нагрева воздуха, идущего на дутье в печь. Ориентировочно это дает экономию топлива до $12\text{-}15\%$ и облегчает обслуживание фурм. Воздухонагреватели можно устанавливать как самостоятельно, так и непосредственно в «свечах» печи.

В целом использование ВЭР в цветной металлургии ниже, чем в черной.

14.3.4. Другие отрасли

К другим отраслям народного хозяйства, обладающим значительными ВЭР, следует прежде всего отнести машиностроение, производство цемента и иных строительных материалов, химическую, нефтехимическую, нефтеперерабатывающую и газовую промышленность, переработку отходов.

На машиностроительных предприятиях тепловые ВЭР сравнительно высоких параметров образуются в основном в мартеновских, нагревательных и термических печах в виде тепла отходящих газов, охлаждения установок и продукции. Кроме того, низкопотенциальное тепло содержится в отработанном паре прессов и молотов.

Для печей сравнительно небольшой тепловой мощности машиностроительных заводов наиболее целесообразны прямоточно-сепараторные котлы и котлы-утилизаторы низкого давления с принудительной циркуляцией. Последние более просты и надежны в эксплуатации, а качество питательной воды в них по сравнению с прямоточными может быть более низким.

Кроме того, весьма простым и достаточно эффективным средством утилизации тепла отходящих газов на машиностроительных предприятиях является использование запечного парообразователя для выработки пара сравнительно невысоких параметров. В этом случае в парообразователе от ТЭЦ направляется первичный перегретый пар высокого давления, который смешивают с количеством конденсата, необходимым для доведения смеси до относительной влажности $0,80\text{-}0,85$. Это достигается прохождением смеси по змеевику первой ступени, где влажный насыщенный пар становится сухим и перегретым. Перед входом во вторую ступень производят еще один впрыск конденсата, с помощью которого пар вновь доводят до относительной

влажности 0,80-0,85. Во второй ступени впрыснутый конденсат испаряется, и пар опять становится насыщенным, а затем и перегретым, но с более низким, чем у первичного, давлением.

В промышленности строительных материалов тепловые газовые ВЭР образуются при обжиге цементного клинкера, извести, керамических изделий, производстве стекла, кирпича, огнеупоров, теплоизоляционных, железобетонных и других изделий. Потери тепла здесь иногда достигают 40-50%. В целом вторичные энергетические ресурсы этой отрасли оцениваются в несколько миллионов тонн условного топлива.

К наиболее мощным источникам ВЭР промышленности строительных материалов относятся отходящие газы печей обжига цементного клинкера с температурой 1000-1100°C. Основная их доля утилизируется для предварительного подогрева исходной сырьевой смеси при сухом способе производства клинкера. Подогрев можно осуществить несколькими способами, в том числе: а) в циклонном теплообменнике отходящими газами печей до 800-850°C с декарбонизацией шихты на 30-40%; б) на конвейерных машинах (печи Леполь).

Вынос весьма эндотермичных процессов декарбонизации, требующих до 60% необходимого для получения клинкера тепла, из обжиговой печи приводит к резкому снижению расхода топлива: с 5200-6700 (мокрый способ) до 3000-4200 кДж/кг клинкера. Удельная производительность печи при этом возрастает вдвое, что позволяет применять более короткие агрегаты.

Второй по мощности источник ВЭР в производстве строительных материалов — газы известеобжигательных печей. Они состоят главным образом из продуктов сгорания топлива и образующихся при разложении известняка. Их выход при использовании вращающихся печей равен 2500-3000 м³/т (температура 750-800°C).

Для уменьшения расхода топлива и утилизации тепла отходящих газов за вращающимися печами устанавливаются подогреватели (шахтные, ступенчатые, циклонные и др.), в которые направляют предназначенные для обжига кусковые материалы. Отсюда с температурой 500-700°C они поступают в печь, а из нее попадают в холодильник барабанного типа. При таком варианте расход тепла на обжиг снижается с 5900-7300 до 4600-5000 кДж/кг извести.

При другом прогрессивном способе обжига (в печи кипящего слоя) получаемая известь поступает в холодильник, где охлаждается воздухом и передается на склад. Подогретый воздух из холодильника поступает в газогорелочное устройство.

Известно использование тепла отходящих газов керамзитовых печей для отопления и вентиляции производственных помещений. Уста-

новка способствует также улучшению условий труда рабочих на складах глины и транспортных галереях (*Вторичные... 1988 г.*).

Запасы тепловых ВЭР в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и газовой промышленности также велики. Например, печи обжига колчедана имеют температуру отходящих газов порядка 650-900°C, генераторы технологического газа — 250-1100°C, трубчатые печи переработки нефти и мазута — 400-600°C. Эти и другие газы, как правило, направляются в котлы-утилизаторы для производства технологического и энергетического пара.

В к/у газы существенно охлаждаются, например промежуточные продукты получения аммиака — от 900-1500 до 180°C, сернистый газ в производстве серной кислоты — от 850-950 до 400-450°C, нитрозные газы в технологии азотной кислоты — от 800-850 до 160-170°C.

Более 70% тепла рассеивается с выхлопными газами (температура 270-400°C) газотурбинных установок на компрессорных станциях магистральных газопроводов. При их охлаждении до 160°C в утилизационных устройствах можно получить до 2,2-3,8 ГДж/ч на 1 МВт рабочей мощности газотурбинных установок.

В целом уровень освоения ВЭР в химической и нефтехимической промышленности удовлетворителен (свыше 80%). Низка их утилизация в газовой и цементной промышленности. В последней почти повсеместно в России применяется так называемый мокрый способ производства клинкера, использование ВЭР которого незначительно.

14.3.5. Особенности утилизации низкопотенциального тепла

Ранее рассмотренные источники ВЭР характеризовались высоким температурным уровнем, однако весьма значительно количество вторичных энергетических ресурсов со сравнительно низкими температурами. К ним относятся отходящие газы технологических и энергетических установок с температурами менее 300°C, вентиляционные выбросы (15-25°C), теплота отработанного пара, окружающего воздуха и, кроме того, конденсированных сред: подогретой и оборотной воды (25-40°C); высокотемпературных жидкостей (40-70); водоемов, рек, озер, морей (средняя температура 5-25°C), грунтовых и шахтных вод (10-15), грунта (5-10) и др.

Запасы низкопотенциального тепла (НПТ) огромны. Их *экономический потенциал*, т.е. величина энергии, получение которой из данного вида ресурса в настоящее время оправдано экономически, равен для России 31,5 млн т/год условного топлива даже без учета НПТ

отходящих газов энергетических и технологических установок. Это составляет 22% общего энергопотребления страны, превосходит экономический потенциал ветра и солнечной энергии (Безруцких).

Одним из солидных источников НПП является отработанный производственный пар. Наибольшие его количества образуются при работе кузнечно-прессового оборудования на машиностроительных предприятиях.

Отметим, что КПД подобных механизмов сравнительно невелик и количество отработанного пара достигает 85-90% от в них подаваемого. Его давление обычно равно 0,20-0,25 МПа, энтальпия составляет 2510-2720 кДж/кг.

Энергию отработанного пара целесообразно использовать, непосредственно передавая ее рабочему телу: нагреваемой среде или турбогенератору. Это позволяет обеспечить хотя бы частичное теплоснабжение потребителя (отопление-вентиляция) или выработку электроэнергии на турбинах мятого пара.

Известно, например, что отработанным паром молотов кузнечного производства отапливались собственные цехи и расположенный рядом электротехнический завод на Минском заводе шестерен. Экономия за отопительный сезон составляла до 20 тыс. т условного топлива. Также в Белоруссии теплота отработанного в автоклавах пара поступала для горячего водоснабжения, отопления жилых и административных зданий, технологических нужд нескольких комбинатов силикатных изделий. Это позволяло ежегодно экономить до 30% тепловой энергии (*Вторичные... 1988 г.*).

Особенности утилизации НПП связаны с его использованием в энергосиловых установках с легкокипящими теплоносителями, тепловых насосах, экономайзерах и теплообменниках, холодильных устройствах.

Установки с легкокипящими теплоносителями находят все большее применение. Часто в их качестве выступают органические вещества («холодный» пар, или цикл Ранкина).

Принцип действия установки можно проиллюстрировать примером использования в качестве легкокипящего теплоносителя фреона. В этом случае в греющем контуре установки пар давлением не более 0,12-0,20 МПа подогревает фреон до 70-85°C, что соответствует давлению паров последнего 1,4-1,6 МПа. Пары фреона направляют в турбину. Кроме электроэнергии, установка выдает конденсат греющего пара. В соответствии с расчетами, себестоимость электроэнергии, вырабатываемой в такой установке, в три раза ниже, чем на ТЭЦ (*Розенгарт...*).

Паротурбинные установки на органическом теплоносителе для производства механической и электрической энергии (мощность

50-800 кВт) нашли широкое применение в Германии. В Японии на «холодном» паре работают установки мощностью до 3000 кВт.

Цикл Ранкина для выработки электроэнергии уже многие годы используется также на геотермальных станциях.

Цикл Ранкина, или Клаузиуса-Ранкина, внедрен также на цементных заводах Германии для утилизации тепла охлаждающего воздуха клинкерного холодильника.

Воздух из клинкерного холодильника (температура 275°C, объем 150 тыс. м³/ч) после очистки направляется в котел-утилизатор. Там основная масса тепла в обычном трубном теплообменнике передается маслу. Температура воздуха снижается при этом до ~125°C, масло нагревается до 230°C и поступает на установку, где реализуется цикл Ранкина.

Отличительная особенность установок заключается в циркуляции в ней пентана с температурой кипения 36,1°C или пропана. В противотоке с жидким маслом пентан нагревается до 162°C и испаряется (давление паров ~19 атм), приводя в действие двухступенчатую турбину, соединенную с обычным генератором переменного тока (690 В, 50 Гц). Мощность турбины составляет 1,1 МВт, удельные капитальные вложения равны 7164 немецким маркам (Claus...; Duda...).

В дальнейшем за счет цикла Ранкина рассчитывают покрывать до 12% потребности предприятия в электроэнергии (Baatz; Эффективность...).

За рубежом применяется также *цикл Калина*, основанный на использовании в качестве легкокипящего теплоносителя водно-аммиачной смеси, подаваемой на лопатки турбины. В Японии таким образом мощность установки для сжигания ТБО была увеличена на 20% и доведена до 4 МВт. В Калифорнии (США) благодаря циклу Калина выработка электроэнергии повысилась с 3,7 до 6,5 МВт (Waste — to...).

На цементных заводах Китая, Японии, Корейской республики, Таиланда для рекуперации используют отходящие газы циклонных подогревателей и охладителей клинкера. Последняя из таких установок построена на цементном заводе в штате Гуджарат (Индия), расположенном на берегу Индийского океана. Отходящее тепло используется для обессоливания морской воды объемом 2000 м³/сут. Котел-утилизатор производит 14 т/ч пара с давлением 7 бар, температура выбрасываемых в атмосферу газов снижается с 270 до 170°C (Abwärmerückgewinnung...).

Весьма эффективны при использовании НПТ *тепловые насосы* (ТН). Они предназначаются для повышения потенциала (температуры) рабочего тела от величин, непригодных для использования в данном процессе, до достаточных для этого. Часто имеется в виду увеличение давления паров рабочего тела с целью повышения температуры его кон-

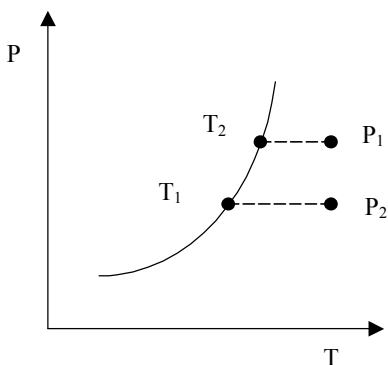


Рис. 14.2. Зависимость давления P насыщенных паров от их температуры T

денсации (рис. 14.2). Повышение ее до значений, превышающих температуру кипения этого рабочего тела при обычных давлениях, делает возможным его испарение (кипение). Данная схема соответствует второму закону термодинамики. В согласии с ним теплота самопроизвольно передается только от более к менее нагретому телу.

Таким образом, в тепловом насосе энергия сжатия затрачивается на достижение температуры конденсации рабочего тела до уровня, превышающего температуру его кипения при нормальном давлении.

Этот процесс энергетически выгоден. С помощью теплонасосных установок, затрачивая на их привод 1 кВт·ч внешней электроэнергии, получают 3-6 кВт·ч тепловой энергии с более высоким потенциалом. В четырех наиболее продвинутых в этом отношении странах (США, Швеция, Великобритания, Германия) в настоящее время работает около 10 млн ТН, экономящих ~220 млн т/год условного топлива. В России насчитывается 2-3 тыс. действующих теплонасосных установок.

Известны три вида тепловых насосов: компрессионные, сорбционные и термоэлектрические. Экспертная оценка, выполненная Техническим международным комитетом по тепловым насосам, показала, что основным типом намечаемых к внедрению систем являются компрессионные.

В компрессионном ТН компрессор засасывает из испарителя легкокипящие пары рабочего вещества, например фреона, и сжимает их. Сжатые пары поступают в конденсатор, где отдают тепло другому теплоносителю, например воде, используемой далее в системе горячего водоснабжения. Поскольку температура конденсации сжатого газа выше, чем кипения рабочего тела при обычном давлении, то через регулирующий вентиль конденсат подают в испаритель. Таким образом, работа теплового насоса непрерывно воспроизводится.

В качестве источника НПП в тепловых насосах могут применяться вытяжной воздух, отработанная вода системы горячего водоснабжения, промышленная и бытовая. Извлеченная теплота передается воде (водо-водяные ТН) или воздуху (воздушные или воздухо-воздушные ТН). Например, в системах отопления и вентиляции широко представлены воздухо-воздушные тепловые насосы.

В качестве примера рационального использования НПТ в тепловых насосах можно указать также на утилизацию тепла сточных вод в ФРГ (Kobel...). Их температура в сетях составляет 10-20°C, и они применяются для подогрева воды до уровня 90°C. Ее подают в системы отопления, для нагрева метатенков и т.д. (КПД установок ~50%).

Теплоту низкотемпературных газов эффективно утилизируют также в *экономайзерах*. К ним относятся устройства для подогрева воды (перед впуском в котел котельной установки) или воздуха (перед подачей в топку). Они используют теплоту конденсации паров воды дымовых газов, выходящих из топки парового котла и охлаждаемых ниже температуры точки росы. Для этого применяются специальные конструкции: поверхностные и контактные экономайзеры. Они повышают степень регенерации отходящих газов, особенно высоковлажных, на 20-40%.

В системах кондиционирования воздуха и вентиляции возможна утилизация теплоты вентиляционных выбросов в различных типах теплообменников, например вращающихся регенеративных и с промежуточным теплоносителем.

В СССР была разработана обширная номенклатура регенеративных теплообменников с производительностью до 125 тыс. м³/ч. Использование теплоты вентиляционных выбросов в них составляет 70-75%.

К теплообменникам с промежуточным теплоносителем относятся, в частности, *тепловые трубы* (ТТ). Как следует из рис. 14.3, отходящие газы омывают горячий конец

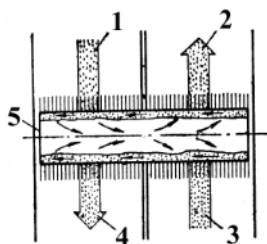


Рис. 14.3. Схема тепловой трубы:

1 — подвод отходящих газов; 2 — отвод подогретого воздуха; 3 — подвод воздуха; 4 — отвод отходящих газов; 5 — тепловая труба

здесь жидкость, например даутерм. Ее пары проходят к холодному концу трубы, где отдают теплоту нагреваемой среде, например воздуху, охлаждаются и конденсируются. Конденсат попадает в кольцевой зазор, заполненный пористой массой с капиллярной структурой. Она представляет собой фитили, металловолоконистые или другие наполнители. Силы капиллярного давления, возникающие в этой массе при заполнении ее жидкостью, возвращают конденсат в зону нагрева. Работа трубы не зависит от сил гравитации, что позволяет располагать ее в любом положении.

Тепловые трубы могут существенно различаться по формам и габаритам. Их внутренний диаметр варьирует от нескольких миллиметров до 10-15 см при длине 2-3 м.

Тепловые трубы можно монтировать в пучки с необходимой поверхностью нагрева.

Так, в Японии разработаны установки, использующие теплоту отходящих газов доменных воздухонагревателей для подогрева воздуха, поступающего в их горелки. При температуре газов 230°C воздух прогревается до 180°C .

Другими, помимо металлургии, областями применения ТТ являются энергетика, машиностроение, электроника, химическая промышленность, сельское хозяйство. Наиболее востребованы они при температурах ВЭР $-50+250^{\circ}\text{C}$, так как в данном интервале их эксплуатации не требуется дорогостоящих материалов и теплоносителей.

Теплоту низкотемпературных ВЭР можно эффективно использовать и для получения холода.

В отличие от теплового насоса, которым теплота отбирается от теплоносителя и переносится на более высокий температурный уровень, в *холодильной установке* производится отъем теплоты в холодильной камере и выброс ее в окружающую среду.

Холодильные установки сглаживают сезонную неравномерность применения ВЭР, поскольку в летнее время снижение расхода теплоты на нужды теплофикации компенсируется увеличением потребности в холоде. Последний производится в виде охлажденной воды с температурой $5-7^{\circ}\text{C}$. Для его получения используются незапыленные отходящие газы с температурой 300°C , пар давлением $0,13-0,15$ МПа, горячая вода с температурой 130°C .

14.3.6. Эффективность использования

Практика проектирования и экономического обоснования эффективности утилизационных установок, их фактическая эксплуатация показывают, что они дают большой экономический эффект. Так, себестоимость «бестопливного» пара, вырабатываемого в котлах-утилизаторах, почти в два раза ниже, чем пара аналогичных параметров от котлов заводских ТЭЦ. Эффективность капитальных вложений в производство энергии при использовании ВЭР в 2-3 раза выше, чем в топливно-энергетическом комплексе промышленности.

Таким образом, важнейшим результатом применения ВЭР является экономия первичного топлива, которая в основном определяет величину получаемого экономического эффекта.

Эффективность вовлечения ВЭР повышается за счет увеличения числа потребителей НПТ при теплофикации прилегающих к предприятиям промышленных узлов и жилых районов. При этом улучшается и экологическая обстановка при закрытии мелких, без пылегазоулавливающих устройств, котельных, загрязняющих окружающую среду.

Вместе с тем расширение применения ВЭР, как и другие направления рационального использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, требуют внедрения новой техники и прогрессивной технологии, что связано с дополнительными капитальными затратами, особенно остродефицитными в настоящее время.

Поэтому значительная часть вторичных энергетических ресурсов либо вообще не востребована, поскольку не найдены надежные технические решения их применения, например физической теплоты литейного чугуна, нагретого металла различных прокатных станов, либо утилизируется недостаточно (химическая энергия конвертерного газа, физическая теплота жидких шлаков, зол и др.). Эффективность ВЭР снижается также из-за сезонного характера потребления пара низких параметров и иных причин неполного использования действующих установок утилизации энергетических выбросов индустриальных технологий.

Очевидно, что качественный и количественный рост эффективности потребления ВЭР напрямую связан с проблемой общего возрождения народного хозяйства России, что в обозримом будущем представляется маловероятным. Действительно, в течение последних 15 лет наша страна реализует скудный, на уровне 20% в сравнении с 1980-1990 гг., объем инвестиций в народное хозяйство. На такой незначительной инновационной основе устойчивый рост экономики невозможен, в том числе и решение более частной задачи — эффективной утилизации вторичных энергетических ресурсов.

Основные сокращения

Курсив в скобках — ссылка на список неперiodических изданий

Б.И. — Бюллетень изобретений; открытия, изобретения, пром. образцы, товарн. знаки и т.д.

БПК — биологическое потребление кислорода

ВСТ — «Водоснабжение и санитарная техника»

ВЭР — вторичные энергетические ресурсы

ГОК — горно-обогатительный комбинат

ДСП — дуговая сталеплавильная печь

ЖБИ — железобетонные изделия

ЖПХ — «Журнал прикладной химии»

Изв. АПЭ — «Известия академии промышленной экологии»

КИМС — «Комплексное использование минерального сырья»

ККЦ — кислородно-конвертерный цех

КМК — Кузнецкий металлургический комбинат

Кн. 1 — «Технологии основных производств в природопользовании»

Кн. 2 — «Экология природопользования»

Кн. 4 — «Экономика природопользования»

КС — кипящий слой

К/У — котел-утилизатор

ЛВЖ — легковоспламеняющиеся жидкости

МСУ — мусоросжигающее устройство

МЭиМО — «Мировая экономика и международные отношения»

Научн. и техн. аспекты ООС — «Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обз. инф. ВИНТИ»

НЛМК — Новолипецкий металлургический комбинат

НТК — научно-техническая конференция

НТМК — Нижнетагильский металлургический комбинат

ОМО — окалинomasлодержащий осадок

ОПУ — опытно-промышленная установка, опытно-промышленные условия

ООС — охрана окружающей среды

ОС — окружающая среда

ПАВ — поверхностно-активные вещества

ПВХ — поливинилхлорид

ПДК — предельно допустимая концентрация

ПЖВ — плавка в жидкой ванне

ПМПП — потери массы при прокаливании

ПО — промышленные отходы

Пробл. ОС и ПР – «Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обз. Инф. ВИНТИ»

ПХБ – полихлорированные бифенилы

ПЦК – портландцементный клинкер

СВ – сточные воды

СОЖ – смазочно-охлаждающие жидкости

Т:Ж – твердое-жидкое

ТБО – твердые бытовые отходы

ТО – токсичные отходы

ТХДД – тетрахлордibenзо-пара-диоксин

ХПК – химическое потребление кислорода

ЧМК – Челябинский металлургический комбинат

ЩЩВ – шлакощелочные вяжущие

ЭКиП России – «Экология и промышленность России»

Экон. ПП – «Экономика природопользования»

ЭСиП – «Экологические системы и приборы»

Список литературы

Непериодические издания

Аксенов В.И. Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий. — М.: Металлургия, 1991. — 128 с.

Аксенов В.И., Галкин Ю.А., Лотош В.Е. Некоторые вопросы подготовки осадков производственных сточных вод с целью их утилизации // В кн.: Технол. обраб. осадков природн. сточн. вод с целью их утилиз. — М.: Моск. дом НТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1990. — С. 53-60.

Аксенов В.И., Галкин Ю.А., Лотош В.Е. Обработка осадков сточных вод машиностроительных предприятий с целью их утилизации // В кн.: Замкнут. технол. сист. водопольз. и утил. ос. пром. сточн. вод. — Кишинев, 1990. — С. 86-87.

Аксенов В.И., Лотош В.Е. Проблемы переработки отходов крупного промышленного узла (на примере г. Екатеринбург). — Екатеринбург: Эколого-водохоз. вестн., 1996. — С. 117-126.

Алексеев А.А., Костулев И.М., Семенюк А.А. Способ переработки отходов угледобычи // В кн.: Сборн. мат-алов 1 МНТК. — Иваново: 1997. — С. 98.

Афанасьев Ю.Н. Проектирование моечно-очистного оборудования авторемонтных предприятий. — М.: Транспорт, 1987. — 174 с.

Бабаджан А.А., Мальцев Б.В. Производство черновой меди. — Свердловск: Госметаллургиздат, 1961. — 352 с.

Безотходное окускование осадков сточных вод / *Ю.А.Галкин, В.И.Аксенов, В.Е.Лотош* и др. // В кн.: Обезвож., перер. и утил. отходов. — Ивантеевка, 1991. — С. 34-35.

Безотходное производство в гидролизной промышленности / *А.Э.Евильевич, Е.И.Ахмина, М.Н.Раскин* и др. — М.: Лесн. пром-сть, 1982. — 184 с.

Безотходные технологии в промышленности / *Б.Н.Ласкорин, Б.В.Громов, А.П.Цыганков* и др. — М.: Стройиздат. — 1986. — 155 с.

Бек Р.Ю. Воздействие гальванических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба — Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991. — 96 с.

Березовский В. Ангидритовый цемент из фосфогипса. — Минск: Беларусь, 1964.

Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. — М.: Химия, 1990. — 304 с.

Бобович Б.Б., Девяткин В.В. Переработка отходов производства и потребления. — М.: Интернет инжиниринг, 2000. — 496 с.

Бобров Б.С. Плавленные клинкера, получаемые в электродуговых печах, и цементы на их основе. — М.: Стройиздат, 1968. — 143 с.

Боромянская М.В. Эффективные строительные материалы на основе отходов литейных производств // В кн.: Мат-алы 25 Межд. конф. по бет. и железобет. — М.: 1992. — С. 25-26.

Брянцева Н.Ф., Крашенинников О.Н., Сухорукова Р.Н. Отходы обогащения // В кн.: Строит. и техн. м-алы из мин. сырья Кольск. полуостр. Ч.1 — Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, — 2003. — С. 170-183.

Вилесов Н.Г., Большунов В.Г. Утилизация промышленных сернистых газов. — Киев: Наук. Думка, 1990. — 136 с.

[Влияние наполнителей и упрочнителей на свойства материалов, получаемых из пластиковых отходов] / **M.Salas, M.Johnson, R.Malloy, S.Chen** // Conf. Proc., Brookfield (Conn), 1990. — P. 1430-1433.

Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. Справ.: В 2 т. / Под ред. Л.А.Смирнова. — М.: Экономика, 1986. — Т.2. — 344 с.

Вторичные теплоэнергоресурсы и охрана окружающей среды / **В.В.Харитонов, В.А.Голубев, В.М.Овчинников, В.Л.Лиходиевский.** — Минск: Высшая шк., 1988. — 171 с.

Вяткин М.А. Вторичные энергетические ресурсы промышленности. — М.: Всес. заочн. политехн. ин-т, 1986. — 44 с.

Галкин Ю.А., Лотош В.Е., Аксенов В.И. Технология безобжигового окисковывания осадков производственных сточных вод // В кн.: Мет. исслед., паспортиз. и выбора технол. перер. Отх. в машиностроит. и металлург. пр-ве. — Пенза, 1992. — С. 57.

Гершман Л.К., Атманских С.А., Субботина Т.А. Твердеющая закладка на основе никелевых шлаков // Тр. ин-та «Унипромедь». — 1978. — № 21. — С. 22-24.

Гетманова Л.Д. Учебник по логике. — М.: Владос, 1995. — 303 с.

Глуховский В.Д. Грунтосилікатні вирові і конструкції. — Киев: Будивельник, 1987. — С. 41-42.

Гоголев И.Я. Малоотходные технологии и безотходное производство. — М.: ВНИИЦентр, 1986. — 182 с.

Голуб В.И. Современные методы обезжиривания стальной и чугунной стружки // В кн.: Интенс. выпл. метал. с использ. прир. газа и кислорода. — Киев: 1987. — С. 94-98.

Гольдштейн Л.Я. Комплексный способ производства цемента. — Л.: Стройиздат, 1985. — 160 с.

Гончарук В.В., Пасечник Г.А. Эффективная технология производства железобетонных изделий с использованием золы-уноса и золошлаков ТЭС // В кн.: Прогрес. природоохр. технол. разраб. — Киев: АН УССР, 1990. — С. 5-8.

Гордашевский П.Ф., Долгарев А.В. Производство гипсовых материалов из гипсосодержащих отходов. — М.: Хим., 1987. — 104 с.

Денисов С.И. Улавливание и утилизация пылей и газов. — М.: Металлургия, 1991. — 319 с.

Довгопол В.И. Использование шлаков черной металлургии. — М.: Металлургия. — 1969. — 216 с.

Довгопол В.И. Металлургические шлаки в сельском хозяйстве. — М.: Металлургия, 1978. — 167 с.

Долгова Е.В. О возможности использования отходов теплоэнергетики в производстве строительных материалов / В кн.: Строит. мат-алы с использ. попутн. прод. пром-сти. — Фрунзе, 1990. — С. 105-111.

Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов: Пер. с англ. — М.: Стройиздат, 1996. — 288 с.

Дубнищева Т.И. Концепции современного естествознания. — М.: ИКЦ «Маркетинг», 2001. — 832 с.

Дудкин О.Б., Мазухина С.И. Анализ долгосрочного воздействия на экосистемы отходов обогащения минерального сырья щелочных массивов // В кн.: М-алы 4 Всер. совещ. — Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, — 2003. — С. 286-289.

Евилевич А.Э., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. — Л.: Стройиздат, 1988. — 248 с.

Еремин О.Г. Разработка и внедрение процессов утилизации отходящих газов металлургических производств / Энергосбер. технол. в пр-ве тяж. цв. металлов. — М.: ГосНИИцветмет, 1992. — С. 59-65.

Зазимко В.Г., Кагитин А.М., Шинкаренко В.И. Роликовое формование мелкозернистых бетонов с использованием отходов ГОК // Пробл. формов. при изгот. изд. сборн. железобет.: Тез. докл. НТК. — Челябинск, 1991. — С. 7-9.

Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. — М.: Металлургия, 1965. — 263 с.

Золакарбонатные бесцементные вяжущие / *А.В.Акимов, В.А.Забурунов, Л.В.Морозова* и др. // Мат-алы Всес. НТК «Используй. втор. рес. и местн. мат-алов в сельск. стр-ве». — Челябинск: 1991. — С. 47-48.

Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Кутьин А.М. Технология утилизации химического отравляющего вещества люизита и промышленных хлорсодержащих отходов методом аммонолиза // В кн.: М-алы межд. симп. «Контроль и реабилитация окруж. среды». — Томск: Спектр. — 2000. — С. 267-268.

Зубрев Н.И., Байгулова Т.М., Зубрева Н.П. Теория и практика защиты окружающей среды. — М.: Желдориздат, 2004. — 392 с.

Использование гальваношламов для изготовления селективных ионообменных материалов / *М.В.Зильберман, Е.Г.Налимова, И.А.Елизарова, Л.Ф.Гадиева* // В кн.: Загрязнение окруж. среды: Пробл. токсикол. и эпидемиол. — Пермь, 1993. — С. 52-53.

Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики / *Л.А.Глинина, В.С.Миронов, С.Ф.Тумашов, Е.Н.Шишкин* // В кн.: Технол. физ.-хим. очистки пром. сточн. вод... — М.: 1985.

К вопросу утилизации твердых отходов в производстве цемента / *М.А.Ахмедов, М.Т.Артыкбаев, Р.А.Маманова* и др. // Тр. 15 Межд. съезда по общ. и прикл. хим. — Минск: 1994. — Т.4. — С. 11-12.

Карпенко А.Г., Соболева К.Л. Композиционные вяжущие на основе доменных шлаков и золошлаковых отходов Донецкого региона // В кн.: Докл. всес. совещ. по утил. золошлак. отходов. — М.: 1991. — С. 45.

Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Хим., 1974. — 408 с.

Колобков П.С. Использование тепловых вторичных энергоресурсов в теплоснабжении. — Харьков: из-во «Основа» при ХГУ. — 1991. — 224 с.

Коммунальные сточные воды и перспективы их использования в сельском хозяйстве Западной Сибири / **А.В.Шуравин, Р.П.Воробьева, А.С.Давыдов** и др. // Вода: экол. и технол.: Тез. докл. 4-го Межд. конгр. — М.: 2000. — С. 595-596.

Комплексная переработка медных и никелевых руд / **В.А.Аглицкий, А.А.Бабаджан, В.И.Смирнов, Д.М.Юхтанов.** — М.: Госметаллургиздат, 1961. — 392 с.

Комплексное использование пиритных огарков / **В.И.Березовский, Р.В.Брегман** и др. — М.: Metallurgizdat. — 1963.

Комплексное использование сырья и отходов / **Б.М.Равич, В.П.Окладников, В.Н.Лыгач, М.А.Менковский.** — М.: Хим., 1988. — 288 с.

Кондрашов А. Справочник необходимых знаний. — М.: Рипол классик, 2001. — 768 с.

Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы — свойства, складирование, применение. — М.: Metallurgia, 1991. — 144 с.

Красавцев Г.Н., Ильичев Ю.И., Кашиба А.И. Рациональное использование и защита водных ресурсов в черной металлургии. — М.: Metallurgia, 1989. — 288 с.

Кривобородов Ю.Р. Повышение эффективности использования отходов в производстве бетонов // В кн.: Мат-алы 23 Межд. конф. в обл. бет. и железобет. «Волго-Балт-91». — М.: 1991. — С. 99.

Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. — М.: Стройиздат, 1988. — 272 с.

Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка. — М.: Metallurgia, 1964. — 283 с.

Лазарев Н.В., Довгань С.А., Филатова Н.Н. Эколого-экономическмк аспекты использования осадков сточных вод // Сборн. Докл. (Вэйт ТЭК-2005). — М.: СИБИКО Инт. — 2005. — С. 388-389.

Ларионов Т.А. Содержание тяжелых металлов в осадках сточных вод и зеленой массе растений // Тр. ВНИИ вет. санит., гиг. и экол. — 1996. — № 102. — С. 66-70.

Леонтьев Е.Н., Молчанова В.С. Производство изделий из бесцементного плотного силикатного бетона на основе отходов литейного производства // В кн.: Опыт и перспект. использ. отход. в пр-ве сборн. железобет. и строит. мат-алов. — М.: Моск. дом НТП им. Дзерж., 1989. — С. 96-99.

Лихачев Ю.М., Федашко М.Я., Федоров П.М. 30-летний опыт работы лучшего мусорообрабатывающего завода России // Тез. Межд. конгр. Вэйт Тэк. — 2001. — М.: Сибико-Интерн., 2001. — С. 112-113.

Лотош В.Е. Безобжиговое окускование шламов Челябинского металлургического завода // В кн.: Окуск. жел. руд и конц-тов. — Свердловск: ин-т «Уралмеханобр», 1977. — С. 93-100.

Лотош В.Е. Природопользование (методологические основы). — Екатеринбург: Изд-во УрГУПС. — 2006. — 158 с.

Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими. — Дис... докт. техн. наук. — Екатеринбург: УПИ, 1991. — 517 с.

Лотош В.Е. Технологии основных производств в природопользовании, 3 изд. — Екатеринбург: изд-во УрГУПС, 2002. — 553 с.

Лотош В.Е. Физико-химические особенности очистки жидких пиритных огарков от серы и меди. — Дис... канд. техн. наук. — Свердловск: УПИ, 1967. — 156 с.

Лотош В.Е. Экология природопользования. — Екатеринбург: Изд-во Ур. гос. экон. ун-та, 2001 г. — 540 с.

Лотош В.Е., Жунев А.Г. Влияние добавок и температуры сушки на безобжиговое упрочнение окатышей // В кн.: Окуск. жел. руд и конц-тов. — Свердловск: ин-т «Уралмеханобр», 1975. — С. 163-172.

Лотош В.Е., Окунев А.И. Безобжиговое окускование руд и концентратов. — М.: Наука, 1980. — 216 с.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Энергетические затраты при производстве автоклавированных и обожженных окатышей // Тез. конф. «Эффективность внедрения новых технол. процессов в мет-гии». — Свердловск: изд-во УПИ, 1986. — С. 15.

Львова И.С., Левин А.М. Пути использования фосфогипса // Тр. НИУИФ. — 1965. — вып. 208. — С. 200.

Малахов О.М., Платонова Н.М. Использование песков — отходов литейного производства в качестве сырья для автоклавных материалов // В кн.: Строит. мат-алы из попутн. прод. пром-сти. — Л.: 1990. — С. 76-79.

Материалы Всес. НТК «Использ. вторичн. рес. и местн. мат-алов в сельск. стр-стве». — Челябинск: 1991.

Металлургические печи / **В.А.Баум, Д.В.Будрин, А.И.Ващенко** и др. — М.: Госметаллургиздат, 1951. — 975 с.

Металлургия черных и цветных металлов / **Н.В.Челищев, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев, Д.И.Рыжонков**. — М.: Металлургия, 1993. — 445 с.

Методика определения выхода и экономической эффективности использования побочных (вторичных) энергетических ресурсов. — М.: ГКНТ СССР, АН СССР, Госплан СССР, 1972. — 40 с.

Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов: В 2 ч. — М.: Госгеолыздат. — Ч.1. — 1957. — 868 с.

Морачевский А.Г., Вайсгант Э.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. — СПб: Химия, 1993. — 176 с.

Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки: Аналит. обзор / Под. ред. В.С.Кобрин. — Новосибирск, ГНТБ. 1995. — 155 с.

О переработке осадков сточных вод травильно-гальванических производств / **В.И. Аксенов, С.В. Балакирев, В.Е. Лотош и др.** // В кн.: Хим., технол. и пром. экол. пром. соедин. — Пермь: 2000. — вып. 3. — С. 143-150.

Общая металлургия / **П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев, М.Г.Крашенинников и др.** — М.: Металлургия, 1986. — 360 с.

Олейничук С.Т., Кошель М.И., Капранов Ю.А. Новые технологии утилизации отходов и очистки сточных вод // В кн.: 4 Межд. НПК «Прогр. технол. и соврем. оборуд. — важнейш. составл. успеха...» — М.: Пищепромиздат, 2003. — С. 115-120.

Опыт и перспективы использования отходов в производстве сборного железобетона и строительных материалов. — М.: Моск. дом НТП им. Дзерж., 1989. — 128 с.

Опыт переработки нефтешламовых отходов на промыслах / **Е.Н. Сафонов, Н.Х. Абдрахманов, Ш.Г. Мингулов и др.** // Тр. ин-та пробл. трансп. энергорес., 2003. — №62. — С. 135-144.

Орлов С.А. Разработка и внедрение технологии комплексной утилизации замасленной окалины прокатного производства // Ур. мет-гия на руб. тысячелет.: Тез. докл. НТК. — Челябинск, 1999. — С. 31.

Освоение технологии стагеплавильного агломерата из шламов / **Н.А.Архипов, А.А.Буяров, А.Н.Пыриков** и др. // Тр. 2-го Конгр. сталепл. — М.: 1994. — С. 175-176.

Основные тенденции в развитии технологии обезвоживания и утилизации осадков производственных сточных вод / **В.И.Аксенов, Ю.А.Галкин, В.Е.Лотош, И.И.Ничкова** // В кн.: Обработ., обезвож. и транспорт. осадков сточн. вод. — Челябинск, 1989. — С. 5.

Основы металлургии / Ред. **Н.С.Грейвер, Д.Н.Илюшин, И.А.Стригин, А.В.Троицкий.** — М.: Госметаллургиздат, 1961 — Т.1, ч. — 780 с; 1962. — Т.2. — 792 с.; 1975. — Т.7. — 1008 с.

Охрана окружающей среды / **С.В.Белов, Ф.А.Барбинов, А.Ф.Козьяков** и др. — М.: Высш. шк., 1991. — 319 с.

Охрана окружающей среды и экологическая безопасность на железнодорожном транспорте / **Н.И.Зубрев, Т.М.Байгулова, В.И.Бекасов** и др. — М.: УМК МПС России, 1999. — 592.

Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. — М.: Стройиздат, 1990. — 352 с.

Паримбетов Б.П. Строительные материалы из минеральных отходов промышленности. — М.: Стройиздат, 1978. — 200 с.

Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области / **И.П.Добровольский, И.Я.Чернявский, А.Н.Абызов, Ю.Е.Козлов.** — Челябинск: Челяб. Межр. тип., 2000. — 256 с.

Переработка мелассы на спирт и другие продукты по безотходной технологии / **В.Г.Артюхов, В.Г.Гарбаренко, Я.С.Гайворонский** и др. — М.: Агропромиздат, 1985. — 287 с.

Переработка пластмасс / **В.Е.Бахарева, В.В.Богданов, В.А.Брагинский** и др. — Л.: Химия, 1985. — 294 с.

Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / **Б.Д.Богомолов, С.А.Сапожников, О.М.Соколов** и др. — М.: Лесн. пром-сть, 1989. — 360 с.

Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / **М.И.Панфилов, Я.Ш.Школьник, Н.В.Орининский** и др. — М.: Металлургия, 1987. — 238 с.

Петрухно Л.А., Макаров В.М. Синтез и применение магнитных материалов на основе гальванощламов // Новое в экол. и безопасн. жизнедеят.: Докл.и тез. докл. III Всерос. НПК с межд. участием. — СПб., 1999. — Т.3. — С. 354.

Пирумметаллургическая переработка комплексных руд / **Л.И.Леонтьев, Н.А.Ватолин, С.В.Шаврин, Н.С.Шумаков**. — М.: Металлургия, 1997. — 432 с.

Плазмотермическое обезвреживание твердых отходов / **Г.И. Багрянцев, С.П. Ващенко, В.П. Лукашов, А.Н. Тимошевский** // В кн.: М-алы Межд. научн.-техн. сем. «Нетрадиционные технол. в стр-ве». — Томск: Изд-во ТГАСУ, 2001. — С. 201-210.

Прикладная электрохимия / **А.Ф.Алабышев, П.М.Вечяславов, А.А.Гальнбек** и др. — Л.: Хим., 1974. — 536 с.

Прикладная электрохимия / **Н.П.Федотьев, А.Ф.Алабышев, А.Л.Ротинян** и др. — Л.: Гостеххимиздат, 1962. — 639 с.

Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. — М.: Финансы и статистика, 1999. — 672 с.

Путилов К.А. Курс физики: в 2-х Т. — М.: Физматиздат, 1962. — Т1. — 583 с.

Разработка установки по рекуперации органических растворителей из промышленных газообразных выбросов / **И.М.Плахов, В.Н.Фарафонов, И.С.Елинсон, М.В.Полховский** // Ресурсосбер. и экол. чист. тхнол.: Тез. докл. НТК — Гродно, 1996. — С. 202-203.

Реврик И.И. Опыт ОАО «Красноярский алюминиевый завод» по переработке отходов и вовлечению их в производство // В кн.: М-алы межрег. НПК. — Братск: Изд-во БрГТУ, 2002. — С. 201-206.

Реймерс Н.Ф. Природопользование: слов.-справ. — М.: Мысль, 1990. — 639 с.

Реймерс Н.Ф. Экологизация. — М.: Рос. открыт. ун-т, 1992. — 121 с.

Реймерс Н.Ф. Экология. Теории, законы, правила, принципы. — М.: Рос. мол., 1994. — 367 с.

Розенгарт Ю.И., Якобсон Б.И., Мурадова Э.А. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование. — Киев: Выща шк., 1988. — 328 с.

«Санитарные нормы и правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления» (СП 2.1.7.1386-03).

Сассон А. Биотехнология: свершения и надежды. — М.: Мир, 1987. — 411 с.

Саянин В.П., Романенко Н.А. Основные гигиенические требования к использованию сточных вод в сельском хозяйстве // В кн.: ВСХИЗО — агропром. комплексу. — М.: Всер. с.-х. ин-т заочн. обуч., 1994. — С. 139-140.

Севрюков Н.Н., Кузьмин Б.А., Челищев Е.В. Общая металлургия. — М.: Госметаллургиздат, 1962. — 583 с.

Складирование и утилизация отходов переработки руд черных металлов / НИИПИ по обог. и аглом. руд черн. мет. — М.: Недра, 1991.

Снурников А.П., Юренко В. М. Гидрометаллургический способ переработки цинковых кеков // Тр. ВНИИЦветмета. — 1962. — № 7.

Соколов А.С., Половинкин Л.В. Токсиколого-гигиеническая паспортизация активированных минеральных порошков, получаемых из осадков сточных вод металлургических предприятий // Мет. исслед., паспорт. и выбора технол. перер. отх. в машиностр. и металлург. пр-ве. — Пенза: 1992.

Соромотина Н.В., Ощепкова А.Э. Разработка системы управления отходами гальванических производств // 4 Межд. конгр. по управл. Отходами (Вэйст — ТЭК — 2005): Сб. докл. — М.: Сибико Инт., 2005. — С. 43-44.

Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. — СПб: Хим., 1994. — 624 с.
Технология и организация лесопользования / **Л.А.Ларионов, Ю.В.Шелгунов, Г.В.Кузнецов** и др. — М.: Лесн. пром-сть, 1990. — 496 с.

Толкачев Г.М., Молокотина В.Н. Некоторые направления использования промышленных отходов целлюлозно-бумажного производства Западного Урала // Развиг. сырьев. базы пром. предпр. Урала: Тез. докл. НТК. — Магнитогорск, 1995. — С. 180-181.

Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. — М.: Стройиздат, 1988. — 256 с.

Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии / **К.А.Черепанов, Г.И.Черныш, В.М.Динельт, Ю.И.Сухарев**. — М.: Металлургия, 1994. — 224 с.

Утилизация гальванических осадков в производстве керамзита / **А.А.Швецов, В.А.Павлова, Л.И.Соколов, В.Л.Исюмов** // В кн.: Теор. и практ. защ. метал. от корроз. — Самара, 1991. — С. 162-164.

Утилизация твердых отходов: Пер. с англ. / Под ред. Д.Вилсона. — М.: Стройиздат, 1985. — Т.1. — 336 с.; 1982. — Т.2. — 348 с.

Файвишевский М.Л. Малоотходные технологии на мясокомбинатах. — М.: Колос, 1993. — 207 с.

Фосфогипс и его использование / **В.В.Иваницкий, П.В.Классен, А.А.Новиков** и др. — М.: Химия, 1990. — 224.

Фриш С.Э., Тиморева А.В. Курс общей физики: в 2-х Т. — М.: Физматиздат, 1961. — Т2. — 509 с.

Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 160 с.

Худяков И.Ф., Клайн С.Э., Агеев Н.Г. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов. — М.: Металлургия, 1993. — 432 с.

Цейдлер А.А. Металлургия меди и никеля. — М.: Госметаллургиздат, 1958. — 392 с.

Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н. Технический прогресс — химия — окружающая среда. — М.: Химия, 1979. — 296 с.

Чехарин Е.В. Использование осадка сточных вод для удобрения // В кн.: М-алы 39 МНК «Агроэкол. эффективн. прим. средств химизации...» — М.: Изд-во ВНИИА, 2005. — С. 238-241.

Шапкарин С.Н., Кузьмин В.Н. Анализ энергетической и экономической эффективности использования огненно-жидких металлургических шлаков в производстве плавящего цементного клинкера // Тр. Моск. энер. ин-та. — 1988. — № 176. — С. 10-14.

Швахгеймер М.-Г.А., Кобраков К.И. Органическая химия. — М.: Высш. шк., 1994. — 543 с.

Ширишов Б.П. Совершенствование технологии промышленной переработки и утилизации твердых бытовых отходов. — Свердловск: Обл. правл. НТО коммун. хоз-ва и быт. обслуж, 1980. — 77 с.

Шлакощелочные вяжущие на основе зол и шлаков ТЭС: Тез. докл. третьей Всес. конф. «Шлакощел. цем., бет. и констр.». — Киев: 1989. — Т.1.

Шредер Ф. Шлаки и шлаковые цементы // Тр. V Межд. конгр. по хим. цем. — М.: Стройиздат. — 1973. — С. 422.

Шубов Л.Я., Ройzman В.Я., Дуденков С.В. Обогащение твердых бытовых отходов. — М.: Недра, 1987. — 238 с.

Щербаков А.С. Основы строительного дела. — М.: Высш. шк., 1994. — 399 с.

Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 469 с.

Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Воодоотведение и очистка сточных вод. — М.: Изд-во ассоц. строит. вузов. — 2002. — 704 с.

Aubertin A., Maki C., Laubenstein J.W. Using organic residuals as top soil substitute // Conf. environ., Halifax, 1995; Montreal, 1995. — P. 39-48.

Bjolino G. Metallic zinc production from low-grade primary and Secondary // Mineral Processing and Extractive metallurgy Paper International Conference, Kunming, 24 october, 1984.

Depuration and upgrading of Wallz oxide in a new hydrometallurgical plant / **R.Cola, N.Giocoechea, J.Danobeita**, etc. // Proc. XX Int. Miner. Process. Congr. Aachen. — V.4. — 1997. — P. 161-167.

Door J., Ben-Josef N. Monitoring effluent quality in the hypertrophic wastewater reservoirs using remote sensing. — Approp. waste Manag. Technol. Dev. Countries: Technol Pap. Present // 3rd Int. conf., Nagpur, Febr., 25-26, 1995, T 1. — Bombay, 1995. — P. 199-207.

Folia Univ. agr. Stetin. Agr. — 1997. — V. 77.

Goksel M.A., Schott T.A., Kaiser F.T. Iron production into a cupola from ferrous oxides of unroasted pellets received by TTU — Pelleting method // 4th Int. Symp. Agglomerat, Toronto, june 2-5, 1985. — New York, 1985. — P. 401-408.

Joda Akiniko. [Качество шлакопортландцемента, хранившегося в течение длительного времени в герметичных емкостях, и свойства бетона на этом цементе] // Rev. 39 Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Techn. Sess., Tokyo, 15-17 May, 1985. — Tokyo, 1985. — P. 192-195.

Krogerus E. Outokumpu lead flash smelting continuous development. — Pb 93 // Ed. Proc. 11th Lead Conf., Venice (1993). — London, 1993. — P. 8.7/1-8.7/17.

Mierzejewski. The treatment and disposal of waste-waters from flue gas desulfuration plant // Int. Water Conf: Offic proc. 52nd Annu. Meet., Pittsburgh, Pa, Oct. 20-24, 1990. — Pittsburgh (Pa), 1991. — P. 205-211.

Proc. 44th Electric furnace conference, Warrendale, Pa, December 9-12, 1986.

Reduction of waste oxide for zinc removal / **R.S.Stanlake, C.D.Nicks, R.A.Gordon a.o.** // Waste oxide recycling steel Plants: Practice Symposium. — Hamilton, 1974. — P. 13/1-13/9.

Schuchardt E.Weiland P. Очистка сточных вод от места забоя скота // Jahresbericht. — 2002. — S. 113-114.

Southwick L.M. Perspectives on hydrometallurgically processing of zinc oxyde recovered from electric arc furnace dusts // Proc. Nickel-Cobalt Int. Symp., Sudbery. — Montreal. — 1997. — P. 373-396.

The use of the Vanukov process for the smelting of various charges / **V.P.Bystrov, A.N.Feodorov, A.A.Kotkov, M.L.Sorokin** // Extr. Met Gold and Base Metals. — Melbourne, 1992. — P. 477-482.

Периодические издания

Глава первая

Бельков В.М. Методы, технологии и концепция утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов // Хим. пром-сть. — 2000. — № 11. — С. 8-25.

Исаева Л.К., Власов А.Г. Вклад пожаров твердых бытовых отходов в состояние экологической обстановки Москвы // Экол. пром. пр-ва. — 1995. — № 1. — С. 31-35.

Лотош В.Е. Классификация утилизационных технологий переработки отходов // Научн. и техн. асп. ООС. — 2002. — №6. — С. 109-113.

Лотош В.Е. Классификация утилизационных технологий переработки отходов // ЭСнП. — 2003. — №2.

Лотош В.Е. О логических ошибках в основных понятиях закона Свердловской области «Об отходах производства и потребления» // Эколого-водохоз. вестн. — 1999. — № 4. — С. 25-30.

Лотош В.Е. О понятии «экология» и ее структуре // Пробл. ОС и ПР. — 2000. — № 9. — С. 27-32.

Лотош В.Е. О понятиях «отходы» и «безотходные технологии» // Научн. и техн. асп. ООС. — 2001. — № 2. — С. 2-7.

Лотош В.Е. Очистка загрязненных земель // ЭСнП. — 2001. — № 11. — С. 89-92.

Лотош В.Е. Принцип Ле Шателье и устойчивость континентальных систем // Пробл. ОС и ПР. — 2001. — № 4. — С. 29-35.

Лотош В.Е. Человечество не причастно к повышению уровня Мирового океана // Пробл. ОС и ПР. – 2006. – №3. – С. 3-8.

Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды для видов отходов, включенных в федеральный классификационный каталог отходов»: ФГУ «ЦЭКА» Минприроды РФ // ЭВР. – 2006. – №5,6.

Об отходах производства и потребления: Федеральный закон Российской Федерации от 22.05.1998 // Правов. вопр. ООС: Э.И. – 1999. – № 10. – С. 10-12.

Павленко О.В. Проблемы законодательного обеспечения в области обогащения упаковки и упаковочных материалов // Пробл. ОС и ПР. – 2003. – №8. – С. 51-55.

Печенникова Е.В., Вашкова В.В., Можжев Е.А. Твердые отходы и их влияние на здоровье: обзор // Гиг. и санитар. – 1998. – № 3. – С. 57-61.

Промышленные предприятия России, оказывающие наибольшее негативное воздействие на состояние природной среды / **А.А.Шеховцов, С.Г.Чижов, В.И.Звонов** и др. // Пробл. ОС и ПР. – 1994. – № 8. – С. 1-23.

Терехова В.А. Биотестирование как метод определения класса опасности отходов // ЭКиП России. – 2003. – Дек. – С. 27-90.

Федеральная целевая программа «Экология и природные ресурсы России» (2002-2010 годы) // Пробл. ОС и ПР. – 2002. – № 3. – С. 2-139.

Федотов П.В., Басин А.С. Сравнительный анализ основных теплотехнических агрегатов для утилизации твердых бытовых и горючих промышленных отходов // Изв. вуз. Стр.-во. – 1999. – № 11. – С. 69-74.

Экономический анализ вариантов управления биоразлагаемыми муниципальными отходами / **D.Hogg, E.Favolino, N.Nielsen** // Научн. и техн. асп. ООС. – 2006. – №4. – С. 2-146.

Юсфин Ю.С., Черноусов П.И. Энергетически чистое производство – требование времени // Металлург. – 2000. – №1. – С. 35-37.

A process to gasify waste is ready to be commercialized // Chem. Eng. (USA). – 1999. – 106. – № 6. – P. 621, 623.

Johnke B. Current status of the work on the waste incineration BREF in seville // VGB Power Tech. Int. Ed. – 2002. – 82. – №12. – P. 96-102.

Les depats-phares de 5^{eme} assises nationales des dechets: Santé et dechets, l'echéance 2002 // Galvano-organo-trait. surface. – 1999. – 68. – №697. – P. 715-718.

Mortgat Bruno. RTR de Siemens Avenement de l'era industrielle de la termolyse des déchets // Environ et techn. – 1996. – № 160. – P. 61-62, 64.

Notter W., Huber H.-D. Die termiche Behandlung von Sieddlung-sabfällen mit Wirbelschichtverfahren // Entsorg. Prax. – 1998. – 16. – №9. – S. 20-21.

Okshima S., Uchiyama K., Harada H. [Мощный комплекс по термической де-струкции отходов] // Ebara Eng. Rev. – 2003. – 201. – P. 53-59 (Яп.).

Schuchardt F., Weiland P. [Очистка сточных вод от места забоя скота] // Jahresbericht. – 2002. – С. 113-114.

Weltweitezignartige Technologie // Wasserwirt. – Wassertechn. – 1998. – № 45. – S. 46.

Werwertung von Abfallbeizen aus der Feuerverzinkung // Galvanotechnik. – 1999. – 90. – № 2. – S. 548-549.

Глава вторая

Алехин А.А., Тарабрина А.А., Малаховский Е.Г. Получение строительного щебня из отходов обогащения железорудного сырья АО «Магнитогорский металлургический комбинат» // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». – 1993. – № 7. – С. 34-35.

Балашов В.В. Ресурсы отвалов и отходов обогащения предприятий горной и металлургической промышленности // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». – 1993. – № 7. – С. 20-27.

Безродный Ю.Г. Способ захоронения отходов бурения: Пат. 2201949 России от 05.04.2001 // Б. И. – 2003. – №13.

Безруких И.В., Мамина Л.И., Саначева Г.С. Применение механоактивированных отходов для твердеющей закладки // КИМС. – 1989. – № 6. – С. 74-76.

Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Перспективное решение кризиса энергоресурсов – создание техногенных месторождений углеводородов // Изв. АПЭ. – 2004. – №3. – С. 46-57.

Вязущее / *Т.М.Худякова, И.Г.Лугинина, М.А.Шапошникова* и др.: А.С. 846514 России от 18.12.1978 // Б.И. – 1981. – № 26.

Вязущее и способ получения вязущего / *Т.И.Спинжар, Г.А.Раценберг, Ю.А.Зубов* и др.: Пат. 2074132 России от 31.03.1992 // Б.И. – 1997. – № 6.

Гладких Ю.П., Завражина В.И. Способ получения вязущих: Пат. 2064462 России от 01.03.1993 // Б.И. – 1996. – № 21.

Иванов А.В., Королев А.А., Тафеева Е.А. Гигиеническая характеристика окружающей среды и здоровье населения в районах добычи тяжелой нефти и природных битумов // Гиг. и санит. – 2001. – № 3. – С. 34-37.

Калиниченко В.Э., Гапонов Г.А., Колтунова Л.Н. Установка для доизвлечения металлов из отвалных хвостов текущего производства // Цв. металлы. – 1999. – № 4. – С. 33-34.

Крупинин Н.Я., Лопатин К.И. Характеристика эколого-экономических проблем Ханты-Мансийского автономного округа и пути их решения // Экон. природопольз. – 2003. – №5. – С. 61-71.

Лотош В.Е. Использование горелой породы для производства стеновых блоков // Изв. вуз. Горн. ж. – 1999. – № 1. – С. 71-74.

Мазус М.М. Экологические проблемы нефтяной индустрии // Вестн. МГУ. Сер. 6. – 1999. – № 5. – С. 74-81.

Мамина Л.И., Саначева Г.С. Использование горелой породы Кашпирского рудника в производстве цемента // КИМС. — 1991. — № 9. — С. 88-90.

Мартыненко А.А., Коваленко Н.Ю. Вяжущее: Пат. 2049748 России от 11.02.1992 // Б.И. — 1995. — № 34.

Небера В.П. Сорбционно-биосорбционные и другие методы извлечения металлов из сбросных растворов и очистки растворов // Научн. и техн. асп. ООС. — 2003. — №4. — С. 73-86.

Нестеров А.И., Лейбфрейд И.Б. Способ изготовления легкого заполнителя: Пат. 2052409 России от 30.06.1992 // Б.И. — 1996. — № 2.

Новосадов В.К. Внедрение разработок Сибниипроектцемента на цементных предприятиях // Цемент. — 1992. — № 4. — С. 20-25.

Переработка техногенных образований горно-металлургического комплекса Свердловской области / **Л.А.Смирнов, Н.И.Данилов, Ю.В.Сорокин, Л.А.Шубина** // Сталь. — 2000. — № 11. — С. 102-106.

Получение строительных песков из отходов обогащения железной руды // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1992. — № 5. — С. 18-19.

Ручкинова О.И., Вайсман Я.И. Экологическая безопасность предприятий нефтедобывающего комплекса (система управления нефтеотходами) // Инж. экол. — 2003. — №2. — С. 15-26.

Рыбьев И.А. Современное строительное материаловедение в решении экологических проблем // Изв. вуз. Стр.-во. — 1992. — № 9-10. — С. 121-125.

Седых В.Н. Рекультивация шламовых амбаров // ЭКП России. — 2001. — Ноябрь. — С. 20-23.

Смесь для устройства дорожной одежды / **А.А.Борисенко, Н.Ф. Сасько, В.П.Любацкий** и др.: А.С. 1766871 от 29.12.1990 // Б.И. — 1992. — № 37.

Столбоушкин А.Ю., Сайбулатов С.Ж., Стороженко Г.И. Технологическая оценка шламистой части отходов обогащения железных руд АОАФ как сырья для промышленности керамических строительных материалов // КИМС. — 1992. — № 10. — С. 67-72.

Сырьевая смесь для изготовления безобжигового заполнителя / **В.А.Арсентьев, Ф.М.Журавлев, В.М.Билоус** и др.: А.С. 1608158 СССР от 08.04.1988 // Б.И. — 1990. — № 43.

Сырьевая смесь для изготовления заполнителя для бетона / **И.Е.Путляев, Ф.М.Журавлев, А.В.Кржижановский** и др.: А.С. 2014311 России от 17.06.1991 // Б.И. — 1994. — № 11.

Сырьевая смесь для производства легкого заполнителя / **Г.М.Позднышев, А.А.Эльконюк, В.А.Казаков, А.К.Черников:** А.С. 2049750 от 04.03.1992 // Б.И. — 1995. — № 34.

Узбеков Ф.М., Шульгин А.И. Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов с целью их использования в качестве мелиораторов при рекультивации нарушенных земель // Наука и пром-сть России. — 2002. — №9. — С. 23-25.

Уткин Ю.В. Вторичные ресурсы — важный резерв металлургии // *Сталь*. — 1994. — № 3. — С. 1-6.

Чалов В.И., Таужнянская З.А., Дорохина Л.Н. Проблема безотходной переработки твердых промышленных отходов предприятий черной и цветной металлургии // *Цв. металлы*. — 1992. — № 2. — С. 4-7.

Шахраманьян М.А., Акимов В.А., Козлов К.А. Сибирский район России. Опасности природного, техногенного и экологического характера // *ЭКиП России*. — 2003. — Апр. — С. 4-7.

Экологические технологии нефтедобывающих компаний Западной Сибири // *ЭКиП России*. — 2004. — Май. — С. 16-19.

Ягудин Н.Г., Коренькова С.Ф., Шеина Т.В. Шламобетон: Пат. 2184808 России от 09.10.2000 / Б. И. — 2002. — №19.

Jang L., Li X. Использование хвостов силлиманита вместо глины и железосодержащего компонента при производстве цемента // *Shuini*. — 1994. — № 12. — С. 1-4.

Sharp T.R. Metod of solidifying oil field waste: Pat. 5430237 YSA from 13.04.1994 // Published 04.07.1995.

Urschel G.C., Judd G.G. Concrete composition: Pat. 4026716 USA from 28.06.1976 // Published 31.05.1977.

Глава третья

61-я Междунар. конф. по аглодоменному производству // *Металлург*. — 2002. — №10. — С. 31.

Акинадзу С., Рикио Н., Хисаки М. Строительство и работа цеха по производству безобжиговых окатышей // *Тэцу то хаганэ*. — 1979. — 65. — № 3. — С. 576.

Базилевич С.В. Пути экономии сырья, материалов и электроэнергии в процессах окисления железорудного сырья // *Металлург*. — 1973. — № 11. — С. 10-11.

Безобжиговые окатыши для производства силикомарганца / **Н. Йошикоси, О. Такеуси, Т. Мияшита** и др. // *Тэцу то хаганэ*. — 1984. — Т.24. — № 6. — С. 492-497.

Бобылев В.П. Модульный подход к экологическим проблемам металлургии Украины // *Сталь*. — 1999. — № 8. — С. 83-86.

Бобылев В.П., Бейлю А.Г. Исследование сорбционных свойств безобжиговых окатышей из отходов металлургической и машиностроительной промышленности // *Металлург. и горнорудн. пром-сть*. — 2000. — № 5. — С. 105-108.

Борисов В.М., Казьмин А.А. Удаление вредных примесей из железосодержащих отходов за рубежом // *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. — 1981. — № 17. — С. 15-24.

Вакури С. Установка для производства безобжиговых окатышей для конвертеров LD (оборудование) // *Тэцу то хаганэ*. — 1980. — № 4 — С. 152.

Высокотемпературные процессы переработки шламов металлургического производства / *Н.И.Иванов, В.К.Литвинов, В.Ф.Шутикова, Е.Б.Агапитов* // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1989. — № 6. — С. 20-28.

Гарина И.М. Результаты эксплуатации промышленной установки по переработке пыли процессом Плазмадаст // Черн. мет-гия. — Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация»: сер. «Подготовка сырых мат-алов к металлург. переделу...». — 1989. — вып. 9. — С. 1.

Грант Р.Т., Пангетер Д.К., Мак-Доггуэл Д.А. Прямое восстановление металлургических пылей и железной руды по способу «Инметро» // Черн. металлы. — 1983. — № 9. — С. 3-5.

Дорошев И.А. Внутренний и глобальный рециклинг отходов производства — путь к малоотходным технологиям // Сталь. — 2002. — №7. — С. 85-87.

Зауэрт. КОНТОП — экономичная технология переработки отходов черной металлургии и утилизации отслуживших автомобилей // Сталь. — 2002. — №8. — С. 123-126.

Заявка 4209891 ФРГ от 26.03.1992. Опубл. 30.09.1993.

Использование шламов доменных газоочисток в шихте агломерационных фабрик / *Р.Б.Юсупов, П.В.Лекин, В.В.Шадрин* и др. // Металлург. — 1990. — № 1. — С. 26.

Исследование процессов обезвоживания и подготовки железосодержащих шламов к утилизации / *И.К.Ибраев, В.К.Головкин, С.Н.Кулышкин* и др. // Сталь. — 1996. — № 11. — С. 71-74.

Каванабэ М. Производство безобжиговых окатышей для конвертеров LD // Тэцу то хаганэ. — 1980. — № 4. — С. 153.

Койма К. Тэцу то хаганэ. — 1986. — 72. — № 4. — С. 98; 1987. — 73. — № 4. — С. 103.

Комолова Л.Н., Хайдуков В.П., Сотниченко А.С. Исследование физико-химических свойств конвертерных шлаков // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1981. — № 11. — С. 21-24.

Копырин И.А., Лукин П.Г., Мещерякова Н.И. Утилизация железосодержащих пылей и шламов металлургических производств // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — № 13. — С. 24-29.

Ливнеу В.И., Динельт В.М., Черепанов К.А. Получение безобжиговых окатышей с использованием частично сгущенных железосодержащих шламов // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1993. — № 2. — С. 12-15.

Лопухов Г.А. Ezinex — процесс переработки электросталеплавильной пыли // Электрометаллургия. — 1999. — № 10. — С. 45.

Лопухов Г.А. Ilseiv-процесс // Электрометаллургия. — 2000. — № 5. — С. 46.

Лопухов Г.А. Переработка электросталеплавильной пыли // Электрометаллургия. — 2001. — № 1. — С. 47-48.

Лотош В.Е. Безобжиговое окускование железосодержащих отходов металлургического предприятия на кальцийсодержащих вяжущих // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1999. — № 12. — С. 3-7.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства колошниковой пыли и шламов доменного производства // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1997. — № 10. — С. 3-5.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства продуктов пылеулавливания сталеплавильного производства // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1998. — № 8. — С. 7-10.

Лотош В.Е. Изменение свойств безобжиговых окатышей на известково-пылевой связке при длительном хранении // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1995. — № 12. — С. 12-13.

Лотош В.Е. Классификация и рациональные области применения безобжиговых методов окускования // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1988. — № 4. — С. 9-12.

Лотош В.Е. Технологические топливные числа различных методов окускования металлургических шихт / Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1994. — № 2. — С. 3-4.

Лотош В.Е., Аксенов А.И. Концептуализация проблемы утилизации промышленных отходов (на примере г. Екатеринбурга) // Экол. пром. пр-ва. — 1997. — № 3-4. — С. 47-54; Научн. и техн. асп. ООС. — 1998. — № 3. — С. 55-73

Лотош В.Е., Веретенников М.С., Горелов А.М. Использование железосодержащих шламов Челябинского металлургического завода // Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1979. — № 6. — С. 1-5.

Мещерякова Н.И., Корякова О.Ф. Утилизация железосодержащих отходов при производстве окатышей за рубежом // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1985. — № 9. — С. 8-16.

Новая технология переработки пыли дуговых печей путем нагрева в вакууме // Нов. черн. мет-гии за руб. — 2000. — №1. — ч.2. — С. 53-54.

Новый способ непрерывного производства чугуна // Черн. мет-гия. — Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация». — 1976. — № 62-И.

Опытно-промышленная установка грануляции пыли газоочисток мартеновских печей / **Л.С.Болихова, В.Д.Украинский, С.И.Фоменко** и др. // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1989. — № 2. — С. 50-51.

Опыты по переработке отходов металлургического производства способом вельцевания / **Г.Мачек, Г.Геллермейер, Г.Коссек** и др. // Черн. металлы. — 1976. — № 24. — С. 8-12.

Освоение технологии производства сталеплавильного агломерата из шламов / **Н.А. Архипов, А.А. Буяров, А.Н.Пыриков** и др. // Сталь. — 1992. — № 11. — С. 84-88.

Переработка техногенных отходов металлургических предприятий по технологии Ромелт / **В.А. Роменец, В.С. Валавин, Ю.В. Похвиснев, С.В. Вандарьев** // ЭКип России. — 2005. — Сент. — С. 7-11.

Получение графита из отходов газоочистных сооружений ККЦ // *А.Н.Кошкалда, Л.В.Софронова, Н.В.Сукинова, Г.В.Голубов* // *Металлург.* — 2002. — № 1. — С. 50.

Производственный рециклинг железозинксодержащих шламов путем их окускования и проплавки в доменной печи (Опыт ОАО НЛМК) / *И.Ф. Курунов, В.М.Кукарцев, И.С. Яриков и др.* // *Сталь.* — 2003. — №10. — С. 15-19.

Производство безобжиговых кусковых железорудных материалов // *Металлург. бюл. Японии.* — 1983. — № 1. — С. 43.

Развитие непрерывного процесса быстрого получения безобжиговых окатышей и оценка физических свойств продукта / *Т.Мияшита, Н.Иошикоси, С.Матсуи* и др. // *Тэцу то хаганэ.* — 1983. — 69. — № 16. — С. 1974-1981.

Роменец В.А. Процесс жидкофазного восстановления железа: разработка и реализация // *Сталь.* — 1990. — № 8. — С. 20-27.

Русакова А.Г., Борисов В.М., Бойко М.Г. Химико-минералогический состав некоторых железорудных материалов и аглодоманных шлаков // *Изв. вуз. Черн. мет-гия.* — 1980. — № 10. — С. 28-30.

Стрелец А.И., Княжанский М.М., Гевеке И.П. Перспективы развития процессов удаления вредных примесей из железосодержащих отходов предприятий черной металлургии // *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация».* — 1991. — № 6. — С. 37-41.

Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера / *Ю.М.Супрун, Г.М.Левин* и др.: А.С. 381626 СССР от 29.06.1970.

Такахаша И., Такахаша Р. Современное состояние и перспективы развития производства безобжиговых окатышей // *Тэцу то хаганэ.* — 1984. — 70. — № 1. — С. 37-42.

Технология безобжигового окомкования цинксодержащих шламов / *А.А.Чесноков, В.Е.Лотош, Г.С.Нестеров, А.И.Окунев* // *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация».* — 1983. — № 13. — С. 63-64.

Установка для обработки пыли, образующейся в электродуговой печи // *Нов. черн. мет-гии за руб.* — 2001. — № 4. — С. 47-48.

Уткин Ю.В. Вторичные ресурсы — важный резерв черной металлургии // *Сталь.* — 1994. — № 3. — С. 1-6.

Федоров Н.Ф. О классификации вяжущих веществ // *Цемент.* — 1970. — № 10. — С. 8-9.

Фирма НКК развивает новый процесс холодного окомкования // *Черн. металлы.* — 1982. — 102. — № 19. — С. 37.

Хайкибуцу. — 1984. — № 9. — С. 106.

Шигеми А., Фюйта К. Использование пыли металлургического производства. Цит. по *Реф. ж. мет-гии.* — 1982. — 2В63.

Barzosi S. Metal recovery from steel wastes by the Inmetco process // *Steel Times.* — 1997. — 225. — № 5. — P. 191, 192.

Broad A. Outlook favourable for French stainless dust plant // *Metal. Bull. Mon.* — 1994. — Supl. — P. 41-45.

Bus Balera gives dust the treatment // *Metal Bull. Mon.* — 1996. — Jan. — P. 65.

- Complete zinc recovery from EAF dust // *Metal Bull. Mon.* — 1997. — Jan. — P. 88.
- Down gauging the Fata Hunter speed Caster of Norandal, Huntington / **R.S.Beals, C.Romanovski, B.Taraglio, W.E.Carrey** // *Met. Plant and Technol.* — 1996. — 19. — № 6. — P. 44-48.
- EAF dust treatment process // *NKK Technol. Rev.* — 1999. — № 81. — P. 49-51 (Japan).
- Furnace converts dust and fine to stainless steel // *Chem. Eng. (USA).* — 1994. — 101. — № 4. — P. 19.
- Haucke M., Meuer R.** Neues Aufbereitungs verfahren für Siemens-Martin-Ofenstaub // *Werk und Wir.* — 1979. — Bd27. — № 1. — S. 723-732.
- Higley L.W., Neumlier L.A., Fine M.M.** Development of a pyrometallurgy technique to recycle stainless steel wastes // *Conservation and Recycl.* — 1979. — 3. — № 1. — P. 53-62.
- Hyrley.** Dust recycler sees a more demanding market // *Metal Bull. Mon.* — 1995. — June.
- IISI survey of ferruginous iron and steelmaking by-product // *Steel Times.* — 1994. — 222. — № 11. — P. 431-432.
- Kobe Steel to use Fastmet plant for waste recycling // *MPt Int.* — 2000. — № 5. — P. 24-26.
- Longhua Wei.** [Всестороннее использование ресурсов и охрана окружающей среды в черной металлургии] // *Ind. and Environ.* — 1982. — 5. — № 4. — P. 2-4.
- Mathias W.M., Goksel A.** Metallurgy dust utilization // *Iron and Steel Eng.* — 1975. — 52. — № 12. — P. 49-51.
- Nagoya pellet success // *Met. Bull.* — 1979. — № 6355. — P. 36.
- New technology to treating EAF dust by a vacuum heating reduction process / **H.Sasamoto, T.Hara, Y.Okada,** etc. // *Rev. Met. (Fr.).* — 1998. — 95. — № 10. — P. 1225-1230.
- Olper M., Wiaux J.P.** Le procédé électrolytique de valorisation des poussières d'aciéries électrique // *Rev. met. (Fr.).* — 1998. — 95. — № 10. — P. 1231-1237.
- Pat. 50-25881 (Japan). Published 27.08.1975.
- Pat. 697173 (Canada). Priority 3.11.1964.
- Plasma recovery of EAF dust improves environment and economy // *Steel Times.* — 1989. — № 9. — P. 480.
- Plasma smelting gains a foothold in recovery of nonferrous metals // *Engineering and Mining journal.* — 1983. — 194. — № 8. — P. 16.
- Production and BOF recycling of waste oxide briquettes at inland Steel / **S.R.Balajec, P.E.Callaway, L.M.Keilman,** etc. // *Iron and Steelmaker.* — 1995. — 22. — № 8. — P. 11-21.
- Recycling of blast furnace dust by the use of a hydrocyclone // *Steel Times.* — 1994. — 222. — № 11. — P. 437.

Recycling of hazardous solid waste material using high-temperature solar process heat / *B. Schaffner, A. Meier, D. Wuillemin et al.* // Environ. Sci. and Technol. — 2003. — 37. — №1. — P. 165-170.

Reduction of iron-bearing materials in an extended arc flash reactor // Canadian Metallurgy Quarterly. — 1985. — 24. — № 4. — P. 319-333.

Reprocessing steel plants fines // Steel Times. — 1997. — 225. — № 1. — P. 32.

Scogberg I., Sarten S. Applications industrielles de la technique du plasma développée par SKF // Revue de métallurgie. — 1987. — 83. — № 8. — P. 693.

Sobota J., Krynica K. Kierunki wspolczesnych technologii Zagospodarowania odpadów z odziania spalin hutniczych // Hutnik. — 1975. — № 7.

The technology for direct separation and recovery of iron from EAF exhaust gases / *S. Isozaki, T. Furukawa, R. Takahashi, H. Sasamoto* // Rev. mét. (France). — 2002. — 99. — №1. — P. 31-39, V-VI.

West N.G. Recycling ferruginous wastes: practice and trends // Iron and Steel International. — 1976. — 49. — № 3. — P. 173-185.

While W.F. Water Classification via Centrifuge // Chemical Engineering Progress. — 1971. — № 9.

World's first plasma for recovering waste materials // Wastes Management. — 1985. — 75. — № 7. — P. 395,396.

Zinc recovery from zinc-bearing dust by use of sensible heat of hot metal / *N.Sakamoto, K.Takamoto, N.Jamamoto, et al.* // ISIJ Int. — 1995. — 35. — № 11. — P. 1323-1330.

Глава четвертая

А.С. 1772558 СССР. Шахтная печь для термообработки безобжиговых окатышей / *А.В.Печерский, В.Е.Лотош, Ю.А.Галкин* и др. // Б.И. — 1992. — № 40.

А.С. 615145 СССР. Связующее для производства безобжиговых окатышей / *В.Е.Лотош, В.В.Иванов, О.А.Лабуневич* и др. // Б.И. — 1978. — № 26.

Баранов А.Н., Тимофеева С.С. Пирометаллургический способ извлечения металлов из отходов гальванического производства // Изв. вуз. Цв. мет.-гия. — 1995. — № 1. — С. 27-29.

Безотходная термическая переработка водомаслокалинсодержащих отходов / *В.П.Ульянов, Н.И.Жилина, В.Ф.Ковтун, В.Ф.Болотова* // Сталь. — 1989. — № 12. — С. 88-92.

Бобошко В.С., Студинский Ю.Я., Нотыч А.Г. Влияние технологии переплава замасленной стружки в электропечах на характеристики выбросов // Сталь. — 1991. — № 7. — С. 85-87.

Борисов В.М., Яценко-Жук А.Д., Матюх И.Я. Перспективы использования дисперсных отходов прокатного производства в черной металлургии // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1981. — № 21. — С. 45-60.

Вурдова Н.Г., Лебедев Д.Н. Перспективные направления решения проблемы утилизации осадков сточных вод гальванических производств // *Металлург.* — 2000. — № 9. — С. 24-25.

Грибанова А.П., Портнова Т.Г. Контроль подземных и поверхностных вод в районах полигонов твердых бытовых отходов Московского региона. // *Экол. вестн. Подмосковья.* — 1993. — № 4. — С. 27-29.

Данилов Е.В. Экономичный способ утилизации в ДСП металлургической и прокатной окалины по технологии Sifter // *Металлург.* — 2003. — №5. — С. 49-50.

Девитайкин А.Г., Попов А.Н., Смоляренко В.Д. Экологические преимущества электросталеплавильных мини-заводов // *Сталь.* — 2006. — №3. — С. 38-39.

Заявка 3544240 ФРГ от 14.12.1985. Оpubл. 19.06.1987.

Иванов А.Н. Эколого-гигиеническая оценка полигона для захоронения промышленных отходов предприятия цветной металлургии по переработке вторичного сырья. // *Гиг. и санитар.* 1993. — № 8. — С. 21-24.

Иоси Хиромити. Использование плавяного шлака в качестве материала для земляного полотна. // *Гэсуйдо кекайси.* — 1990. — 27. — № 315. — С. 25-29.

Источники образования солянокислых сточных вод и их обезвреживание // *Сталь.* — 1986. — № 10. — С. 106-107.

Кашин В.В. Способ переработки металломаслосодержащих отходов и устройство для его осуществления: Пат. 2167948 России от 31.08.2000 // *Б. И.* — 2001. — №15.

Колесанов Ф.Ф. Использование подготовленной замасленной окалины прокатных цехов в агломерационной шихте // *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация».* — 1974. — № 9. — С. 37-38.

Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / *С.С.Тимофеева, А.Н.Баранов, А.Э.Балаян, Л.Д.Зубарева* // *Хим. и техн. воды.* — 1991. — № 3.

Комплексная установка для термического обезвреживания маслоокалиносодержащих отходов прокатного производства / *А.Г.Злобин, В.П.Ульянов, Г.С.Умнов* и др. // *Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация».* — 1984. — № 23. — С.45-46.

Кузнецов В.К. Ввод в эксплуатацию опытно-промышленной линии брикетирования окалины // *Сталь.* — 2003. — №7. — С. 96-97.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства шламов прокатного производства // *Изв. вуз. Черн. мет-гия.* — 1998. — № 10. — С. 6-8.

Лотош В.Е. О понятиях «отходы» и «безотходные технологии» // *ЭСиП.* — 2001. — № 4. — С. 52-55.

Лотош В.Е., Аксенов А.И. Концептуализация проблемы утилизации промышленных отходов (на примере г. Екатеринбург) // *Экол. пром. пр-ва.* — 1997. — № 3-4. — С. 47-54; *Науч. и техн. асп. ООС.* — 1998. — № 3. — С. 55-73.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Безобжиговое окускование железосодержащих отходов металлургического предприятия на магнийсодержащих вяжущих // *Изв. вуз. Черн. мет-гия.* — 2002. — №12. — С. 11-16.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Совершенствование процесса ускоренного твердения безобжиговых окатышей // *Сталь*. — 1993. — № 12. — С.7-10.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Вяжущее для безобжигового окускования: Пат. 2113516 России от 27.07. 1994 // *БИ*. — 1998. — №17.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Совершенствование технологии утилизации окалиномаслосодержащих осадков сточных вод машиностроительных предприятий // *Сталь*. — 1996. — № 8. — С. 65-67.

Меркушев Ю.Н., Маклецов В.Г., Петров В.Г. Извлечение меди, никеля и цинка из отработанных растворов гальванического производства // *ЭКиП России*. — 2002. — Авг. — С. 21-22.

Новая технология брикетирования металлургических отходов / **В.А. Осипов, Л.В. Миронова, В.А. Гостенин и др.** // *Сталь*. — 2006. — №3. — С. 88-89.

Обезвоживание гальваношламов с выделением металлов / **С.В.Верболю, М.М.Запарий, В.В.Козлов, С.А.Смирнов** // *ЭКиП России*. — 2000. — Апр. — С. 28-29.

Орлов С.Л. Способ утилизации мелкой замасленной окалины: Пат. 2080397 РФ от 22.03.1995 // *Б. И.* — 1997. — № 15.

Орлов С.Л. Технология утилизации мелкой замасленной прокатной окалины // *Изв. вуз. Горн. ж.* — 1997. — № 11-12. — С. 239-241.

Особенности вещественного состава вторичной окалины / **А.М.Иманов, Ф.М.Оруджев, А.М.Мурадов** и др. // *Цемент*. — 1989. — № 6. — С. 21-22.

Переработка прокатных шламов металлургических производств // *Металлург*. — 1994. — № 11. — С. 18.

Плавник Г.М. Нахождение распределения микропор активных углей по размерам из изотерм адсорбции // *ДАН СССР*. — 1984. — Т. 277. — № 3. — С. 643-647.

Производственный рециклинг железосодержащих шламов путем их окускования и проплавки в доменной печи (опыт ОАО НЛМК) / **И.Ф. Курунов, В.М. Кукарцев, И.С. Яриков** и др. — 2003. — №10. — С. 15-19.

Производство по переработке плавлением шлама водоочистных сооружений / **Т.Касаи, Т.Такеуши, М.Мацуда** и др. // *Kobe steel Eng. Repts.* — 1993. — 43. — № 2. — С. 67-70.

Разработка комплексной схемы утилизации железосодержащих отходов / **Л.А.Смирнов, В.А.Кобелев, В.Н.Потанин, Я.Ш.Школьник** // *Сталь*. — 2001. — С. 89-90.

Рациональная утилизация вооружения — новая задача для металлургии / **В.Е. Тихомиров, С.В. Федоров, А.А. Бродов, Г.А. Филиппов** // *Сталь*. — 2005. — №12. — С. 79-81.

Рециркуляция маслосодержащей окалины и пыли инъекцией в электродуговую печь // *Нов. черн. мет-гии за руб.* — 2001. — № 1. — С. 45-46.

Санитарно-гигиеническая оценка асфальтобетона, изготовленного с добавками гальванических шламов / **Н.Ф.Копейкин, Г.Н.Белова, Н.Н.Виноградов** и др. // *Гиг. и санит.* — 1993. — № 11. — С. 52-53.

Сироткин С.Н., Кузнецов В.К., Александров В.Н. Рациональный способ переработки и утилизации железосодержащих отходов металлургического производства // *Сталь*. — 2004. — №4. — С. 99-101.

Скурчинская Ж.В., Кривенко П.В., Лавриненко Л.В. Утилизация гальванических шламов при производстве шлакоцементных вяжущих // *Цемент*. — 1993. — № 3. — С. 37-39.

Способ подготовки замасленной окалины / **А.С. Дегай, М.В. Зуев, А.Л. Засухин** и др. Пат. 2279491 от 08.07.2004 России // *Б. И.* — 2006. — №9.

Способ утилизации мелкой замасленной окалины / **И.Ф. Курунов, Е.А. Самсиков, А.С. Коротаев и др.**: Пат. 2241761 России от 25.11.2003 // *Б. И.* — 2004. — №35.

Стряпков А.В., Пономарева А.Г., Ибраев И.К. Основные направления переработки и утилизации шламов прокатных цехов // *Сталь*. — 1999. — № 2. — С. 85-88.

Технология переработки металлосодержащих отходов в неорганические пигменты методом термосинтеза / **Ю.М.Милехин, Н.А.Кривошеев, В.Н.Тимошкин** и др. // *Конверсия*. — 1997. — № 8. — С. 51-53.

Технология утилизации осадков сточных вод машиностроительных предприятий / **Ю.А.Галкин, В.Е.Лотош, В.И.Аксенов** и др. // *Хим. и техн. воды*, 1990. — № 6. — С. 563-567.

Ульянов В.П., Булавин В.И. Утилизация шламов гальванического производства // *Сталь*. — 2002. — №6. — С. 86-89.

Установка для утилизации окислительных осадков сточных вод трубопрокатных цехов / **Ю.А.Галкин, В.И.Аксенов, А.А.Чесноков, В.Е.Лотош** // *Сталь*. — 1985. — № 10. — С. 91-93.

Утилизация шламов гальванических производств / **Л.Н.Губанов, В.А.Войтович, Е.В.Масанкин** и др. // *ВСТ*. — 1993. — № 8. — С. 20-24.

Фоменко А.И., Шарончикова И.В. Утилизация железосодержащих отходов производства холоднокатанного листа // *Изв. вуз. Черн. мет.-гия*. — 2000. — № 11. — С. 9-12.

Ципин Е.Ф. О переработке электронного лома и отходов // *Изв. вуз. Горн. ж.* — 1997. — №11-12. — С. 233-239.

Шеметов В.Ю. Отходы гальванического производства: метод обезвреживания // *ЭКиП России*. — 1999. — Авг. — С. 6-10.

Berner U., Shahl W. Geowissenschaft und Klima // *Zement-Kalk-Gips int.* — 1999. — 52. — № 1. — С. 28-32.

Fröhlich D. Extarction wird Schlamm rur Goldgrube // *Ind. — Anz.* — 1999. — 121. — № 16. — S. 42-43.

Lawine an Elektronik schrott erfordert praktikable Lösungen // *Galvanotechnik*. — 2002. — №7. — S. 1755-1760.

Lukatsh S. [Способ подготовки мелкодисперсных отходов, загрязненных смазочными материалами или маслами] / Заявка 3544240 ФРГ от 14.12.1985. Оpubл. 19.06.1987.

Nagoya pellet success. // *Met. Bull.* — 1979. — № 6355. — P. 36.

Verwertung von Abfallbeizen aus der Feuerverzinkung // Galvanotechnik. — 1999. — 90. — № 2. — S. 548-549.

Wasay S.A., Das H.A. Immobilization of chromium and mercury from industrial wastes // J. Environ. Sci and Health, 1993. — 28. — № 2. — P. 285-297.

Wertstoffe aus Sondermüll gewinnen // Chem.-Ing.-Techn. — 1996. — 68. — № 4. — S. 329.

Глава пятая

Адно В. Металлургия: старые проблемы на пороге нового века // МЭиМО. — 2000. — № 8. — С. 67-64.

Бессер А.Д., Сорокина В.С., Погосян А.А. Рециклинг — реальный путь обеспечения свинцом российской промышленности // ЭКип России. — 2006. — Апр. — С. 12-15.

Бессонов В.В., Янин В.П. Экологические аспекты производства и использования ртутьсодержащих приборов и устройств // ЭСип. — 2006. — №4. — С. 3-13.

Борзых М.Н. Переработка ртутьсодержащих отходов // ЭКип России. — 2004. — №1. — С. 14-15.

Вакуумные термомеркуризационные установки / **В.А.Альперт, В.М.Залетин, Д.К.Донских, А.Н.Членов** // ЭКип России. — 2001. — Сент. — С. 26-29.

Вильданов С.К., Валавин В.С., Роменец В.А. Перспективы применения технологии Ромелт для переработки красных шламов // Сталь. — 1998. — № 7. — С. 73-77.

Волянкина Е.П., Столяр А.А., Поляков В.Н. Использование отработанной углеродсодержащей футеровки электролизеров в доменной шихте // Сталь. — 2002. — № 2. — С. 17.

Дефосфотация активных масс лома свинцовых аккумуляторов / **А.Г. Морачевский, Э.И.Вайегант, А.И.Русин, М.Н.Хабачев** // ЖПХ. — 2001. — № 7. — С. 1075-1077.

Захаров С.Е. Наш опыт в области утилизации отходов производства // Цв. металлы. — 2002. — №11. — С. 46.

Зыричев Н.А. Плазменно-азотно-кислотная переработка минерального сырья и промышленных отходов // ЭКип России. — 1999. — Дек. — С. 21-24.

Истомин С.П. Проблема использования фторсодержащих отходов криолитовых и алюминиевых заводов // Цв. металлы. — 2002. — №11. — С. 82-86.

Картузов В.М., Шеманаев С.А. Утилизация ртутьсодержащих отходов // ЭКип России. — 2000. — Апр. — С. 27-37.

Касиков А.Г. Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства // Инж экол. — 2002. — №4. — С. 52-56.

Киселев В.П., Иванченко А.В., Тюменова Г.Т. Об использовании демонтированной угольной футеровки электролизеров в дорожном строительстве // Изв. вуз. Стр.-во. — 2002. — № 3. — С. 90-91.

Косорукова Н.В. Проблемы и способы демеркуризации городских помещений // Научн. и техн. асп. ООС. – 2006. – №1. – С. 2-23.

Ларионов В.Г., Скрытникова М.Н., Куркин П.Ю. Утилизация свинцовых аккумуляторов в США // ЭКип России. – 2000. – Март. – С. 46-47.

Морачевский А.Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов // ЖПХ. – 2003. – №9. – С. 1467-1476.

Морачевский А.Г. Новые направления в технологии переработки лома свинцовых аккумуляторов // ЖПХ. – 1997. – № 1. – С. 3-15.

Морачевский А.Г. Физико-химические и технологические исследования процесса десульфатации свинецсодержащих материалов // ЖПХ. – 1998. – № 6. – С. 881-890.

Морачевский А.Г., Вайнегант Э.И., Кореляков А.В. Экологические проблемы сбора и переработки вторичного свинецсодержащего сырья // ЖПХ. – 2000. – № 7. – С. 1125-1130.

[Обработка токсичных осадков] // Process. Eng. (Austral). – 1993. – 21. – № 5. – P. 14.

Окунев А.И., Лотош В. Е. Испытания способа грануляции сульфидных шихт с известняком и серной кислотой // Цв. металлы. – 1966. – № 5. – С.53-57.

Окунев А.И., Лотош В.Е., Гагарин Э.С. Грануляция шихт с одновременной сушкой // Цв. мет.-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». – 1966. – 21. – С. 32-33.

Талмуд И.А. Комплексная переработка нефелиновых концентратов, получаемых при производстве апатитовых концентратов // Хим. пром.-сть. – 1998. – № 9. – С. 32-34.

Технико-экономическое сравнение промышленных способов переработки аккумуляторов / **В.А.Кошелев, Л.И.Дитятковский, Н.Т.Рыбачук, А.В.Родин** // Цв. мет. – 2000. – № 4. – С. 69-72.

Тимошин В.Н., Макаренко Г.В. Установка «Экотром-2» – эффективное решение проблем утилизации ртутных ламп // ЭСип. – 2006. – №3. – С. 16-19.

Янин Е.П. Производство, потребление и рециклинг ртути в России // Научн. и техн. асп. ООС. – 2006. – №1. – С. 45-70.

Асина С.М. Copper losses and slag treatment in Chilean smelters // Met i odlew. – 2000. – 26. – № 1. – P. 9-19.

Behrendt H.-P., Maczek K., Herden H. Einsatz der ZWS – Technik Zur Reinigung von Abgasen der Verbrennungsanlage Muldenhütten // Entsorg. Prax. – 1999. – 17. – № 3. – S. 42-46

Jand Janlong, Jin Zhemин, Jang Ming. [Изучение фазового состава красного шлама алюминиевого завода Pinggio] // J. Cent. S. Univ. Technol. – 1996. – 27. – № 5. – P. 569-572.

Kiehne H.A. Stoffrückgewinnung aus verbrauchten Akkumulatoren // DE: Electromeister+dtsh Electrohandwerk. – 1996. – 71. – № 1-2. – S. 58-70.

More aluminium ohink Cans recycled // Rev. met. (Fr). – 1997. – 94. – № 9. – P. 1132.

Rousseau M. Rückführung von zinkhaltigen Stoben und entwässerten Schlämmen aus Kupolofenanlagen // *Erzmetall.* – 1995. – 48. – 12. – S. 836-842.

Slag cleaning: the Chilean copper smelter experience / *S. Demetrio, J. Ahumada, M.A. Duran*, etc. // *J. Miner., Metals and Mater. Soc.* – 2000. – 52. – № 8. – P. 20-25.

Use of Guinean red sludge, a residue of Bayer's process for alumina production in water treatment: 1. Composition and possible application for water clarification // *Докл. Българ. АН.* – 1995. – 48. – № 9-10. – P. 75-78.

Van Rig P.W., Campenon B., Мооуј I.N. Dezincing of cran undergoes trials at pilot plant in France // *Steel Times.* – 1996. – 224. – № 10. – P. 356-357.

Wertstoffe aus Sondermüll gewinnen // *Chem.-Ing.-Techn.* – 1996. – 68. – № 4. – S. 329.

Глава шестая

Аканова Н.И. Агроэкологическая оценка известьсодержащих отходов промышленности // *Агрехим. Вестн.* – 2000. – № 2. – С. 20-22.

Глейкин В.Н. Природоохранные мероприятия на комбинате // *Металлург.* – 2000. – № 2. – С. 18-19.

Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы // *Цемент.* – 1985. – № 3. – С. 11-12.

Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Кан П.Х. Физико-механические свойства шлакощелочных бетонов на основе мелкозернистых барханских песков // *Изв. вуз. Стр-во и archit.* – 1981. – № 8. – С. 67-70.

Голов Г.В., Ситников С.М., Калимулина Е.Г. Технология извлечения металла из отвальных шлаков // *Сталь.* – 2000. – № 10. – С. 83.

Гончаров Ю.И. Строительные материалы, изделия и технологии их производства // *Изв. вуз. Стр-во.* – 1999. – № 2-3. – С. 36-44.

Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Зимин А.И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // *Сталь.* – 2000. – № 11. – С. 99-102.

Зайнуллин Л.А., Сухобаевский Ю.Я., Давыдов А.А. Использование установки припечной грануляции шлаков в цветной металлургии // *Сталь.* – 2000. – № 3. – С. 18-20.

Извлечение металла при переработке отвальных шлаков / *А.Я. Кузиков, Г.В. Голов, С.М. Ситников* и др. // *Металлург.* – 2000. – № 5. – С. 44.

Использование отвального мартековского шлака в качестве сырья для производства стали на ООО «Сталь КМК» / *А.И. Копытов, Н.С. Анашкин, М.А. Усов и др.* // *Изв. вуз. Черн. мет.-гия.* – 2004. – №10. – С. 64-66.

Использование продуктов переработки шлаковых отвалов при производстве ванадиевого чугуна / *А.Е. Демидов, Г.Г. Гаврилюк, Р.Р. Сыртланов* и др. // *Металлург.* – 2000. – № 8. – С. 34-35.

Кривенко П.В., Ростовская Г.С., Петропавловский О.Н. Шлакощелочные вяжущие на основе ваграночных шлаков // Строит. мат-алы и констр. — 1992. — № 3-4. — С. 16-17.

Крылов В.Ф. Получение плавящего цемента по методу Серова // Цемент. — 1960. — № 2.

Новый железосодержащий продукт для сырьевой смеси цементного производства / **В.А.Пьячев, Л.Ю.Лыцова, Т.П.Черданцева** и др. // Цемент. — 1996. — № 3. — С. 31-32.

Переработка металлургических шлаков на ММК / **Т.Ф. Ким, Н.В. Сукинова, Т.А. Курган, Н.С. Игнатьева** // Сталь. — 2004. — №12. — С. 114-116.

Петрова Т.М., Кожухов П.Г. Влияние особенностей сталеплавильных шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих // Цемент. — 1991. — № 9-10. — С. 6-12.

Петропавловский О.Н. Структурообразование и синтез прочности шлакощелочных вяжущих на основе шлаков сталеплавильного производства // Цемент. — 1990. — № 11. — С. 5-7.

Производство известково-шлакового цемента на основе отходов металлургического предприятия / **В.М.Довгополов, М.Н.Курбацкий, Л.А.Тарабарина** и др. // Строит. мат-алы. — 1992. — № 1. — С. 3-4.

Тарабарина Л.А., Курган Т.А., Игнатьева Н.С. Переработка сталеплавильных шлаков в ООО «ММК» // Металлург. — 2000. — № 9. — С. 26-27.

Технология получения шлакощелочного вяжущего путем мокрого помола / **П.В.Кривенко, В.И.Гоц, П.В.Ильин** и др. // Цемент. — 1993. — № 4. — С. 31-33.

Anton N. Thermische Burdemittel // Baustoffindustrie. — 1964. — № 5. — P. 151.

George C.M., Sorrentino F.P. Manufacturing of slag cement and Steel with Camelux method // Cement Wapno Gips. — 1983. — № 4. — P. 113-120.

Macauley D. Slag treatment — time for an improvement // Steel Times Int. Iron and Cokemak. Suppl. — 1996. — Sept. — P. 515-516.

Piret J., Dralants A. Valorisation de la scorie LD par reduction l'etat liquide // Cim, betons, plâtres, chaux. — 1984. — № 3. — P. 134-138.

Глава седьмая

Абрамович С.М., Черепанов К.А., Масловская З.А. Применение для раскисления стали дисперсных отходов производства высококремнистого алюминия // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1997. — № 2. — С. 70-73.

Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф. Высокоэффективные бесцементные вяжущие из золошлаковых отходов ТЭС и бетоны на их основе // Строит. мат-алы. — 1991. — № 6. — С. 17-18.

Боровская И.В. Отработанные формовочные пески — минеральная добавка в цемент // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1984. — № 3. — С. 350-353.

Дворкин Л.И., Мироненко А.В., Орловский В.М. Золощелочные вяжущие // Цемент. — 1991. — № 3-4. — С. 57-60.

Дрейер Е.И. Отход производства ферросилиция — интенсификатор процесса структурообразования ячеистого бетона // Строит. мат.-алы, изд. и сан. техн. — 1988. — № 11. — С. 25-27.

Козлова В.К. Основные направления использования зол и золошлаковых смесей ТЭЦ Сибири в производстве строительных материалов и в строительстве // Изв.вуз. Стр-во и архит. — 1990. — № 10. — С. 60-63.

Комплексная переработка зол от сжигания подмосковных углей с выделением ценных компонентов / **В.Н.Охотин, В.И.Медведев, Ю.А.Лайнер** и др. // Энерг. стр-во. — 1994. — № 7. — С. 67-69.

Комплексная переработка каменноугольных зол на глинозем и портландцемент / **В.Е.Каушанский, Ю.В.Уманский, В.П.Шелудько** и др. — Цемент. — 1992. — № 4. — С. 44-45.

Кривенко П.В., Рябова А.Г., Арбузова А.А., Месеча А.А. Вяжущее на основе отходов производства // Строит. мат.-алы. и констр.. — 1994. — № 2. — С. 9.

«Кузнецкие ферросплавы» расширяют поставки микрокремнезема на международные рынки // Металлург. — 2002. — №12. — С. 23.

Ливенец В.И., Динельт В.М., Черепанов К.А. Физико-механические свойства кремнеземистой пыли, образующейся при производстве ферросилиция // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1989. — № 8. — С. 152-153.

Макаров Л.Б., Старенькая О.В. Ячеистый бетон с использованием отходов литейного производства // Строит. мат.-алы и констр. — 1993. — № 2. — С. 26-27.

Мнушкин И.И. Разработка и внедрение технологии переработки зол тепловых электростанций // Горн. инф.-анал. бюл. Моск. гос. горн. ун-та. — 1999. — № 6. — С. 70-72.

Новые комплексные добавки в цемент из отходов металлургического производства / **О.П.Мчедлов-Петросян, И.В.Боровская, М.В.Бабич, В.А.Берштейн** // Цемент. — 1983. — № 6. — С. 6-7.

Новый минеральный наполнитель на основе золоуловленных отходов от сжигания твердого топлива на ТЭЦ для полимерных материалов / **О.Н.Шевурдяев, А.Е.Корнеев, А.П.Бобров** и др. // Изв. АПЭ. — 2002. — № 1. — С. 79-80.

Оборудование брикетирования отходов в производстве ферросплавов / **В.И.Гернер, В.В.Обрезков, И.М.Магидсон** и др. // Сталь. — 2000. — № 3. — С. 36-39.

Освоение технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием брикетирования мелочи хромитовой руды // **В.И.Гриненко, П.С.Петлюра, Т.Д.Такенов** и др. — Сталь. — 2001. — № 12. — С. 28-30.

Радя В.С. Сухая регенерация отработанных жидкостекольных смесей // Сталь. — 2000. — № 12. — С. 85-86.

Рогожина Р.Я. Оценка возможности применения отходов литейного производства в качестве заполнителей для бетона // Энерг. стр-во. — 1992. — № 4. — С. 62.

Рыбьев И.А. Современное строительное материаловедение в решении экологических проблем // Изв. вуз. Стр.-во. — 1992. — № 9-10. — С. 121-125.

Способ изготовления брикетов из порошкообразных отходов ферросилиция / **Е.П. Роот, В.И. Гернер, А.П. Никифоров** и др. Пат. 2270262 от 28.07.2004 России // Б. И. — 2006. — №5.

Стороженко Г.И., Черепанов К.А. Определение основных характеристик пылевидных отходов производства ферросплавов // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1989. — № 2. — С. 152-155.

Утилизация отходов производства в ОАО «Запорожский завод ферросплавов» / **В.Д. Белан, Ю.А. Голов, А.Л. Фишман, И.П. Кураева** // Сталь. — 2003. — №9. — С. 60-61.

Шевурдяев О.Н., Волкова Н.В., Афанасьев А.С. Использование твердых отходов на теплоэлектростанциях // Изв. АПЭ. — 2000. — № 4. — С. 80-84.

Шевурдяев О.Н., Волкова Н.В., Афанасьев С.Р. Решение экологической проблемы утилизации золоуловленных отходов от сжигания твердого топлива на теплоэлектростанциях РФ // МГОУ — XXI — Новые техн. — 2001. — №4. — С. 39-41.

Bursens P., Thigs M., Van Gils A. Calciumchloride als hulpstof bij vliegas — Kalkmengsels // Ann. prav. publics Belg. — 1989. — № 3. — С. 193-205 (фламанд.).

Concrete. Micro-silic adds to the mix // Civ. Eng. — 1983. — Aug. — P. 43.

Nowakowski N., Szybalska U. [Влияние добавки золы-уноса на гидравлические свойства гипсовых вяжущих] // Pr. nauk Inst. bud. Procl. Ser. Konf. — 1991. — № 20. — С. 123-128.

Scandola J.-S. Les micro-ondes valorisent les boues de carrieres // Usine nouv. — 2003. — №2875. — P. 44.

Глава восьмая

Агеев В.Е., Гальперина Т.Я. Физические свойства лежалого цемента // Цемент. — 1987. — № 1. — С. 14-16.

Белозерова Н.Г. К вопросу использования низкосортных асбестов и отходов асбестовой промышленности // Изв. вуз. Стр.-во. — 1995. — № 1. — С. 56-58.

Березовой В.Ф., Завадский И.А. Способ изготовления облицовочной плитки: А.С. 549440 СССР от 4.11.1975 // Б.И. — 1977. — № 9.

Березовский В.И. Фазовые превращения при обжиге фосфогипса и прочность фосфоангидритового цемента // ЖПХ. — 1965. — № 8. — С. 1687.

Бетонная смесь / **А.И.Бирюков, Ю.Л.Воробьев, В.П.Жильцов** и др.: А.С. 398520 СССР от 14.06.1971 // Б.И. — 1973. — № 38.

Болдырев В.В. Механохимия неорганических веществ // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. — 1978. — Т 14. — № 6. — С. 3-11.

Вайсберг Л.А., Волянский Б.М., Устинов И.Д. Технология утилизации бетонов // Строит. м.-алы. — 2003. — №8. — С. 11-13.

Ватолин Н.А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии // Хим. в инт. устойч. развит. — 1993. — № 3. — С. 337-341.

Вяжущее / **Б.А.Асмагулаев, М.А.Суханов, Л.А.Феднер** и др.: А.С. 1794910 СССР от 29.03.1991 // Б.И. — 1993. — № 6.

Вяжущее / **В.В.Бобков, П.Г.Кохомов, Н.Х.Каримов** и др.: Пат. 2076069 России от 23.07.1993 // Б.И. — 1997. — № 9.

Вяжущее / **В.П.Любацкий, Н.Ф.Сасько, А.А.Борисенко, В.К.Выроженский**: А.С. 1815255 СССР от 29.12.1990 // Б.И. — 1993. — № 18.

Вяжущее / **Л.И.Коваленко, О.А.Плетнев, В.П.Сачко** и др.: А.С. 1066957 СССР от 14.02.1982 // Б.И. — 1984. — № 2.

Вяжущее / **М.П.Тарасовченко, А.С.Пополов, Г.М.Тарнаруцкий** и др.: А.С. 607810 СССР от 20.10.1976 // Б.И. — 1978. — № 19.

Гордашевский П.Ф. Об использовании фосфогипса // Хим. пром-сть. — 1966. — № 10. — С. 1751.

Гордашевский П.Ф., Иваницкий В.В. Высокопрочный гипс из фосфогипса для строительных целей // Строит. мат-алы. — 1971. — № 8. — С.21.

Депонирование как метод складирования отходов строительных материалов / **О.В.Юркъян, В.Н.Азаров, Б.Т.Донченко** и др. // Строит. мат-алы. — 2000. — № 7. — С. 29-30.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Вяжущее для безобжигового окускования: Пат. 2113516 России от 27.07.1994 // Б.И. — 1998. — № 17.

Мелконян Р.Г. Ресурсосбережение и ресурсосберегающие технологии // Хим. пром-сть. — 1994. — № 6. — С. 59-62.

Механохимическая активация фосфогипса для получения строительных изделий / **А.П.Меркин, А.С.Багдасаров, Е.А.Зудяев, О.В.Устименко** // Хим. пром-сть. — 1995. — № 10. — С. 41-43.

Мещеряков Ю.Г., Иванов О.И., Опекунов С.А. Технология производства вяжущего из фосфогипса // Строит. мат-алы. — 1992. — № 4. — С. 9-10.

ОАО «Сода» — настоящее и будущее // Цемент и его прим. — 2002. — № 1. — С. 22-23.

Ориентировочное определение класса опасности промышленных твердых отходов расчетным методом / **Г.И.Сидоренко, В.М.Перельгин, Н.И.Тонкопий, В.М.Павлов** // Гиг. и санит. — 1983. — № 12. — С. 5-7.

Плазменные технологии в стройиндустрии и экологии / **Г.Г.Волокитин, В.Э.Борзых, Н.К.Скрипникова, В.В.Коледин** // Изв. вуз. Стр-во. — 1995. — № 7-8. — С. 64-71.

Протопопов А.Н. Строительные материалы как продукт переработки отходов строительного производства // Строит. м-алы. — 2003. — №4. — С. 29-30.

Райкович М.Б., Карлинович-Раич К., Чирич И. Исследование свойств фосфогипса в сопоставлении с природным гипсом // ЖПХ. — 1994. — № 3. — С. 508-510.

Сажнев Н.П., Шелег Н.К., Сажнев Н.М. Производство, свойства и применение ячеистого бетона автоклавного твердения // Строит. м-алы. — 2004. — №3. — С. 2-6.

Связующее для производства безобжиговых окатышей / **В.Е.Лотош, В.В.Иванов, О.А.Лабуневич** и др.: А.С. 615145 СССР от 11.02.1976 // Б.И. – 1978. – № 26.

Симонян Л.М. Вопросы экологии в электросталеплавильном производстве // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. – 1994. – № 10. – С. 19-21.

Стеклобой как сырье для получения теплоизоляционного материала / **А.А. Кетов, Г.Б. Кетова, А.И. Пузанов и др.** // ЭЖиП России. – 2002. – Авг. – С. 17-20.

Сулейменов С.Т., Куатбаев К.К., Мусаев Т.С. Бесцементные вяжущие материалы из гранулированного элетротермофосфорного шлака // КИМС. – 1985. – № 3. – С. 81-85.

[Устранение асбестовых отходов] // Schweiz Maschinenmark. – 1992. – 92. – № 43. – S. 92.

Утилизация строительных отходов // Бюл. строит. техн. – 1994. – № 10. – С. 9-10.

Фосфогипс – эффективный минерализатор для обжига цемента / **В.Д.Аниксев** и др. // Цемент. – 1964. – № 3. – С. 3.

Шакирянский А.М., Прокопенко Н.А., Карнаухов В.Н. Вяжущее: А.С. 1815256 России от 26.12.1990 // Б.И. – 1993. – № 18.

Шатов А.А., Дрямина М.А., Бадертдинов Р.М. Некоторые пути решения экологических проблем производства соды // Научн. и техн. асп. ООС. – 2003. – №4. – С. 13-57.

Штейнберг В.Е. Шламонакопитель Стерлитамакского содового завода // ВСТ. – 2003. – №3. – С. 38-39.

Betonrecycling in Finland – ein system mit neuen Aspekten // Kies+Sand Perspekt. – 2001. – № 3. – S. 40-42.

Blanken H., Wüsteneck A. Immobilisierung von Schadstoffen aus Abproduktender Rauchgasentschwefelung durch Bildung von Mettalsilikaten // Application 10337945 (Germany). Priority 19.08.2003. Published 07.04.2005.

Bricker R.H., Vixby S. Reuse stone and arboreal wastes // Recycl. Today. – 1994. – 32. – № 10. – P. 90,etc.

Brosig A., Rianco P. FGD calcinations analysis //Gypsum, lime and building: Proc. – 1998. – April. – P. 25-26.

Chupungco E.J. Philippine gypsum an alternative supply source // Int. Cem. Rev. – 1999. – April. – P. 43-45.

Engert H.-J., Koslowski Th. Das neue Gipsbindemittel Alpha 200. Herstellungstechnologie und producte // Zement-kalk-Gips int. –1998. – 51. – №4. – S. 229-237.

Entzmann K. [Способ регенерации и реактивации цемента, потерявшего активность]: Pat. 4632 (Austria). Priority 26.06.1978. Published 11.05.1981.

Fierens P. Verhaegen J.P. Energy storage and tricalcium silicate reactivity // Cem. and Concr. Res. – 1975. – 5. – № 1. – P. 89.

Gypsum eliminates odors from swine operation // Today. – 1994. – 34. – № 1. – P. 20.

Isozaki H. [Применение гипса, получаемого в результате десульфуризации отходящих газов] // Gyps and Lime. – 1993. – № 247. – P. 457-459.

Lejsek Lubomir. [Изучение возможности промышленного применения в ЧССР отходов, состоящих из сульфата кальция] // Toning-Ztd. – 1967. – 91. – № 1. – S. 12.

Mallon T. REA-Gips Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffes. Teil 1 // Zement-Kalk-Gips Int. – 1998. – 51. – № 4. – S. 220-228.

Neue Rohstoffversorgung am größten deutschen Gipsstandort // Zement-Kalk-Gips int. – 2000. – 53. – № 4. – A35-A36.

Paul A.C., Haridasan P.P., Krishnamony S. Radiological environmental impact of phosphogypsum: An overview // BARC [Rept]. – 1996. – E/021. – P. 30.

Recycle of residuals of used sand for iron casting // Techno Jap., 1995. – 28. – № 7. – P. 112.

Stillwagon M. Synthetic selection // Int. Cem. Rev. – 2000. Sept. – P. 83-84.

Weinmann K., Mellmann G., Giese L. Vollständige Verwertung von Betonbrech-sand // Banst. Recycl. + Deponietechn. – 2003. – 19. – №17. – S. 27-30.

Глава девятая

Андреев В.Г., Толмачев Г.П. Термический крекинг отработанных масел // ЭЖиП России. – 2002. – Авг. – С. 4-9.

Бережной С.Б., Барко В.И. Экологически чистый метод утилизации нефтешламов // Безопасн. жизнед. (Москва). – 2003. – №9. – С. 48-50.

Бернадинер М.Н., Санфиоров Е.С. Высокотемпературная переработка и обезвреживание токсичных отходов, содержащих хлорорганические вещества // Хим. пром-сть. – 1996. – № 6. – С. 60-67.

Вербавичус Е.Б. Утилизация токсичных отходов различных отраслей промышленности на Палемонасском керамическом заводе // Пробл. ОС и ПР. – 1987. – № 5-6. – С. 73-80.

Дорошев И.А. Внутренний и глобальный рециклинг отходов производства – путь к малоотходным технологиям // Сталь. – 2002. – №7. – С. 85-87.

Занавескин Л.Н., Конорев О.А. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов. Курс на ресурсосбережение и экологическую безопасность // Хим. пр-сть. – 2002. – № 2. – С. 3-19.

Линченко С.Н. Медико-экологические и другие проблемы утилизации отравляющих и высокотоксичных химических веществ // Изв. АПЭ. – 2002. – №2. – С. 84-87.

Мазус М.М. Экономические проблемы нефтяной индустрии // Вестн. МГУ. Сер. 6. – 1999. – № 5. – С. 74-81.

Металлург-Инфо // Metallurg. – 2000. – №12. – С. 19.

Надеин А.Ф. Очистка воды и почвы от нефтезагрязнителей // ЭЖиП России. – 2001. – Ноябрь. – С. 24-26.

[Новое топливо для цементной промышленности] // Schweiz. Ind. Und Archit. – 1997. – № 10. – S. 33.

Обезвреживание и утилизация токсичных промышленных отходов в г. Москве / *В.А.Беляев, А.Н.Лавренов, Е.Н.Будрейко* и др. // Пробл. ОС и ПР. — 1987. — № 5-6. — С. 31-35.

Обезвреживание сточных фенолформальдегидных вод методом термопиролиза / *Н.А.Архипов, Л.В.Белуничев, В.В.Клочай* и др. // ВСТ. — 2000. — № 6. — С. 22-23.

Опасно ли топливо из отходов? // Цемент. — 1997. — № 3. — С. 5.

Переработка и использование маслосодержащих отходов металлургического производства // Инф. Руководителю. — 2002. — №8. — С. 31.

Пивоварова В.Ф. Переработка и использование маслосодержащих отходов металлургического производства // Сталь. — 2002. — № 2. — С. 90-91.

Пушкин И.А. Проблемы уничтожения (утилизации) химического оружия в Российской Федерации // ЭКип России. — 1998. — Дек. — С. 37-40.

Рецикл техногенных отходов в коксохимическом производстве / *Л.Б. Павлович, В.П. Долгополов, А.А. Попов, А.В. Калинина* // Сталь. — 2004. — №4. — С. 120-122.

Савельев А.Н. Методы утилизации хлорорганических отходов и их экономическая оценка // Хим. пром-сть. — 2006. — №2. — С. 73-82.

Система автоматизированного мониторинга и технологии обеспечения экологической безопасности в г. Туапсе / *С.В. Сочнев, С.А. Овчинников, Л.Н. Киселев, Г.С. Хулап* // ЭКип России. — 2003. — №4. — С. 26-30.

Снижение содержания хлорорганических соединений в питьевой воде / *Е.Г. Калашников, И.Ю. Арутюнова, Е.Н. Горина* и др. // ВСТ. — 2005. — №10. — ч. 1. — С. 11-17.

Соколов Л.И., Козлова А.Г. Регенерация нефтесодержащих отходов на машиностроительных предприятиях // ЭКип России. — 2002. — Февр. — С. 8-11.

Способ обезвреживания отходов, содержащих полиароматические углеводороды / *В.П. Хаустов, А.В. Дерновский, В.Н. Григорьев* и др. Пат. 2196832 России от 13.06.2001 г. // Б.И. — 2003. — №2.

Способ утилизации отработанных моторных масел / *В.С. Лусин, В.И. Скороходов, Ю.С. Карбасов* и др. Пат. 2240352 России от 25.11.2003.

[Способ утилизации замасленных осадков сточных вод] / *J. Pachowski, W.Tokay, P.Wilensky*, etc. Pat. 160134 (Poland). Priority 30.05.1989. Published 31.03.1993.

Способ утилизации фенольных вод / *А.В.Белуничев, А.К.Гуров, В.В.Клочай* и др. Пат. 1688587 России от 24.07.1989 // Б.И. — 1997. — № 2.

Старовойт А.Г., Подгурский И.И., Торяник Э.И. Утилизация отходов коксохимического производства. 1.Отходы цехов улавливания и сероочистки // Кокс и хим. — 2000. — № 6. — С. 35-43.

Тимофеев С.С. Современные методы очистки сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности // Хим. и технол. воды. — 1993. — 15. — № 7-8. — С. 571-577.

Утилизация водомаслокалиносодержащих шламов / *П.А.Смирнов, А.А.Буяров, Н.А.Архипов, Н.Д.Егоров* // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». – 1985. – № 21. – С. 62-64.

Утилизация и обезвреживание сточных формальдегидных вод // *Н.А.Архипов, Л.В.Белуничев, А.К.Гуров* и др. // Металлург. – 1999. – № 6. – С. 17-18.

Характеристика осадка промышленно-ливневого стока Москвы / *В.В.Иванов, А.В.Кучоров, В.С.Юсфин* и др. // ВСТ. – 1997. – № 9. – С. 8-9.

Юзефович В.И. Организация сбора отработанных масел // Мир нефтепрод. – 2001. – №3. – С. 28-30.

Ягудин Н.Г., Люшин М.М. Вариант комплексного решения «шламовых» проблем на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии // Защита ОС в нефтегазовом комплексе. – 2005. – №3. – С. 77-82.

Evans J.O. Recycling for the future // Науч. и техн. аспекты ООС. – 1996. – № 8. – С. 35-79.

Gimpel V.R., Schneider M., Pöhler J. Altölverwertung in der Zementindustrie // Umschau. – 1999. – März. – S. 31-32.

Gohlke O., Busch M. Reduction of combustion by-products in WTE plants: O₂ enrichment of underfire air in the Martin Syncom process // Chemosphere. – 2001. – 42. – №5-7. – P. 545-550.

Petrov V.G., Lipanov A.M., Trubachyev A.V. The analysis of the technologies for destruction of lewisite. Safety problems // Хим. физ. и мезоскопия. – 2002. – 4. – №2. – С. 155-160.

Seifert W., Buttke B. Betriebserfahrungen bei der Rlärschlammvergasung // Chem.-Ing.-Techn. – 1996. – 68. – № 9. – S. 1070.

Sharp T.R. Method of solidifying oil field waste // Pat. 5430237 (USA). Priority 13.09.1994. Published 4.07.1995.

Solare Abwasserreinigunig // DLR-Nachr. – №99. – S. 36-41.

Weltweit einzigartige Technologie // Wassertechn. – 1998. – № 45. – S. 46.

Глава десятая

Альтернативное топливо (Швеция). Экономия топлива (Бразилия) // Цемент и его прим. – 1999. – № 1. – С. 4.

Андреева И.П., Карцева Е.В., Потапов И.И. Технологии переработки бумажных отходов // Научн. и техн. асп. ООС. – 2000. – № 3. – С. 109-119.

Аристархов Д.В. Адсорбенты из резиновых отходов для очистки жидких и газообразных выбросов ТЭК // Изв. АПЭ. – 1999. – № 4. – С. 85-87.

Баталин Б.С., Козлов И.А. Скоп как сорбционно-активное вещество // Изв. вуз. Стр.-во. – 2006. – №2. – С. 37-40.

Выгода от сжигания резины // Цемент. – 1993. – № 4. – С. 5.

Завадский В.Ф., Азаренкова И.В. Отходы деревообработки и теплоэнергетики в технологии строительных материалов // Изв. вуз. Стр.-во. — 1998. — № 10. — С. 46-49.

Звягина А.И., Виноградов О.А. Теплоизоляционные материалы из макулатуры и отходов деревообработки // Строит. мат.-алы. — 1999. — № 7-8. — С. 10-11.

Зубков В.М., Штейнберг Ю.М. Переработка изношенных шин // ЭКип России. — 2000. — Февр. — С. 29-32.

Иванов Г.В. Новый экологически чистый теплоизоляционный материал // Строит. мат.-алы. — 1995. — № 1. — С. 25.

Использование отработанных автомобильных покрышек // ЭКип России. — 2001. — Янв. — С. 40-44.

Курило В.И. Сырьевая смесь для изготовления строительных блоков. Пат. 2268863 России от 19.07.2004 // Б.И. — 2006. — №3.

Лукашик В.А., Жирнов А.Г., Жирнов Р.А. Теплоизоляционные и напольные покрытия на основе резинокордных отходов // Строит. мат.-алы. — 2000. — № 7. — С. 6-7. Металлург-ИНФО // Metallurg. — 2006. — №5. — С. 14-22.

Милицкова Е.А., Потапов И.И. Биоразлагаемые пластики // Научн. и техн. асп. ООС. — 2000. — № 4. — С. 66-106.

Милицкова Е.А., Потапов И.И. Ридиклинг пластмасс // Научн. и техн. асп. ООС. — 1997. — № 3. — С. 52-124.

Отходы бумажного производства — это не отбросы // Цемент. — 1993. — № 4. — С. 6.

[Первая в Европе установка сжигания отработанных шин с выработкой электроэнергии] // Eur. Power News. — 1999. — 18. — № 9. — P. 1-2.

Переработка изношенных автомобильных шин с металлокордом / **Н.Д.Рашевский, В.С.Кроник, В.А.Мороз, И.П.Неслов** // ЭКип России. — 2000. — Дек. — С. 17-20.

Переработка пластмассовых отходов в коксовых печах // Нов. черн. мет.-гии за руб. — 2003. — №2. — С. 31-32.

Пермяков Б.А. Опыт использования экологически чистой технологии переработки резиновых отходов // Изв. АПЭ. — 2000. — № 4. — С. 82-83.

Пилунов Г.А., Михитарова Э.А., Цейтлин Г.М. Переработка отходов полиэтиленфталата // Хим. пром.-сть. — 2001. — № 6. — С. 22-28.

Платонов В.С. И свалки ликвидируем, и газ получим // Цемент и его прим. — 2001. — № 5. — С. 12-15.

Руденский А.В., Морев А.И. Возможность утилизации и использования отходов металлокорда в дорожном строительстве // Автом. дор. — 1995. — № 5. — С. 13-16.

Сидельникова Л.И. Переработка полимерных отходов — рециклинг, биодеградация // Экол. пром. пр.-ва. — 1993. — № 2. — С. 27-31.

Судзуки И., Иштагаки С., Митани Н. Способ переработки отработанных автомобильных шин // Заявка 3191014 Японии от 19.12.1989. Опубл. 21.08.1991.

Технологии переработки макулатуры / *И.И.Потапов, И.П.Андреева, Е.В.Карцева, В.М.Овсянников* // Научн. и техн. асп. ООС. – 2000. – № 4. – С. 22-39.

Технологии утилизации деревянных шпал / *Н.Н. Жукова, В.И. Сапрыкин, В.В. Финченко, Т.А. Финченко* // Ж.д. тр.-рт. – 2003. – №3. – С. 132-133.

Федоров Ю.С. Отходы и автономная энергетика // ЭКип России. – 2004. – №1. – С. 44-45.

Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А., Германов Ю.Н. Комплексная утилизация отходов целлюлозно-бумажных предприятий // ЭКип России. – 2001. – Май. – С. 4-7.

A new ammonia source: plastic wastes // Chem. Eng. (USA). – 1998. – 105. – № 2. – P. 21.

A «no-hands» plastics-recycling plant... and recycling process for PET containers // Chem. Eng. (USA). – 1999. – 106. – № 7. – P. 19, 21.

Albrecht J., Kirst R., Vierrath H. Verfahrenstechnische Charakteristika der wirbelschichtverfahren zur Verbrennung und Vergasung von Holz und Wertungen rücktänden // Chem.-Ing.-Techn. – 1999. – 71. – № 9. – P. 1025-1026.

BEMER erhält Auftrag von Readymix Westzement und Nasi cement d.d // Zement-kalk Cips Int. – 2004. – 57. – №8. – S. 6, 8.

Bericht über die 2. HCB Beton-Tagung «Beton und Umlvelt», Zürich / Schweiz 1996 // Zement-Kalk-Gyps int. – 1997. – 50. – № 5. – A 39. – A 43.

Bertschinger P. Première chambre de precombustion industrielle pour pneus usagés a la cimenterie de Wildegg // Cem., betons, plutes, Chaux. – 2001. – №851. – P. 274-280.

Bremen starts production using waste plastic injection // Steel Times. – 1995. – № 11. – P. 410.

Cancer mortality and wood dust exposure among participants in the American Cancer Society Cancer Prevention Study-II (CPS-II) / *D.S. Stellman, P.A. Dermers, D. Colin, P. Boffetta* // Amer. J. Ind. Med. – 1998. – 34. – №3. – P. 229-237.

Ceschlossener Kreislauf // Secundas Rohst. – 1999. – 16. – №10. – P. 334.

Concepts home rises in Houston // Concr. Prod. – 1996. – 99. – № 2. – P. 17-18.

Dehn Franc. Ultrahochfester Beton: Technologie und Anwendung // Beton. – 2004. – 54. – №5. – S. 246-248.

Gimpel V.R., Schneider M., Pöhler J. Altölvertung in der Zementindustrie // Umschau. – 1999. – Marz. – S. 31-32.

Henartige Pelettierung // Sekundar Rohst. – 2002. – 19. – №9. – S.296.

Hot water from sludge // Paper. – 1993. – 218. – № 8. – P. 33.

Jang J., Weis W. Injection of waste plastics into the blast furnace of Stahlwerke Bremen // Rev. Met. (Fr.). – 1996. – 93. – № 10. – P. 1219-1226.

Kamiya T. Japan moves on plastic waste, through liquifaction // Chem Eng. – 104. – № 2. – P. 42.

Kunststoffe in hochofen // Kunststoff. – 1995. – 85. – № 3. – S. 362.

Musterknabe Deutschland // Galvanotechnik. – 2000. – 9.1. – № 10. – S. 2755.

Narula C.K., Kim B.R., Salmin I.T. Pyrolytic conversion of paints/sludge to useful materials // Pat. 5543367 (USA). Priority 28.07.1995. Published 06.08.1996.

Neumann E., Duerz M., Krefz W. [Сжигание топливных отходов в печи для обжига цементного клинкера] // World Cem. — 1990. — 21. — № 3. — P. 80-82.

Nütrliche Schädigung [Озоновая обработка старых шин] // Sekundar Rohst. — 1998. — 15. — № 4. — S. 164-165.

Ökologisch stahl erzeugen Gebrauchte Kunststoffe bewähren sich als Reduktionsmittel // Energie. — 1995. — 47. — № 11-12. — S. 55-57.

Plastic wastes will be the raw material for ammonia production // Chem. Eng. (USA). — 2002. — 109. — №13. — P. 13.

Powell J. Thermal plastic processing: is it recycling? // Resource Recycl. — 1993. — 12. — № 5. — P. 52-55.

Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor // Energy (Gr. Brit.). — 2001. — 26. — №4. — P. 385-399.

Recyclage de pneus SCMR boulevérse la donne // Environ. mag. — 1999. — № 1574. — P. 52.

Recycling von Verpackungen rationalisierbar // Galvanotechnik. — 2004. — 95. — №9. — S. 2298.

Rohstoffliche Verwertung von Altreifen durch Kombination von Granulierung und Pyrolyse // Kommunalwirt.-Schaft. — 2000. — № 5. — S. 252.

Rösler H., Wieser R. Verfahren zum Beseitigen Von abfall und/oder recyclingmaterial // Application 19650961 (Germany). Priority 7.12.1996. Published 10.06.1998.

Schmidhals H., Rose D. Untersuchungen zur thermischen Nutzung stückiger Sekundärbrennstoffe im Zementbrennprozess. T.2. Inbetriebnahme und betriebsergebnisse der ersten industriellen Anwendung // Zement-Kalk-Gyps int. — 2001. — 54. — № 4. — S. 180-188.

Tires // Resour. Recycl. — 1996. — 15. — № 1. — P. 61.

Werwertungswege für lackschlämme // Galvanotechnik. — 1995. — 86. — № 2. — S. 534-536.

Глава одиннадцатая

Анаэробные процессы переработки навоза и помета в экологии и ресурсосбережении / *А.Г.Пузанков, В.И.Бородин, Ю.А.Гревцов* и др. // Хим. в сел. хоз-ве. — 1993. — № 7. — С. 27-28.

Асонов А.М. Защита водных объектов от загрязнения жидкими отходами животноводческих и птицеводческих хозяйств на основе замкнутых водохозяйственных систем // Автореф. дис... докт. биол. наук. — Екатеринбург: 1998. — 37 с.

Демьяненко В., Рылько Д. Мировая аграрно-продовольственная система // МЭиМО. — 1998. — № 8. — С. 31-37.

Животная сырьевая мука в качестве вторичного топлива // Цемент и его прим. — 2001. — № 5. — С. 5.

Масаев И.В., Троицкая Е.В. Использование биоотходов сельского хозяйства в качестве топлива и рациональные технологии сжигания // Изв. АПЭ. — 2000. — № 4. — С. 84-86.

Матвеев М.В. Утилизация растительных отходов с получением дефицитных продуктов и энергии // Экон. природопольз. — 1999. — № 5. — С. 21-24.

Матвеев М.В. Экология, биотехнология, прибыль // Экон. ПП. — 2000. — № 7. — С. 2-96.

[Очистка сточных вод от свинофермы с приготовлением компоста] / **Deng Liangwei, Tan Xiaogin, Li Lian ets** // Trans Chin. Soc. Agr. Eng. — 2004. — 20. — №6. — P. 255-259 (Кит.).

Переработка твердых отходов зерновых сельскохозяйственных производств / **И.Г.Гафаров, Г.М.Мишулин, Л.А.Инусов, Е.А.Абдуллина** // Изв. АПЭ. — 1999. — № 3. — С. 98.

Рогожин И.Л., Белуков С.В. Получение биотоплива из растительных отходов // Достиж. науки и техн. АПК. — 2000. — № 4. — С. 32-34.

Тимофеев С.С. Современные методы очистки сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности // Хим. и технол. воды. — 1993. — 15. — № 7-8. — С. 571-577.

[Утилизация навоза] // Application 4201198 (Germany). Priority 17.01.1992.

Aerobe kompostiering // Baust. Recycl+Doponietech. — 1994. — 10. — № 7. — P. 16-18.

Apparatus and method for purification of agricultural animals waste / **A.J.Teran, J.R.Derrick, N.A.Samad**, etc // Pat. 6039874 (USA). Priority 6.09.1998. Published 21.03.2000.

Bohm H. Structure and technology of future power generation // Mpt Ins. — 1997. — 20. — № 5. — P. 42-45.

Brown A. [Способ удаления нефтяных пятен с использованием природного адсорбента многократного применения] // Pat. 5160629 (USA). Priority 10.06.1991. Published 3.11.1992.

Cherou-Lagrese A., Bourdel J., Magaldi P. Procédé de traitement de dejection animals // C. rendue Acad. agr. Fr. — 1999. — 85. — № 3. — P. 61-72.

Ferguson J. Pourquoi le dister et pas le biométane? // Combat nature. — 1994. — № 105. — P. 36-37.

Kampner R., Schurman C. Anaerob behandlung von Gülle und Co-Substraten mit dem Sohwarting / Unde-Verfahren // Kommunalwirtschaft. — 1999. — № 9. — S. 559-562.

Kompostiering nach dem Brikollare-Verfahren-Entsorg / **A.Oechtering, H.Linder, M.Wortmann, M.Affupper** // Prax. — 1997. — № 7-8. — S. 22-24.

Lücke F.-K. Kofermentation organischen Alfall in landwirtschaftlichen Biogasanlagen // Abfallwirt J. — 1998. — 10. — № 1, 2. — S. 15-18.

Pariel J.M. Dispositif pour le traitement par oxidation thermique de residus solides, liquids ou gazeaux produits par les abattoires et les unites d'equarrissage / Application 2785356 (France). Priorité 30.10.1999. Publication 5.05.2000.

Patorczyk-Pytnik B., Spiak Z., Gediga K. [Оценка возможности сельскохозяйственного применения осадков от очистки сточных вод птицеводческих хозяйств] // Folia Univ. agr. Stetin. – Agr. – 1999. – 77. – P. 311-316.

Skowronska M., Wiater J., Debicku R. [Исследование осадка очистных сооружений и навоза в сельском хозяйстве] // Folia Univ. agr. Stetin. – Agr. – 1999. – 77. – P. 337-342.

Sludge and manure yield power and fertilizer // Chem. Eng. (USA). – 2000. – 107. – № 3. – P. 23.

Use of ground offal at Lafarge cement plants in Germany // Zement-Kalk-Gips int. – 2001. – 54. – №1. – S. A12.

Глава двенадцатая

Аграник Р.Я., Гюнтер Л.И. Проблема обработки осадков городских сточных вод // ВСТ. – 1993. – № 9. – С. 7-10.

Бернадинер М.Н., Жижин В.В., Иванов В.В. Термическое обезвреживание промышленных органических отходов // ЭКип России. – 2000. – Апр. – С. 17-21.

Ганин А.В. Технологические схемы обработки осадков станций аэрации: состояние и перспективы // ВСТ. – 1996. – № 1. – С. 22-24.

Гумен С.Г. Обработка и утилизация осадков городских сточных вод // ВСТ. – 1995. – № 4. – С. 6-8.

Гумен С.Г., Большенников А.Я., Марич К.В. Обработка осадков сточных вод на центральной станции аэрации С.-Петербурга // ВСТ. – 1998. – № 10. – С. 10-13.

Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В.Н. Осадки сточных вод как удобрение для сельского хозяйства // ВСТ. – 2001. – № 12. – С. 33-35.

Зыкова И.В., Панов В.П. Утилизация избыточных активных илов // ЭКип России. – 2001. – №12. – С. 29-30.

Кармазинов Ф.В., Пробриский М.Д. Технологический комплекс по обработке и утилизации осадков сточных вод на ЦСА Санкт-Петербурга // ВСТ. – 2001. – № 8. – С. 2-7.

Картузов В.М., Шеманаев С.А. Утилизация ртутьсодержащих отходов // ЭКип России. – 2000. – Апр. – С. 14-16.

Лестев М. Утилизация отходов как источник энергии // Энергослужба предприятия. – 2002. – №2. – С. 50.

Нефедов Ю.И. Обработка осадков городских сточных вод // ВСТ. – 1996. – № 1. – С.9.

Охрана окружающей среды и здоровья при реиспользовании сточных вод: обзор // Гиг. и санит. – 1993. – № 8. – С. 27-30.

Паснок Т. Законодательство Европейского Союза в области утилизации осадков // Хим. пром-сть. – 2003. – №1. – С.37-41.

Рекуперация теплоты сброженного осадка станции аэрации / **В.А.Загорский, Л.М.Пахомов, Д.А.Данилович** и др. // ВСТ. – 1997. – № 9. – С. 11-12.

Соколов Л.И., Петров А.Н. Утилизация осадка сточных вод // ВСТ. 1995. – № 8. – С. 15-17.

Сооружения по очистке городских канализационных стоков как источники загрязнения атмосферы / **А.О.Карелин, О.Н.Карелин, В.С.Лучкевич** и др. // Гиг. и санит. – 2000. – № 3. – С. 12-14.

Способ переработки цинксодержащих материалов / **Л.А. Козанбаев, П.А. Козлов, А.В. Колесников, О.В. Гизатулин**. Пат 2197549 от 5.06.2001.

[Способ предотвращения выделения дурнопахнущих выбросов при сушке отходов органического происхождения, в частности навоза и осадков сточных вод] // Application 4142253 (Germany). Priority 20.21.1991. Published 01.07.1993.

[Установка для сжигания осадка сточных вод в Дордрехте] / **J.H.V.Marvelde (te), W.G.Lans, K.Vander, E.Werbeek** // Tydschr. Watervoorz en afvalwaterbehandel. – 1994. – 27. – № 9. – S. 242-245, 250 (Нид.).

Утилизация осадков сточных вод в качестве материала для изоляции ТБО / **К.Л.Чертес, А.К.Стрелков, Д.Е.Быков** и др. // ВСТ. – 2001. – № 6. – С. 36-39.

Хансен Б., Пииртола А. Использование осадка в качестве источника сырья и энергии // ВСТ. – 2001. – № 4. – С. 36-38.

Храменков С.В. Московский водопровод и канализация в условиях 21 в. // ВСТ. – 1999. – № 9. – С. 2-3.

Хроменкова Е.П., Федосеева С.Н., Прокошина Д.К. Сроки выживаемости яиц гельминтов в осадках сточных вод в условиях Брянской области // Мед. паразитол. и параз. болезни. – 1995. – № 1. – С. 18-20.

Яковлев С.В. Первый в России завод по сжиганию осадков сточных вод // ВСТ. – 1997. – № 12. – С. 6.

Bierbaum K., Lambertz L., Thomas G. Klärschlammitverbrennung in einen braunkohlegefeuerten Industriekraftwerk // Chem.-Eng.-Techn. – 1996. – 68. – № 9. – С. 1069.

Bode Harro K.A. Klärschlammbehandlung und entsorgung // Wasserwirt, Abwasser, Abfall. – 2001. – 48. – №12. – S. 1758-1760, 1762-1765.

Bottril P. Minimizing the sludge disposal problem // Water and Waste treat. – 1997. – 40. – № 9. – P. 26.

Burns H., Gremminger L. Lime and flyash stabilization of waste water treatment sludge // Pat. 5277826 (USA). Priority 01.11.1991. Published 11.01.1994.

Christy R.W., Christy P.G. Process for pathogen reduction in waste // Pat. 5229011 (USA). Priority 03.11.1992. Published 20.07.1993.

Clark P. Can earthworms provide the answer to the sludge treatment problem? // Water and Waste treat. (Gr. Brit.). – 1998. – № 2. – P. 20-23.

Erneuerbare Energie aus klärschlamm // Kommunalwirtschaft/ – 2004. – №9. – S. 514.

Feldmann J., Kleimann J. Flüchtige Metallverbindungen im Faulus // Korrespond. Abwasser. — 1997. — 44. — № 1. — S. 99-104.

Gammelin C. Die Klärschlammverbrennungsanlage Noord-Brabant... // Wasser Abwasser Praxis. — 1998. — 7. — № 4. — S. 52-29.

Jean P., Bensaid's. Procédé de production d'une matière granulée et produit obtenu // Application 2862058 (France). Priorite 06.11.2003. Publication 13.05.2005.

Gross T.C.S. Thermal drying of sewage sludge // J. Inst. Water and Envir. Manag. — 1993. — 7. — № 3. — C. 255-261.

Größte europäische Klärschlamm-verbrennung sanlage im Einsatz // Kommunalwirtschaft. — 1997. — № 11. — S. 606-607.

Hinger K.-J. [Утилизация осадка] // Application 4020552 (Germany). Priority 28.06.1990. Published 02.01.1992.

Klärschlammstorsorging für die Kommunen // Kommunal-wirtschaft. — 2000. — № 9. — S. 502-503.

Klärschlammumfrage der ATV ermöglicht. Kostentransparenz in der Abfallwirtschaft // Kommunalwirtschaft. — 1998. — № 1. — S. 19-20.

Klärschlammverbrennung bei echst angelaufen // Chem.-Ing.-Techn. — 1995. — 67. — № 4. — S. 364-365.

Klärschlammvererdung in Schilfbeeten — eine Umvlttechnologie mit zukunf // Kommunalwirtschaft. — 1999. — № 10. — S. 622-623.

Kolb F.R. Klärschlamm-Desintegration // WWT:Wwasserwirt. Wassertechn. — 2005. — №3-4. — S. 33-36.

Kopp M., Kahlke J., Schulte W. Mitverbrennung von Klarschlämmen in Kohleferenerungsanlagen // Allg. Pap. — Rdsch. — 1995. — 119. — № 14. — S. 297-299.

Logan T.J., Harrison B.J. Physical characteristics of alkaline stabilized sewage sludge (N-Viro/Soil) and their effects on soil physical properties // Environ. Qual. — 1995. — 24. — № 1. — P. 153-164.

Low-cost power from sewage sludge formulation // Zement-Kalk-Gips int. — 1999. — 52. — № 11. — A10.

Lukachander L. Wien bekommt eine «Kuchentonne» und eine Biogasanlage // Umweltschutz. — 2003. — №10. — S. 12-16.

Manchak F. (Jr.), Manchak F., Manchak P. Sludge treatment with CaO or CaC₂ and recovery of CaO therefrom // Pat. 5242601 (USA). Priority 06.06.1991. Published 07.09.1993.

Marx W., Ziezenberg F. Betriebserfahrungen bei der Entwässerung eines Vorgehalten schlammes mit einer Hochleistungszentrifuge // Korrespond. Abwasser. — 1996. — 43. — № 11. — C. 1980-1982.

Mc Cann B. Warming up to new ideas and Environ. Int. // Water and Environ. Int. — 1997. — 6. — №47. — P. 30.

Morier F., Bauchot. Avert le Grand, l'osmose inverse met en synergil le traitement des lixiviats et l'usine d'incineration // Eau, ind., nuisances. — 1998. — № 217. — P. 41-43.

O₂ injection boosts throughput of slag incineration // Chem. Eng (USA). – 2003. – 110. – №4. – P. 481-483.

Onyechе T.I. Sludge gомogenisation for improved energy and reduced sludge productions // Solid Waste Technol. and manag. – 2004. – 30. – №3. – P. 164-169.

Sauerstoff verbessert die Klärschlammverbrennung im Industriepark Höchst // Kommunalwirtschaft. – 2002. – №5. – S. 336.

Schlammтrocknung in Gewächshäusern // Galvanotechnik. – 1999. – 90. – № 4. – S. 1156-1157.

Schlammverbrennungsanlage in Noord-Brabant erweitert // Umweltpraxis. – 2002. – 2. – №4. – S. 49.

Sludge hydrolysis boosts throughput in sewage treatment plant // Chem. Eng. (USA). – 1998. – 105. – № 10. – P. 19.

Solmaz S. Thermische Entsorgung von Klärschlamm // Korrespond. Abwasser. – 1998. – 45. – № 10. – S. 1886-1888, 1890-1899.

Steiner A. Verfahren zum abstoppen von Faulprozessen in Faulschlamm // Pat. 402289. (Austria). Priority 30.12.1994. Published 25.03.1997.

Stentiford Ed. Sludge composting – trends and opportunities // Water and Waste treat. – 1995. – 38. – № 11. – P. 44, 47.

Thermal test // Water Qual. Int. – 1996. – July-Aug. – P. 24-25.

Towards waste minimization in WWTP: activated carbon from biological Sludge and its application in liquid phase adsorption // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* – 2002. – 77. – №7. – P. 825-833.

Vergärung von Lebensmittelapfä nach dem Anatech-Verfahren // Kommunalwirtschaft. – 1999. – № 9. – S. 867-868.

Vergasung von Klärschlamm // WWT: Wasserwirt. Wassertechn. – 2005. – №3-4. – S. 37.

Walsh M. J. Sludge handling and disposal – an American perspective // Water Qual. Int. – 1995. – № 2. – P. 20-23.

Ware A.J., Love S.C.P. Process for treatment of sewage sludge // Application 2276876 (Gr. Brit.). – Priority 24.03.1993. – Published 12.10.1994.

When sludge means power // Water and Waste treat. (Gr. Brit.). – 1996. – 39. – № 9. – P. 28.

Wiesinger H. Corex – Revolution in der Roheisenerzeugung // Osterr. Ing. und Archit. – Z. – 1996. – 141. – № 7,8. – S. 5-8.

Wirling J., Lang H.-J. Abgasreinigung bei der Klärschlamm-Mitverbrennung in einem Industriekraftwerk // Korrespond. Abwasser. – 1999. – 46. – № 1. – S. 77-82.

Глава тринадцатая

Бернадинер И.М. Термическое обезвреживание медицинских отходов в Москве // ЭКип России. – 2004. – Авг. – С. 24-28.

Вермокомпостирование органических отходов / *А.Д. Неклюдов, А.Н. Иванкин, Г.Н. Федотов, А.Ю. Леонов* // ЭСнП. — 2005. — №6. — С. 2-10.

Верстов В.В., Лукин В.М. Технология сбора биогаза на полигонах твердых бытовых отходов // Монтаж. и спец. работы в стр.-ве. — 1994. — № 9. — С. 18-20.

Верховинский А.А. Обезвреживание и утилизация твердых бытовых отходов Санкт-Петербурга // Чист. город. — 1999. — № 3. — С. 21-24.

Высокотемпературная установка для сжигания твердых медицинских отходов / *Б.А. Адамович, В.И. Дудов, И.А. Смирнов и др.* Пат. 2206831 России. Заявл. 04.09.2001; Оpubл. 20.06.2003.

Гонопольский А.М., Федоров О.А. Обезвреживание отходов медицинских учреждений в герметичной плазменной печи // Чист. город. — 1999. — № 1. — С. 28-31.

Гречко А.В., Калнин Е.И., Денисов В.Ф. Переработка высоковлажных бытовых отходов в печи Ванюкова // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1993. — № 2. — С. 16-19.

Гречко А.В., Калнин Е.И., Денисов В.Ф. Печь Ванюкова и ее использование для решения проблемы твердых бытовых отходов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1998. — № 6. — С. 3-11.

Грибанова Л.П., Портнова Т.Г. Контроль подземных и поверхностных вод в районах полигонов твердых бытовых отходов Московского региона // Экол. вестн. Подмоск. — 1993. — № 4. — С. 27-29.

Гумарова Ж.Ж., Русаков Н.В. О санитарно-эпидемиологической опасности твердых бытовых отходов // Гиг. и санит. — 2006. — №2. — С.64-66.

Исаева Л.К., Власов А.Г. Вклад пожаров твердых бытовых отходов в состояние экологической обстановки Москвы // Экология пром. пр.-ва. — 1995. — № 1. — С. 31-35.

Комплекс для предварительной обработки твердых бытовых отходов на железнодорожном транспорте: Пат 2252828 / *Рузавин В.С., Кривуля С.Д., Камень Б.Е., Королев А.А.* Заявлен 02.08.2004; Оpubл. 21.05.2005.

Концепция комплексной малоотходной переработки отходов потребления / *В.В.Марьин, В.М.Писаренко, В.В.Рисник, В.Б.Тимофеев* // Изв. АПЭ. — 2001. — № 4. — С. 79-83.

Концепция управления муниципальными отходами мегаполиса / *Л.Я.Шубов, О.П.Петруков, С.В.Погодаев* и др. // Научн. и техн. асп. ООС. — 2001. — № 6. — С. 2-82.

Крельман Э.Б. Мусороперерабатывающий завод-гигант в Санкт-Петербурге // Чист. город. — 1998. — № 1. — С. 28-31.

Курунов И.Ф. Экологические проблемы аглодоменного производства // Сталь. — 2001. — № 11. — С. 13-14.

Лотош В.Е. Утилизация канализационных стоков и осадков // Научн. и техн. аспекты ООС. — 2002. — №6. — С. 93-102.

Лотош В.Е. Утилизация канализационных стоков и осадков // Ресурсосберег. тех.-гии. — 2002. — №24.

Любешкина Е.Г. Проблема утилизации бытовых отходов пластмасс и пути ее решения // Экол. пром. пр-ва. — 1996. — № 1. — С. 57-61.

Мод Д. Издержки на управление муниципальными отходами в странах ЕС // Пробл. ОС и ПР. — 2005. — №3. — С. 63-116.

О влиянии низкоинтенсивных источников излучения на здоровье человека / **В.В.Довгуша, М.Н.Тихонов, И.Д.Кудрин** и др. // Пробл. ОС и ПР. — 1997. — № 10. — С. 28-88.

Образование, окисление и эмиссия биогаза на объектах захоронения бытовых отходов / **А.Н.Ножевникова, В.С.Лебедев, Г.А.Заварзин** и др. // Ж. общ. биол. — 1993. — № 2. — С. 167-181.

Плазмотермическая переработка твердых отходов / **В.П. Лукашов, С.П. Ващенко, Г.И. Багрянцев, Х.С. Пак** // ЭКип России. — 2005. — Ноябрь. — С. 4-9.

Способ утилизации твердых бытовых и промышленных отходов: Пат 2220093 РФ. **Павлович Л.Б., Патрушев А.Н., Калинина А.В. и др.** Заявл. 11.11.2002; Опубл. 10.06.2004.

Твердые бытовые отходы: проблемы и решения // ЭКип России. — 2000. — Сент. — С. 41-45.

Федоров Е.В. Научно-техническое и материальное обеспечение законодательного и нормативно-правового механизма в области экологии и природопользования // Пробл. ОС и ПР. — 2006. — №2. — С. 108-115.

Шершнев Е.С., Ларионов В.Г., Куркин Ю.П. Масштабы, структура и проблемы утилизации городских мусорных свалок // ЭКип России. — 1999. — Февр. — С. 29-32.

Шубов Л.Я. Проблема муниципальных отходов и рациональные пути ее решения // ЭКип России. — 2005. — №12. — С. 34-39.

Шубов Л.Я., Федоров Л.Г., Зелепухин Р.В. Аналитическая, эколого-экономическая и технологическая оценка промышленных методов переработки твердых бытовых отходов мегаполиса // Науч. и техн. асп. ООС. — 1998. — № 3. — С. 20-25.

Шубов Л.Я., Федоров Л.Г., Зелепухин Р.В. Термические процессы в технологиях переработки твердых бытовых отходов: аналитическая оценка и практические рекомендации // Научн. и техн. асп. ООС. — 1998. — № 5. — С. 33-97.

A process to gasify waste is ready to be commercialized // Chem. Eng (USA). — 1999. — 106. — №6. — P. 621, 623.

Восекх М. [Ремонт гидроизоляционных полигонов для захоронения отходов методом инъекции] // Chem. Ind. — 1993. — 116. — № 9. — P. 43.

Cement is produced from garbage // Chem. Eng (USA). — 2002. — 109. — №6. — P. 21.

Composting increases 100% // Recovered Fibro News. — 2003. — 14. — №2. — P. 12.

Demostrative testing of recycling cemet plant // Techno Jap. — 1995. — 28. — № 5. — P. 112.

Die-Rukstand-Verbrennunslange // Energie. — 1995. — 47. — № 5. — S. 44.

Enclosed composter helps reduce waste, fertilize, soil // Water Environ. and Technol. — 1999. — 11. — № 11. — P. 48-49.

Ende der Hausmüll-Denonierung // Galvanotechnik. — 2004. — 95. — №4. — S. 1054.

Felton M.K. A snapshot of waste generation and recovery // Resour. Recycl. — 1995. — 14. — № 1. — P. 50-53.

Freestone N.P., Philips P.S., Hall R. Having the last gas // Chem. Brit. — 1994. — 30. — № 1. — P. 48-50.

Gaikwad R.W., Vats S.E. Organic waste management using vermiculture ecotechnology: a case study // J. Solid Waste Technol. and Manag. — 2001. — 27. — №3-4. — P. 163-168.

Helmut S., Sellnow B., Brühl M. Prozebortimiertes Verfahren zur Verrottung von Müll: Application 10241225 (Germany). — Priority 06.09.2002. Published 08.01.2004.

Herhof Baut neunte Abfallbehandlungsanlage nach dem Trockenstabilat-Verfahren // Baust. Recycl. + Deponietechn. — 2004. — 20. — №6. — S. 16.

Hogg D., Favoino E., Nielsen N., etc. Экономический анализ вариантов управления биоразлагаемыми муниципальными отходами // Научн. и техн. асп. ООС. — 2006. — №4. — С. 2-146.

Ingenieure planen größten Müllöfen der welt // VDI-Machr. — 2002. — №7. — S. 11.

Jaar M., Loose S. Stand der Sickerwasser-behandlung in Deuchland // Wasser Abwasser Praxis.— 1995. — 4. — № 3. — S. 63-66.

Krampitz R., Gensel F. Electronenstrahlen kontra Altlasten // BMT: Bau-masch+Bautechn. — 1995. — 42. — № 4. — S. 17-19.

Maury H.-D. Une installation pour l'utilisation directe des dechets menagers in four de cementerie // Cem., betons, plâtres, chaux. — 2000. — № 841. — P. 433-442.

Michel W. Deponiegas zur Energiegewinnung nutren // Stadt-und-Gebaudetechn. — 1996. — № 1. — S. 39-40.

Neue Bayer-Anlage verbrennt Sonderabfall // Chem.-Ing.-Techn. — 1995. — 67. — № 2. — С. 135.

Ponsard S. Le procedé Naturba fait ses preuves a l'echelle industrielle // Info-dechets: Envir. et techn. — 1993. — № 132. — P. 28-29.

Siedlungsabfallwirtschaft in Mittel-und Osteuropa profitiert von EUnErweiterung // Galvanotechnic. — 1999. — 90. — №11. — S. 3050.

Silvestre P., Rampignon J.-P. Valorisation en structure routière du machefer d'incineration d'ordure ménagères de l'usine de Lion-sud // Techn. — 1995. — № 5. — С. 427-430.

Trepand P. Decharge et procedé de vitrification de dechets // Application 2697903 (France). Priorité 12.11.1992. Publication 13.05.1993.

Uchikava H., Obana H. [Экоцемент — опыт переработки бытовых смешанных отходов] // J. Res. Chichibu Ohoda Cem. Corp. — 1996. — 47. — № 2. — P. 153-162 (Яп.).

Глава четырнадцатая

Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Компенсирующий тепловой насос в химико-технологических процессах (возможности и основы расчета) // Хим. пром-сть. — 2000. — № 9. — С. 12-20.

Безруких П.П. Нетрадиционная энергетика // Рос. хим. ж. — 1997. — № 6. — С. 82-91.

Вальман В. Возможности вторичной переработки комбинированной упаковки // Пробл. ОС и ПР. — 2002. — №7. — С 49-50.

Воробьев С.А., Соколов С.Ю., Сперкач И.Е. О работе газораспределительных установок за доменными печами в ОАО «Северсталь» в 2003 г. // Сталь. — 2004. — №4. — С. 122-124.

Выбросы предприятий чище, а серы больше // Наука России. — 1997. — № 3. — С. 13-15.

Гречко А.В., Кириллин И.И. Развитие процесса плавки в печи Ванюкова // Цв. мет-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1994. — № 7. — С. 19-22.

Дайджест // Цемент и его прим. — 2000. — № 3. — С. 48.

Егоричев А.П. Рекуперация тепла в черной металлургии // Пром. энергетика. — 1993. — № 6. — С. 12-14.

Захаров М.К. Сравнительная оценка эффективности применения тепловых насосов в периодических и непрерывных процессах // Хим. пром-сть. — 2002. — № 2. — С. 3-19.

Лотош В.Е. Утилизация вторичных энергетических ресурсов // Научн. и техн. аспекты ООС. — 2003. — №3. — С. 67-81.

Ницкевич Е.А. Использование вторичных энергетических ресурсов при производстве кокса за рубежом // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1983. — № 18. — С. 16-34.

Новгородский Е.Е., Диттбернер Е.В. Снижение CO₂-эмиссии в промышленности // Изв. АПЭ. — 2002. — №4. — С. 56-58.

Прогресс медной плавки на комбинате / *В.Н.Сигедин, В.Л.Аранович, В.А.Довченко* и др. // Цв. металлы. — 1999. — № 4. — С. 36-39.

Развитие «метановой» технологии утилизации отходящего газа печи Ванюкова // Цв. Металлы. — 1999. — №11. — С.50-54.

Солоп Ф.Н. Пути комплексного использования низкопотенциального тепла на предприятиях черной металлургии // Сталь. — 1991. — № 12. — С. 77-80.

Сперкач И.Е. Перспективы внедрения газовых утилизационных бескомпрессорных турбин. — Сталь. — 2004. — №2. — С. 62-64.

Трубачин В.А., Волынкин С.А., Громова Т.Е. Состояние и перспективы утилизации вторичных энергоресурсов на ОАО «Северсталь» // Черн. мет-гия. — 2005. — №1. — С. 71-76.

Эффективность цикла Ранкина // Цемент и его прим. — 1999. — № 5-6. — С. 6.

Abwärmerückgewinnung aus klinkerkühlern zur Meerwasserentsalzung. // Zement-Kalk-Gips int. – 2002. – 55. – №10. – S. 87-97.

Batz E., Heidt G. Erstes abwärmekraftwerk nach dem organic-rankine-cycle-verfahren für die restnutzung der Klinkerkühlerabluft // Zement-Kalk-Gips int. – 2000. – 53. – № 8. – S. 425-436.

Buchanenko H.G. Spezial-Abhitzekeessel für Olympic Dam // Erzmetall. – 1999. – 52. – № 10. – S. 555-556.

CARTAGO. The future of used paper processing // Mach. and Steel. – 2003. – 45. – №7-8. – P. 6-9.

Claus W., Kolbe T. Langzeitbetriebserfahrungen mit der ORS-Anlage zur Niedertemperaturverstromung im Werk Lengfurt // Zement-Kalk-Gips int. – 2002. – 55. – №10. – S. 78-86.

Duda J., Boski P. Morliwos'ci skojarronej produkcji cementi I energii elektrycznej // Zest. Nauk. Elek. Politechn. Opol. – 2002. – №51. – ч.1. – С. 187-193 (Пол.).

Kobel B., Müller E. Heizen mit Abwasser // WWT: WasserWirt. Wassertechn. – 2005. – №11-11. – S. 33-36.

Landolf C. New flash furnaces // Mining Eng. – 1994. – 46. – № 7. – P. 648.

Mine water as a resource: space heating and cooling via use of heat pumps / **D. Banks, H. Skarphagen, R. Wiltshire, C. Jessop** // Land Contam. And Reclam. – 2003. – 11. – №2. – P. 191-198.

Murden K.B., Toybor J.C. Kivcet moves further west // Met. Bull. Mon. – 1994. – June. – Suppl. – P. 15-17.

Schüpphaus K. Cleaning of coke-oven gas for use as fuel // Steel Times. – 1997. – 225. – № 5. – P. 186, 188.

Waste-to-energy plant will get a power lift from ammonia // Chem. Eng. (USA). – 1997. – 104. – № 3. – P. 17.

Weiler H. Erfanrungen mit der Abgasreinigung mit Kalkproducten bei Kohlerkraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen // Zement-Kalk-Gips int. – 1997. – 50. – № 2. – S. 96-102, 105-111.