

В.Е.Лотош

**Фундаментальные основы
природопользования**

КНИГА ПЕРВАЯ

**ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ
В ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИИ**

ВЕЛ-94

**Екатеринбург
2007**

Уральский государственный университет путей сообщения

В.Е.Лотош

Фундаментальные основы
природопользования

КНИГА ПЕРВАЯ

ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ
В ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИИ

Екатеринбург
2007

УДК 502.1(075.8)

ББК 20.18я73-1

Л 804

Рецензенты:

Научно-проектная фирма «Экопроект»;

Рыбаков Ю.С. – профессор кафедры технологии пищевых производств Уральского государственного экономического университета, д.т.н.

Лотош В.Е.

Л 804 Технологии основных производств в природопользовании. – 4-е изд. доп. – Екатеринбург: 2007. – 561 с.

В книге особое внимание уделено рассмотрению технологий первого передела, связанного с разведкой, добычей и непосредственной переработкой природных ресурсов. Именно в этих отраслях образуется подавляющая доля отходов и наибольшее количество загрязнителей окружающей среды. Наряду с описанием технологических процессов рассмотрены сопровождающие их техногенные загрязнения, характеристики образующихся отходов, состояние окружающей среды, обусловленное различными отраслями народного хозяйства, меры по снижению загрязнения окружающей среды. Курс построен на базовых научных представлениях физики, химии, физической и коллоидной химии, сочетает отраслевой принцип изложения материала с описанием типовых технологических процессов, используемых в ряде отраслей.

Книга предназначена для студентов инженерно-экологических специальностей вузов и для общинженерной подготовки специалистов различных отраслей народного хозяйства.

Ил. 46. Табл. 8. Библ. 415 наим.

К 50-летию УрГУПС

Учебное издание

Лотош Валерий Ефимович

Фундаментальные основы природопользования

Книга первая

**Технологии основных производств
в природопользовании**

Одобрено Учебно-методическим объединением по образованию в области природообустройства в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по эколого-экономическим и инженерным специальностям

В авторской редакции

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

Веб-сайт: <http://ecobooks.nm.ru>
e-mail: lotosh@ekonet.ru

Подписано в печать 14.12.06. Формат 60 x 84¹/₁₆. Гарнитура «Академия».
Печать офсетная. Уч.-изд.л. 34,55. Усл.печ.л. 32,78.
Заказ 1100 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 1. Введение в курс	6
1.1. Предмет и содержание курса.....	6
1.2. Классификация технологических процессов.....	7
1.3. Элементы технологического процесса	10
1.4. Постоянные компоненты природной среды в технологических процессах.....	13
1.4.1. Топливо.....	13
1.4.1.1. Общие сведения.....	13
1.4.1.2. Твердые горючие ископаемые.....	15
1.4.1.3. Нефть.....	19
1.4.1.4. Газ.....	20
1.4.1.5. Сжигание топлива.....	21
1.4.2. Вода.....	23
1.4.3. Воздух.....	24
1.4.4. Энергия.....	25
1.4.4.1. Виды и источники энергии.....	25
1.4.4.2. Явление сверхпроводимости.....	27
1.5. Шихтовые и футеровочные материалы, основные параметры технологических процессов.....	29
Глава 2. Фундаментальные теоретические понятия технологий природопользования	33
2.1. Введение.....	33
2.2. Агрегатные состояния вещества и фазовые переходы.....	34
2.3. Газы.....	36
2.3.1. Общие представления.....	36
2.3.2. Законы идеальных газов.....	36
2.3.2.1. Объединенный газовый закон.....	36
2.3.2.2. Законы изопроцессов.....	37
2.3.3. Уравнение состояния реальных газов.....	38
2.4. Жидкости.....	39
2.4.1. Общие представления.....	39
2.4.2. Смачивание и капиллярные явления.....	39
2.4.3. Вязкость и характер течения жидкости.....	42
2.5. Твердые тела.....	45
2.5.1. Общие представления.....	45

2.5.2. Анизотропия свойств и дефекты кристаллов.....	46
2.5.3. Характер связей и принцип наиболее плотной упаковки кристаллических решеток.....	47
2.5.4. Изменение объема и плотности вещества при плавлении и отвердевании. Особенности системы «вода-лед».....	50
2.5.5. Аморфные (стекловидные) вещества.....	51
2.6. Растворы.....	52
2.6.1. Общие понятия.....	52
2.6.2. Способы выражения концентраций.....	53
2.6.3. Растворимость веществ.....	56
2.6.4. Физико-химические процессы при растворении.....	58
2.6.5. Электролитическая диссоциация и рН водных растворов.....	59
2.6.6. Специфика некоторых частных систем.....	62
2.6.6.1. Твердые растворы (сплавы).....	62
2.6.6.2. Закон распределения компонента между двумя несмешиваемыми жидкостями	64
2.6.6.3. Растворы газов в жидкостях.....	64
2.7. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие.....	65
2.7.1. Введение.....	65
2.7.2. Скорость гомогенных химических реакций.....	66
2.7.2.1. Простые реакции.....	66
2.7.2.2. Сложные реакции.....	67
2.7.3. Влияние температуры на скорость гомогенной химической реакции. Энергия активации.....	69
2.7.4. Обратимые реакции. Константа равновесия.....	70
2.7.5. Цепные реакции. Взрывы.....	72
2.7.6. Гетерогенные химические реакции.....	74
2.7.6.1. Диффузия.....	74
2.7.6.2. Кинетика гетерогенных процессов.....	76
2.8. Катализ.....	77
2.9. Поверхностные явления.....	81
2.9.1. Введение.....	81
2.9.2. Поверхностное натяжение.....	81
2.9.3. Адсорбция.....	83
2.9.4. Роль поверхностных явлений в технологических процессах.....	84
2.10. Коллоидные системы.....	85
2.10.1. Понятие о коллоидных системах.....	85
2.10.2. Классификация коллоидных систем	86
2.10.3. Лиофильность и лиофобность коллоидов.....	87
2.10.4. Устойчивость лиофобных коллоидных систем.....	88
2.10.4.1. Общие представления.....	88
2.10.4.2. Желатинообразование и флокуляция.....	92

2.10.5. Восстановление коллоидных структур.....	92
2.10.6. Значение коллоидных систем и процессов в природе и технике.....	94
2.11. Основные понятия и законы термодинамики.....	96
2.11.1. Общая характеристика термодинамического метода.....	96
2.11.2. Фундаментальные понятия.....	97
2.11.3. Первый закон термодинамики.....	100
2.11.4. Второй закон термодинамики.....	101
2.12. Общие принципы интенсификации химико-технологических процессов.....	104
Глава 3. Геология и разведка полезных ископаемых.....	107
3.1. Общие сведения.....	107
3.2. Твердые полезные ископаемые.....	108
3.2.1. Понятие о месторождениях полезных ископаемых.....	108
3.2.2. Классификация месторождений и горных пород.....	109
3.2.3. Критерии промышленной ценности месторождений.....	113
3.3. Жидкие и газообразные полезные ископаемые.....	116
3.4. Поиск и разведка полезных ископаемых.....	117
3.4.1. Основные стадии поиска и разведки.....	117
3.4.2. Технические средства разведки.....	118
3.5. Воздействие на окружающую среду.....	122
Глава 4. Добыча полезных ископаемых.....	125
4.1. Твердые полезные ископаемые.....	125
4.1.1. Открытые разработки.....	125
4.1.1.1. Общие сведения.....	125
4.1.1.2. Основные конструктивные элементы карьеров.....	127
4.1.1.3. Основные производственные процессы.....	129
4.1.1.4. Экологические проблемы	131
4.1.2. Подземные разработки.....	134
4.1.2.1. Общие сведения.....	134
4.1.2.2. Физические свойства горных пород.....	135
4.1.2.3. Основные конструктивные элементы горных выработок....	136
4.1.2.4. Основные производственные процессы очистной выемки...	140
4.1.2.5. Экологические проблемы.....	142
4.1.3. Геотехнологические методы.....	146
4.2. Жидкие и газообразные полезные ископаемые.....	149
4.2.1. Методы разработки.....	149
4.2.2. Перспективные методы повышения нефтеотдачи пластов.....	152
4.2.3. Хранение и транспортировка нефти и газа.....	155
4.2.3.1. Технологии.....	155

4.2.3.2. Загрязнение и защита окружающей среды.....	157
Глава 5. Обогащение и окускование полезных ископаемых.....	164
5.1. Общие сведения.....	164
5.2. Подготовка к обогащению.....	167
5.2.1. Дробление и измельчение.....	167
5.2.1.1. Дробление.....	167
5.2.1.2. Измельчение.....	171
5.2.2. Грохочение и классификация.....	174
5.3. Методы обогащения.....	178
5.3.1. Гравитационное обогащение	178
5.3.2. Магнитное обогащение.....	181
5.3.3. Электрическая сепарация.....	183
5.3.4. Флотация.....	184
5.3.5. Другие методы.....	186
5.4. Обезвоживание продуктов обогащения.....	188
5.4.1. Теоретические представления.....	188
5.4.2. Технологические методы.....	189
5.5. Воздействие на окружающую среду.....	194
5.6. Окускование концентратов и мелочи полезных ископаемых.....	195
5.6.1. Высокотемпературные методы окускования.....	195
5.6.1.1. Агломерация.....	195
5.6.1.2. Обжиг окатышей.....	198
5.6.1.3. Загрязнение окружающей среды.....	201
5.6.2. Безобжиговые методы окускования.....	203
5.6.2.1. Классификация.....	203
5.6.2.2. Основные технологии.....	206
5.6.3. Специальные методы окускования.....	209
Глава 6. Металлургия.....	211
6.1. Общие сведения.....	211
6.2. Гидрометаллургия.....	215
6.3. Пирометаллургия черных металлов.....	220
6.3.1. Сырьевая база.....	220
6.3.2. Производство чугуна.....	221
6.3.2.1. Устройство доменной печи и схема производства чугуна...	221
6.3.2.2. Основные физико-химические процессы и продукты доменной плавки.....	224
6.3.2.3. Интенсификация и технико-экономические показатели доменной плавки.....	227
6.3.3. Сталеплавильный передел.....	230
6.3.3.1. Общая характеристика.....	230

6.3.3.2. Кислородно-конвертерный процесс.....	231
6.3.3.3. Электроплавка.....	235
6.3.3.4. Внепечная обработка и непрерывная разливка стали.....	239
6.3.4. Прямое получение железа.....	244
6.4. Пирометаллургия цветных металлов.....	249
6.4.1. Metallургия меди.....	249
6.4.1.1. Свойства и исходное сырье.....	249
6.4.1.2. Характеристика основных технологических процессов.....	250
6.4.2. Metallургия алюминия.....	258
6.4.2.1. Свойства и сырьевая база алюминия.....	258
6.4.2.2. Технологическая схема производства.....	259
6.5. Интегрированное воздействие пирометаллургических процессов на окружающую среду	265
Глава 7. Литейное и прокатное производство.....	267
7.1. Литейное производство.....	267
7.1.1. Общие сведения.....	267
7.1.2. Литейные материалы и их плавка.....	268
7.1.3. Изготовление литейных форм.....	270
7.1.4. Заливка металла и выбивка отливок.....	275
7.1.5. Загрязнение окружающей среды.....	276
7.1.6. Специальные методы литья.....	278
7.2. Обработка металлов давлением.....	282
7.2.1. Общие представления.....	282
7.2.2. Прокатка.....	285
7.2.3. Загрязнение окружающей среды.....	289
Глава 8. Технология неорганических вяжущих веществ.....	291
8.1. Портландцемент.....	291
8.1.1. Основные типы и масштабы производства.....	291
8.1.2. Технология производства и оборудование.....	296
8.1.3. Твердение портландцемента и его свойства.....	305
8.2. Известь строительная воздушная.....	308
8.2.1. Общие сведения о производстве извести.....	308
8.2.2. Технология и оборудование для получения комовой извести... ..	309
8.2.3. Гашеная известь и ее твердение.....	313
8.3. Гипсовые вяжущие.....	317
8.4. Другие вяжущие.....	320
8.5. Воздействие на окружающую среду.....	322
Глава 9. Промышленность строительных материалов и изделий... ..	325
9.1. Определение, классификация и свойства строительных материалов	325

9.2. Искусственные неорганические строительные материалы.....	328
9.2.1. Безавтоклавный бетон.....	328
9.2.1.1. Применение и компоненты бетонной смеси.....	328
9.2.1.2. Классификация бетонов.....	330
9.2.1.3. Технология бетонов.....	331
9.2.2. Железобетон.....	333
9.2.3. Строительные растворы.....	335
9.2.4. Автоклавные материалы.....	335
9.2.5. Керамика.....	338
9.2.6. Стекло и изделия из минеральных расплавов.....	341
9.2.7. Другие материалы.....	345
9.3. Естественные неорганические материалы.....	346
9.4. Искусственные строительные материалы на основе органических вяжущих.....	348
9.5. Строительные материалы из древесины.....	350
9.6. Комбинированные строительные материалы.....	352
9.6.1. Полимербетоны и бетонополимеры.....	352
9.6.2. Древесно-цементные материалы и изделия.....	354
9.7. Воздействие на окружающую природную среду и человека.....	355
Глава 10. Производства основной химии.....	360
10.1. Кислоты.....	360
10.1.1. Серная.....	360
10.1.2. Азотная.....	364
10.1.3. Соляная.....	367
10.1.4. Фосфорная.....	369
10.2. Минеральные удобрения.....	372
10.2.1. Фосфорные.....	373
10.2.2. Азотные.....	376
10.2.3. Калийные.....	378
10.2.4. Комплексные и микроудобрения.....	379
10.3. Получение газов.....	381
10.3.1. Разделение воздуха на азот и кислород.....	381
10.3.2. Получение водорода и синтез аммиака.....	383
10.4. Защита окружающей среды.....	385
Глава 11. Химическая технология органических веществ.....	388
11.1. Коксохимическое производство.....	388
11.1.1. Технология.....	388
11.1.2. Попутные продукты коксования и их обезвреживание.....	392
11.2. Переработка нефти.....	395
11.2.1. Характеристика нефтепродуктов.....	395

11.2.2. Методы переработки.....	397
11.2.2.1. Прямая перегонка нефти (физический метод).....	397
11.2.2.2. Химические методы.....	400
11.2.3. Загрязнение и защита окружающей среды в нефтяной отрасли	403
11.3. Комплексная переработка природных газов сложного состава.....	405
11.4. Производство полимерных материалов.....	407
11.4.1. Общие сведения о полимерах.....	407
11.4.2. Химическая переработка древесины с получением целлюлозы	408
11.4.3. Пластмассы.....	411
11.4.4. Каучук и резина.....	417
11.4.5. Воздействие на окружающую среду.....	422
Глава 12. Микробиология и биотехнология.....	424
12.1. Общие представления о микроорганизмах.....	424
12.2. Рост, развитие и размножение микроорганизмов.....	427
12.3. Общая характеристика биотехнологии.....	430
12.4. Основные процессы промышленной биотехнологии.....	433
12.4.1. Пищевая, кормовая и медицинская промышленность.....	433
12.4.2. Получение энергии из биомассы.....	436
12.4.3. Другие процессы.....	440
12.5. Опасности биотехнологии.....	441
Глава 13. Сельскохозяйственное производство.....	443
13.1. Общая характеристика.....	443
13.2. Почвоведение.....	447
13.2.1. Понятие о почве и почвообразовании.....	447
13.2.2. Химический состав, свойства и плодородие почвы.....	450
13.3. Земледелие.....	455
13.3.1. Факторы жизни растений и законы земледелия.....	455
13.3.2. Севообороты.....	459
13.3.3. Обработка почвы.....	461
13.4. Использование удобрений и пестицидов.....	466
13.4.1. Удобрения.....	466
13.4.2. Пестициды.....	469
13.5. Общая характеристика растениеводства.....	470
13.6. Очерк животноводства.....	475
13.7. Сельскохозяйственное производство и окружающая среда.....	480
Глава 14. Промышленная инфраструктура.....	484
14.1. Электроэнергетика.....	484
14.1.1. Значение электроэнергетики и виды электростанций.....	484
14.1.2. Паротурбинные энергетические установки электростанций.....	485

14.1.2.1. Конденсационные ТЭС.....	486
14.1.2.2. Конденсационные АЭС.....	487
14.1.2.3. Теплофикационные электростанции.....	493
14.1.3. Другие типы тепловых энергетических установок.....	494
14.1.4. Гидроэлектростанции.....	497
14.1.5. Передача и распределение электроэнергии.....	498
14.1.6. Нетрадиционная энергетика.....	500
14.1.7. Экологические проблемы.....	504
14.2. Транспорт.....	509
14.2.1. Железнодорожный.....	509
14.2.2. Автомобильный.....	512
14.2.3. Водный.....	514
14.2.4. Воздушный.....	518
14.2.5. Промышленный и трубопроводный.....	520
14.2.6. Воздействие на окружающую среду.....	521
Основные сокращения.....	527
Литература.....	528

Предисловие

В наш век узкой специализации читателю, вероятно, интересно знать, при каких условиях может возобладать обратная тенденция — стремление профессионала к синтезу, обобщению знаний в обширных областях человеческой деятельности. Таких условий, наверное, только два:

соответствие личности специалиста формуле М. Ботвинника, что позволяет стать большим мастером (гроссмейстером). Первый советский чемпион мира по шахматам, профессор, доктор технических наук считал, что большому мастеру необходимы способности, характер, здоровье, специальная подготовка;

любопытность, по убеждению автора.

Априори полагаю, что будущие читатели, отвечая этим условиям, получат определенное удовлетворение от знакомства с «Фундаментальными основами природопользования». Это единственное профессиональное издание, в котором в ёмкой форме, на современном научно-техническом уровне, системно излагаются основы обширной области человеческой деятельности — природопользования.

По определению автора (1996 г.), *природопользование* — это отрасль материального производства и наука, решающие и исследующие проблемы удовлетворения материальных потребностей человеческого сообщества, необходимых для его нормального воспроизводства, интеллектуально-духовного развития в течение неопределённо долгого времени на базе ограниченных природных ресурсов, без деградации окружающей среды.

Природопользование представляет собой синтез многих фундаментальных наук и технологий (физических, химических, биологических), охватывающих весь народнохозяйственный комплекс. Поэтому оно носит межотраслевой характер, рассматривает многие вопросы на высоком уровне абстракций, оперирует значительным арсеналом понятий и определений, изучает не всегда чётко обозначенные и весьма обширные взаимосвязи технологических, экологических, экономических процессов и явлений. Разнообразны его методы анализа и исследования: логические, физические, химические, физико-химические, биологические, технологические, нормативные, экономико-математические, статистические и др.

Составными частями природопользования служат поиск, разведка и оценка природных ресурсов, их извлечение и переработка, пользование

продуктами последней, воспроизводство природных ресурсов, охрана их и окружающей среды в целом.

Природопользование, и прежде всего реализация промышленных и сельскохозяйственных технологий, приводит не только к удовлетворению материальных и, опосредствованно, духовных потребностей людей, но и создает ряд проблем экологического и экономического плана. Однако до сего времени ни в отечественной, ни в иностранной литературе нет работ, которые охватывали бы всю совокупность вопросов природопользования. Выпускаются лишь труды по отдельным его направлениям, не связанные ни междисциплинарной логикой, ни стилем. Это порождает разброс материалов по многочисленным книгам, каждая из которых достигает лишь узкого круга специалистов, например в сфере технологий защиты водного бассейна.

В «Фундаментальных основах...» впервые реализована концепция, в соответствии с которой наряду с изложением технологических процессов рассматриваются сопровождающие их наиболее существенные техногенные загрязнения (отходящие газы, пыли, шлаки, сточные воды и др.), количественная и вещественная характеристики образующихся отходов, межотраслевые проблемы утилизации последних, меры и методы снижения загрязненности окружающей среды, экономическая оценка хозяйственной и иной деятельности в области природопользования.

Столь обширный замысел потребовал четкой структуризации излагаемой информации. В «Фундаментальных основах...» она дана в четырех книгах с достаточно ясными смысловыми границами между ними, соответствующими основным информационным блокам издания.

Книга 1: «Технологии основных производств в природопользовании». Под ними имеются в виду прежде всего технологии первого передела, связанные с поиском и разведкой полезных ископаемых, их извлечением из недр (добыча полезных ископаемых), подготовкой к переработке (обогащение и окучкование), первичной переработкой (химико-металлургический комплекс, цементная промышленность, производство строительных материалов, сельское хозяйство). Рассматривается также промышленная инфраструктура (энергетика и связь), обслуживающая технологии первого передела. Перечисленные отрасли дают подавляющую массу твердых, жидких и газообразных отходов. Снизить их количество можно, лишь совершенствуя технологии первого передела.

Книга 2: «Экология природопользования». В ней описываются технологии и оборудование защиты окружающей среды от загрязнений основных производств. Рассматриваются также глобальные экологические проблемы, отчасти обусловленные присутствием человечества,

стандарты качества окружающей среды, другие общие вопросы экологической направленности.

Книга 3: «Переработка отходов природопользования». Излагаются решения по обращению с уловленными отходами, в частности технологии и оборудование для их переработки, включая утилизацию, методы использования вторичных энергетических ресурсов и др.

Книга 4: «Экономика природопользования». В ней обсуждаются методы экономической оценки деятельности в области природопользования, учитывающие экологические издержки производства и потребления товаров и услуг, рассматриваются вопросы экологического менеджмента, направления международного экономического сотрудничества и научно-технического прогресса, состояние природных ресурсов и экономическое положение России.

Все четыре книги объединяет в единое целое их общая научная база. Ее основу составляют фундаментальные представления ряда разделов общей, физической и коллоидной химии, физики, логического анализа, экономики и других наук.

Тетралогия рассчитана на неопределенно широкий круг специалистов и студентов основных отраслей народного хозяйства. И хотя каждая из книг является самостоятельной законченной работой, их совокупность обуславливает дополнительный (синергический) эффект в сравнении с суммарным номинальным объемом содержащейся в них информации. Именно по этой причине «Фундаментальные основы природопользования» — не только универсальное учебное издание, но может служить также справочным пособием энциклопедического уровня.

Квалифицированный контингент потенциальных читателей обязывает автора не тратить их времени на чтение общеизвестной и, тем более, банальной информации. Замысел работы исключал и увлечение деталями. Еще М.В. Ломоносов знал, что в металлургии, например, «в подробности вступить — есть бесконечное дело»¹. Поэтому оставалось одно: следуя примеру Д.И. Менделеева, стремиться «ввести в одно систематическое целое возможно большее число данных, не вдаваясь, однако, в крайность полных сборников науки»².

Исходя из реакции читателей на первые три книги тетралогии, опубликованные пробными тиражами в течение 1998-2002 гг., автор вновь рассчитывает на их благоприятный отклик — уже на полное, обновленное издание «Фундаментальных основ природопользования».

Автор

¹ Предисловие М.В. Ломоносова к «Первым основаниям металлургии», 1763.

² Предисловие Д.И. Менделеева к первому изданию «Основ химии», 1868.

Введение в курс

1.1. Предмет и содержание курса

Технологии, производственные процессы составляют основу природопользования.

Смысл понятия «технология» раскрывают два греческих слова: «технос» — искусство, ремесло и «логос» — наука. Таким образом, дословно технология есть наука о ремеслах, о промышленности. Однако в современном смысле под технологией понимают не только ее определение как науки, но и как совокупность производственных процессов.

Специфический характер подготовки специалистов в области природопользования, требующий прежде всего знания проблем тех областей народного хозяйства, которые являются основным источником загрязнения окружающей среды, предопределил круг рассматриваемых в курсе технологий. К ним отнесены технологии так называемого первого передела, имеющие дело с разведкой, добычей и непосредственной переработкой природных ресурсов. Именно в этих отраслях образуется львиная доля отходов и наибольшее количество загрязнителей окружающей среды. Помимо технологий первого передела, в курсе рассматривается промышленная инфраструктура (энергетика и транспорт) как один из наиболее существенных загрязнителей окружающей среды.

Курс является прежде всего понятийным, акцентирующим внимание на фундаментальных сведениях, понятиях и определениях тех или иных производственных процессов и экологических проблемах, на ведущих тенденциях их развития. Он построен на базовых научных представлениях физики, химии, физической и коллоидной химии, встречающихся в повседневной работе инженера-эколога. Автор стремился к тому, чтобы по возможности объем излагаемого материала относился к активному запасу знаний, который специалист станет использовать или воспринимать в течение всей своей профессиональной деятельности.

В основу курса положено сочетание отраслевого принципа изложения материала с описанием типовых технологических процессов, используемых в ряде отраслей. К числу последних относятся, например,

дробление и измельчение, обогащение и окучивание полезных ископаемых, сушка и обжиг.

Рассмотрение типовых технологических процессов позволяет включить повторный детальный анализ дублирующих друг друга производств и операций в различных отраслях народного хозяйства.

Вместе с тем каждая отрасль материального производства как совокупность производственных, научных, конструкторских, проектных и других объединений и предприятий, изготавливающих продукцию, аналогичную по своему назначению и из однотипного сырья, использующих сходные технологии, имеет свою специфику и особенности организации. Описание производственных процессов по отраслевому признаку позволяет устранить некоторую абстрактность, неизбежную при изложении материала на основе представлений о типовых технологических процессах, привязать их к определенному исходному сырью и товарному продукту, к конкретному изготовителю и потребителю продукции.

Работа написана в основном для студентов эколого-инженерных специальностей вузов и специалистов в различных сферах экологии, экономики и природопользования.

Курс рассчитан также на тех, кто хочет видеть себя культурным человеком. Ведь, по определению, культура — это «совокупность достижений человечества в *производственном*, общественном и умственном отношении»¹. Равно недопустимы изъяны в культуре инженера, не общенного к великим произведениям искусства и литературы, ученого, не имеющего реальных навыков в культуре физической, гуманитария, регулярно посещающего вернисажи, но не знакомого с вершинными достижениями человеческой мысли в сфере материального производства.

1.2. Классификация технологических процессов

Основу природопользования, как уже отмечалось, составляют технологические процессы. Разнообразие сырья, оборудования, вырабатываемой продукции обуславливают широкий спектр этих процессов. Но при всем многообразии они имеют ряд общих признаков. Это позволяет предложить основные на них классификации технологических процессов. Наиболее фундаментальна классификация по характеру превращений в веществе, исходном сырье, обеспечивающих переработку.

В основе подавляющей массы технологий лежат физические и химические превращения. Часто без каких-либо обоснований выделяют также механические превращения, что недостаточно логично, так как

¹ Ожегов С.И. Словарь русского языка М.: 1988.

механические процессы (механика) являются частью физических процессов (физики).

В *физических процессах* изменяются лишь форма, размеры, агрегатное состояние и другие физические свойства веществ. Их строение и химический состав сохраняются. Физические процессы доминируют при дроблении, измельчении полезных ископаемых, в различных способах обработки металлов давлением, при сушке и в других аналогичных случаях.

Химические процессы, естественно, изменяют химический состав исходного сырья и, как следствие, его физические свойства. С их помощью получают металлы, спирты, удобрения, сахара и т.п., которые в чистом виде в сырье не присутствуют. Химические процессы являются основой производства в металлургии, химии, промышленности строительных материалов, в целлюлозно-бумажной и во многих других отраслях народного хозяйства.

Химические явления в технологических процессах зачастую получают развитие под влиянием внешних условий (давление, объем, температура и т.д.), в которых реализуется процесс. При этом имеют место нестехиометрические превращения одних веществ в другие, изменение их поверхностных, межфазных свойств и ряд других явлений смешанного (физического и химического) характера. Совокупность взаимосвязанных химических и физических процессов, происходящих в вещественной субстанции, часто на границе раздела фаз, получила название *физико-химических*, пограничных между физическими и химическими. Физико-химические процессы широко применяются в обогащении полезных ископаемых, металлургии, технологиях основных химических производств, органическом синтезе, энергетике, но особенно в природоохранных технологиях (пыле- и газозулавливание, очистке сточных вод и др.).

Специфическую группу составляют *биохимические процессы* — химические превращения, протекающие с участием субъектов живой природы, — микроорганизмов, играющих роль биокатализаторов. Биохимические процессы составляют основу жизнедеятельности всех живых организмов растительного и животного мира. На их использовании построена значительная часть сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности, например биотехнология. Продуктом биотехнологических превращений являются вещества неживой природы.

Тесно связаны с биохимическими *биологические процессы*. Однако, в отличие от биохимических, в биологических процессах воспроизводятся субъекты живой природы.

Следует также выделить *ядерные процессы*. В них не только меняются физические и химические свойства веществ, но и происходит переход одних элементов и элементарных частиц в другие, имеют ме-

сто различные виды ядерных излучений. Ядерные процессы лежат в основе атомной энергетики, ядерного синтеза, ядерного оружия.

Основной характеристикой ядерных процессов является период полураспада радиоактивных элементов, т.е. время, в течение которого их концентрация снижается вдвое. Это период не зависит от химического состава соединений, в которые входят радиоактивные элементы. На него не влияют давление и температура окружающей среды. У человечества в принципе нет способов воздействия на скорость радиоактивного распада (Авт.: Научно...).

Конечно, приведенное деление технологических процессов по характеру сопровождающих их превращений зачастую является условным из-за невозможности проведения четкой грани между ними и их одно-временного протекания. С учетом последнего, по типу превращений, лежащих в основе переработки, технологические процессы можно разделить на *физические, химические, физико-химические, биохимические, биологические, ядерные и комбинированные*, являющиеся сочетанием двух или более процессов.

По способу организации технологические процессы делятся на периодические, непрерывные и полунепрерывные.

В *периодических процессах* поступление исходных материалов в переработку осуществляется дискретно, через определенные промежутки времени. После переработки полученный продукт выгружают. Примеры периодических процессов: мартеновское и конвертерное производство стали, литье в форму, обработка металлов давлением и резанием.

Главные недостатки периодического процесса: простои основного технологического оборудования во время загрузки сырья и выгрузки продукта, непостоянство технологического режима в начале и конце цикла переработки.

При *непрерывном процессе* загрузка исходного сырья в аппарат и выгрузка конечного продукта осуществляются непрерывно, при этом все стадии технологии протекают одновременно как в отдельных частях одного аппарата, так и в комплексе аппаратов, обслуживающих данный технологический процесс. Примеры: перегонка нефти, получение серной кислоты, синтез аммиака, производство цемента, обжиг сырья в печах кипящего слоя, агломерация руд и концентратов на конвейерных машинах.

В непрерывных процессах исключены простои основного оборудования, вызванные требованиями технологии, нет перерывов в выпуске конечной продукции, устойчивее режим переработки, более стабильно качество готовой продукции, полное использование вторичных энергетических ресурсов. По указанным причинам одна из основных тенден-

ций промышленного производства состоит в замене периодических процессов непрерывными.

В *полунепрерывных процессах* сочетаются непрерывные и периодические стадии. К ним относятся многие технологии металлургического производства, в которых процесс плавки непрерывен, а загрузка исходного сырья и выпуск продуктов плавки осуществляются периодически (доменная плавка, шахтная и отражательная плавка руд цветных металлов). Полунепрерывны некоторые процессы в промышленности строительных материалов, например пропарка железобетонных изделий в камерах непрерывного действия, в горнодобывающей промышленности (непрерывная отгрузка угля на поверхность при периодическом режиме его выемки в отдельных забоях) и т.д.

1.3. Элементы технологического процесса

Осуществление технологии возможно только при наличии трех составляющих: предмета труда; орудий и средств труда; процесса труда.

Предмет труда — материальный объект, к которому прилагается труд человека. К предметам труда относятся сырье, полуфабрикаты, основные и вспомогательные материалы.

Сырье составляет исходную вещественную основу производства любого продукта, подвергающуюся физическим и (или) более глубоким превращениям в процессе труда. Обычно под сырьем понимают продукцию добывающей промышленности и сельского хозяйства. Так, в металлургии к сырью относят руды, в коксохимическом производстве — каменный уголь, в сельском хозяйстве — собранный урожай, в пищевой промышленности — цельномолочную продукцию.

Полуфабрикат — продукт, обработка которого проведена на одном или нескольких участках в рамках единого производственного процесса и который должен перейти на другие участки этого же производства (предприятия) для окончательной обработки. Полуфабрикаты составляют незавершенное производство предприятия, не имеют отпускной цены.

Основные материалы — сырье, уже прошедшее обработку, ставшее готовым продуктом, который является, однако, объектом технологической обработки на других предприятиях. Основные материалы относятся к завершеному производству и имеют отпускную цену. Обычно к ним относят продукцию обрабатывающей промышленности (металлы, пиломатериалы, пряжа, цемент и т.д.).

Вспомогательные материалы содействуют производству готовой продукции, не определяя его сути. Они либо присоединяются к сырью

и основным материалам для придания им дополнительных потребительских свойств (красители), либо способствуют оптимальному ведению технологического процесса (катализаторы, флюсы).

В соответствии с определением, к вспомогательным материалам относятся также топливо и электроэнергия, однако по принятой системе учета и планирования их выделяют в особую группу.

Четкой границы между сырьем, полуфабрикатами, основными и вспомогательными материалами, как между конкретными веществами, в общем виде не существует. Так, известняк служит исходным сырьем для производства извести и вспомогательным материалом (флюсом) в целом ряде металлургических процессов. Известь является полуфабрикатом для получения оксида кальция, основным материалом при изготовлении строительных изделий, вспомогательным материалом при очистке сточных вод, конечным продуктом в качестве минерального удобрения. Чугун, перерабатываемый в рамках одного предприятия в сталь, — это полуфабрикат, а при отгрузке на сторону потребителю — готовый продукт.

Орудия труда — это материальные объекты, которыми непосредственно воздействуют на предмет труда при его переработке. К ним относятся рабочие машины и оборудование (металлорежущие станки, плавильные и нагревательные печи и т.п.), а также механизмы для перемещения предметов труда в процессе производства (транспортёры, конвейеры, подъемные краны и т.д.).

Средства труда — материальные объекты, которые не оказывают непосредственного воздействия на предмет труда при его переработке, но содействуют нормальному осуществлению технологического процесса. К ним относятся прежде всего производственные здания и сооружения, а также силовые установки, передаточные и другие устройства.

В группу *производственных зданий* входят корпуса основных и вспомогательных цехов, лабораторий (в них располагают рабочие машины и оборудование), а также все помещения, непосредственно обслуживающие основное производство (конторы, гаражи, склады, депо и т.п.).

Сооружения — это разнообразные инженерно-строительные объекты, содействующие выполнению вспомогательных технологических процессов. К ним относятся эстакады, градирни, галереи, бункера, очистные сооружения, резервуары и т.п. (подробнее кн. 4, разд. 3.1.3).

Орудия и средства труда составляют *основные производственные фонды*.

Труд (расходование физической силы работающего, умственные и нервные усилия) является основой любого технологического процесса. Затраты труда измеряются его продолжительностью, т.е. временем, в

течение которого он осуществляется. Затраты труда тесно связаны с понятием «производительность труда».

Производительность труда — количество рабочего времени, необходимое для изготовления единицы продукции, либо количество продукции, создаваемое в единицу времени.

Конечным результатом технологического процесса является *готовая продукция*.

Готовая продукция — изделия или материал, обработка которых на данном предприятии полностью закончена, они соответствуют стандартам, укомплектованы и могут быть отправлены потребителям.

Готовая продукция делится на основную, составляющую цель производства, и побочную, получаемую попутно. Например, в доменном производстве основной продукт — чугун, а побочные — доменный шлак и колошниковый газ. Они используются в народном хозяйстве в качестве одного из компонентов при производстве цемента (шлак) и вторичных энергетических ресурсов (колошниковый газ).

Кроме основных и побочных продуктов, в технологических процессах образуются отходы.

Отходы на данном этапе развития науки и техники не используют в качестве исходного сырья либо потому, что они не отвечают предъявляемым требованиям и их переработка экономически неэффективна, либо потому, что потенциальные потребители психологически и организационно не готовы к переработке данных отходов или не знают об их наличии. Во многих случаях продуценты отходов также не имеют информации о существовании их потенциальных потребителей.

На основе фундаментальных представлений об элементах технологических процессов построены наиболее известные классификационные структуры народного хозяйства.

По предмету труда промышленность разделяют на добывающую и обрабатывающую.

Добывающая промышленность занимается извлечением сырья из естественных, природных запасов. Предметом труда в ней являются полезные ископаемые.

Обрабатывающая промышленность превращает продукцию добывающей промышленности (сырье), а также собственную продукцию (основные материалы) в товары с более высокой степенью обработки. Соотношение добывающей и обрабатывающей промышленности России составляет 3:1 и имеет тенденцию к повышению.

По использованию готовой продукции промышленность делят на две группы: А и Б. Группа А производит в основном орудия и средства труда, группа Б выпускает предметы народного потребления (легкая, пищевая промышленность и т.п.)

Промышленность в совокупности с сельским хозяйством и промышленной инфраструктурой (транспорт, связь), предприятиями торговли, бытового обслуживания и коммунальными составляют *производственную сферу* народного хозяйства страны.

В *непроизводственную сферу* входят наука, искусство, просвещение, здравоохранение, государственный аппарат управления, армия и некоторые другие структуры.

Анализ технологических процессов показывает, что, несмотря на их разнообразие, в них есть устойчивые и постоянные элементы: природные ресурсы в целом, топливо и, в расширенном варианте, вода и воздух в частности.

1.4. Постоянные компоненты природной среды в технологических процессах

1.4.1. Топливо

1.4.1.1. Общие сведения

Топливом называют органические вещества или их компоненты, способные при взаимодействии с кислородом поддерживать самопроизвольный процесс горения с выделением большого количества тепла, достаточного для использования в других технологических процессах. В этом своем качестве топливо имеет огромное народнохозяйственное значение. Оно является энергетической базой всех отраслей промышленности, сельского хозяйства, коммунально-бытового сектора. Не менее важна роль этих органических веществ как источников первичного сырья для ряда отраслей промышленности.

Следует сказать, что классическое понятие об органическом характере топлива в настоящее время является недостаточно полным, ибо не охватывает такого современного источника получения тепла, как атомная и, в более широком смысле, ядерная энергия.

Можно отметить также, что большое количество тепла выделяется и при окислении ряда неорганических веществ, как металлов (алюминий, магний, натрий, калий, литий), так и металлоидов (фосфор). Многие из этих веществ входят в состав термитных смесей. Однако по ряду причин (дефицитность, высокая стоимость и т.д.) указанные неорганические материалы в чисто энергетических целях практически не используются.

С учетом изложенного можно говорить о топливе как о веществах, при химических или ядерных превращениях которых выделяется количество тепла, достаточное для использования в других технологических процессах. В рамках такого определения все виды топлива следует разделить на *химическое* и *ядерное*. В данном разделе оно рассматривается в традиционном понимании, т.е. как вещества органического происхождения.

Разработано несколько классификаций топлива.

По *агрегатному состоянию* его подразделяют на твердое (угли, торф, древесина, сланцы), жидкое (нефть и нефтепродукты), газообразное (природный и попутный газ и т.д.).

По *генезису* топливо делят на *естественное* и *искусственное*, т.е. полученное при переработке естественного топлива или в качестве побочного продукта различных технологических процессов (доменного, коксового производств и др.).

Естественное топливо представлено в основном группой горючих полезных ископаемых, в которую входят все его виды за исключением растительного (древесина, солома и т.п.). Горючие полезные ископаемые относятся к числу невозобновляемых источников топлива и являются предметом рассмотрения в данном разделе. Искусственные виды топлив (получение, свойства) описываются в соответствующих технологических разделах курса.

Основным показателем для всех видов топлива служит *удельная теплота сгорания* — количество тепла, которое выделяется при полном сжигании единицы массы твердого и жидкого топлива или единицы объема газообразного топлива (Дж/кг и Дж/м^3). Для сведения различных видов топлива к единому эквиваленту и для исчисления его общих запасов введено понятие условного топлива.

Условное топливо — это топливо, теплота сгорания которого принята равной 29300 кДж/кг . Теплота сгорания реальных топлив обычно существенно отличается от этой величины. Так, 1 т бурого угля эквивалентна $0,4 \text{ т}$ условного топлива (т.у.т.), каменного угля — 1 т.у.т. , нефти — $1,4 \text{ т.у.т.}$

Удельная теплота сгорания топлива (теплотворная способность) определяется его составом, который представлен горючими и негорючими массами. *Горючая масса* — это органическая часть (основной горючий компонент топлива) плюс горючая неорганическая часть (сера, ее соединения и т.п.). *Негорючая масса* топлива — это зола (неорганический остаток) и влага.

1.4.1.2. Твердые горючие ископаемые

К твердым горючим ископаемым относят уголь, горючие сланцы и торф.

Общая характеристика вещественного состава

Вещественный состав твердых горючих ископаемых разнообразен. Определяют его техническим и элементным анализом, который в сумме составляет *полный анализ* топлива.

При *техническом анализе* обычно находят массовую долю в угле влаги, золы, летучих веществ.

Влага — весьма нежелательная составляющая топлива. Ее наличие понижает содержание других компонентов и вызывает затраты значительного количества тепла на испарение и нагрев паров воды. Кроме того, горючие ископаемые при высоком содержании влаги нетехнологичны (смерзаются, «замазывают» оборудование и т.д.).

Смерзание имеет место при минусовых температурах. Величина влажности, при которой наступает смерзание, зависит от ее вида. Не смерзается топливо с влажностью, равной или меньше влажности воздушно-сухого состояния. В свою очередь, последняя для различных типов топлива неодинакова и определяется его физико-химическими свойствами, в частности величинами удельной поверхности и связанной с нею физической адсорбции. Например, влажность начала смерзания для некоторых типов углей составляет: для антрацита 7,0-7,5; для донецкого каменного угля марки Т — 4,0-4,5; для карагандинского бурого угля — 24,0-25,0% и т.д.

Борьба со смерзаемостью углей, разгрузка его смерзшейся монолитной массы требует значительных затрат. Для размораживания углей вагоны отстаивают в «тепляках» — сооружениях ангарного типа с положительной температурой. В качестве дополнительного средства ускорения размораживания угля используют пар.

При положительных температурах, но влажности более 25-40%, что превышает, по-видимому, максимальную капиллярную влагоемкость (объем всех капилляров) углей, они теряют сыпучесть и при измельчении «замазывают», «забивают» мельницы.

Учитывая отрицательное воздействие высокой влажности горючих полезных ископаемых, потребителю следует отправлять их с влажностью, по крайней мере, не превышающей максимальной капиллярной влагоемкости.

Зола — минеральная негорючая смесь топлива, представленная оксидами кремния, алюминия, кальция, магния, железа, натрия, калия и др.

Зола — весьма нежелательная составляющая. Она снижает долю горючей части, увеличивает механические потери топлива, требует затрат на нагрев, порождает проблему зашлаковывания и сохранения колосников топливосжигающих устройств. Выход золы значителен и в некоторых случаях достигает половины массы топлива. Это создает проблему ее складирования и утилизации. В последние годы разработан ряд направлений использования золы в различных отраслях народного хозяйства, прежде всего для производства строительных материалов и для извлечения рассеянных элементов (германия и др.).

Летучие — вещества, выделяющиеся из топлива при нагревании без доступа воздуха (*сухая перегонка*). В их состав входят CO_2 , CO , CH_4 , C_mH_n , H_2S , H_2 , N_2 , пары смолы и некоторые другие органические соединения. Состав и количество летучих зависят от типа топлива и температуры сухой перегонки.

Под *элементным анализом* твердого топлива понимают содержание в его горючей массе основных элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Они присутствуют во всех видах твердого топлива, образуя сложные соединения, состав которых в большинстве случаев не установлен. Содержание других элементов в горючей части топлива незначительно и привлекает внимание лишь в специальных случаях. Например, фосфор — вредная примесь в металлургических углях.

Углерод — ведущий элемент, при горении которого выделяется основная доля тепловой энергии топлива. В топливе углерод присутствует в виде органических соединений, состав и количественное соотношение которых не установлены.

Водород является важной составляющей топлива. Теплота сгорания одного килограмма водорода в 4,2 раза выше, чем углерода, но содержание существенно меньше, поэтому его значение как источника тепловой энергии также значительно ниже. Водород в топливе находится как в свободном виде, так и в виде различных соединений с углеродом, серой, кислородом.

Азот — балласт органической части топлива, так как не участвует в горении и почти полностью переходит в продукты сгорания. Незначительная его часть при горении образует токсичные оксиды азота переменного состава, представляющие опасность для человека и окружающей среды.

Кислород — нежелательная составляющая, так как тоже является балластом органической части топлива и, кроме того, обесценивает углерод и водород как источники тепловой энергии, образуя с ними ряд негорючих соединений (H_2O , CO_2 и др.).

Сера присутствует в топливе в виде: а) органической серы, связанной с другими элементами органической части топлива; б) колчеданной, или пиритной, серы, связанной с железом в пирит Fe_2S_3 ; в) сульфатной, входящей в соединения типа CaSO_4 , FeSO_4 и т.п. Органическая и колчеданная сера относятся к тепловыделяющим элементам топлива и образуют так называемую *летучую серу*, входящую в состав горючей массы топлива. Сульфатная сера в горении не участвует.

Серу, несмотря на то, что при ее сжигании выделяется большое количество тепла, обычно относят к вредным составляющим топлива. Выделяющийся при сгорании сернистый газ вызывает коррозию оборудования, дымоходов, аппаратуры. Выбросы его в атмосферу загрязняют окружающую среду, вызывают «кислотные» дожди. В коксохимическом производстве сера из углей не удаляется и из кокса попадает в чугун и сталь, снижая их качество. Лишь в некоторых случаях, когда технологический процесс требует наличия серы, она является желательной, например в качестве сульфидизатора при шахтной плавке окисленных никелевых руд.

Дадим краткую характеристику отдельных видов твердых горючих ископаемых, за исключением их запасов и уровня добычи, рассматриваемых в «Экономике природопользования» (глава 1).

Уголь

Уголь — осадочная порода, сформированная из остатков отмерших растений в результате их биологических, физико-химических и физических изменений. Он характеризуется большим разнообразием вещественного состава и физических свойств, что обусловлено неоднородностью исходного растительного материала, различием условий и продолжительности углеобразования. В соответствии с этими различиями разработана *промышленно-генетическая классификация* углей с их разделением на антрациты, каменные и бурые.

Антрацит — уголь с наибольшим (свыше 90%) содержанием углерода и малым (ниже 8%) количеством летучих в горючей массе. Теплота сгорания антрацита превышает теплоту сгорания условного топлива, достигая 33000 кДж/кг. Ввиду большой теплоты сгорания и высокой температуры горения он широко используется в промышленности и, вследствие его повышенной прочности, может без разрушения перевозиться на значительные расстояния.

Недостаток антрацита — растрескивание и рассыпание при горении. Для устранения этого недостатка применяют термическую обработку антрацита при 1150°С в шахтных печах с ограниченным количеством воздуха, получая *термоантрацит*. Он обладает большой пористо-

стью, прочен и не растрескивается при горении. Теплота сгорания термоантрацита достигает 35700 кДж/кг, его применяют в металлургической промышленности.

Доля антрацита в мировых запасах угля невелика (около 3%). На территории СНГ его запасы сосредоточены в Донецком бассейне и Егоршинском месторождении (Урал).

Каменный уголь имеет меньшее (до 80%) содержание углерода и большее в сравнении с антрацитом (на уровне 40%) количество летучих в горючей массе. Содержание золы в каменном угле, как и в антраците, составляет 5-30% при теплоте сгорания 30000 кДж/кг.

Каменный уголь широко используется как технологическое топливо в энергетической промышленности и, главное, для производства кокса. Все коксующиеся и большинство энергетических углей подвергаются обработке с целью удаления негорючих веществ, в частности обогащению.

Бурые угли — наиболее низкокачественный тип углей, отличающийся высоким содержанием летучих (40-50%) и золы (до 35% и более), малым — углерода (67-74%), меньшей теплотой сгорания (26000-28000 кДж/кг). Однако их запасы весьма значительны. Они используются в основном для энергетических нужд и частично как сырье для химической промышленности.

Горючие сланцы

Горючие сланцы — углистые породы, содержащие обычно более 50% минеральных веществ карбонатного типа, разлагающихся при нагревании и резко увеличивающих количество летучих.

Экономическая значимость добычи горючих сланцев для некоторых районов велика. Несмотря на низкую рабочую теплоту сгорания (5800-8100 кДж/кг), в качестве топлива их используют в Прибалтике (80% добычи на территории бывшего СССР), в Ленинградской, Куйбышевской и Саратовской областях. Они служат также сырьем для получения минеральных масел, сланцевого дегтя (битума) и горючих газов. Зола сланцев используется при производстве цемента и строительных материалов. Мировые запасы сланцев оцениваются в 26 млрд т.

Торф

Торф представляют ископаемые, сформировавшиеся в результате отмирания и неполного разложения растений в условиях избыточной влажности и затрудненности доступа воздуха, главным образом в условиях болот. Торф является продуктом первой стадии превращения

растительного материала в уголь, в котором основную роль играют процессы биохимической гумификации при участии бактерий и грибов. Продолжительность формирования торфяных пластов, пригодных для разработки, не превышает десятков тысяч лет, что на несколько порядков меньше времени, необходимого для образования углей.

От других почвенных образований торф отличается наличием в нем не более 50% минеральных веществ в абсолютно сухой массе. Влажность его в естественных залеганиях достигает 86-95%.

По теплоте сгорания торф занимает промежуточное положение между древесиной и бурым углем. Его используют как местное топливо, не перевозят на дальние расстояния, так как в нем много воды, он гигроскопичен и крошится при погрузочно-транспортных операциях. Торф применяют также как удобрение в сельском хозяйстве, иногда в качестве строительного материала, для выработки некоторых химических продуктов (восков, парафинов, антисептиков и др.).

1.4.1.3. Нефть

Нефть — маслянистая горючая жидкость от светло-желтого до черного цвета. По химическому составу она является сложной смесью углеводородов парафинового (метанового), нафтенового и ароматического рядов.

Парафины представляют гомологический ряд алифатических (с открытой цепью) углеводородов, имеющих общую формулу C_nH_{2n+2} . Одни из них при положительных температурах газообразны (метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10}). Другие находятся в жидком состоянии (пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} и т.д.) с температурой кипения от $36^\circ C$ (пентан) до $125^\circ C$ (октан). Третьи, начиная с $C_{16}H_{34}$, — твердые вещества. Все углеводороды парафинового ряда не растворимы в воде.

Нафтены, или *циклопарафины*, как и парафины — предельные углеводороды, но имеющие циклическое строение. Их общая формула — C_nH_{2n} . Они были открыты профессором МГУ В.В.Морковниковым в нефти, в связи с чем и получили общее название «нафтены». Индивидуальные названия соединений циклопарафинового ряда строятся аналогично парафиновым углеводородам с приставкой «цикло» (циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.п.).

Ароматические углеводороды относятся к группе циклических углеводородов с полуторными связями и с общей формулой C_nH_n . Из них в нефти присутствуют бензол C_6H_6 (жидкость с температурой замерзания $5,5^\circ C$) и его гомологи (толуол C_7H_8 , стирол C_8H_8).

Помимо углеводородов, в нефти в меньших количествах имеются органические соединения, в состав которых, кроме углерода и водорода, входят кислород, азот, сера и другие элементы. Имеются и высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтовых веществ. Всего нефть включает сотни различных веществ. В ней содержится в среднем 83-85% углерода, 11-14% водорода, 0,3-0,5% серы и около 1% азотистых и кислородных соединений.

Плотность нефти составляет 0,6-1,0 г/см³. Ее сорта с плотностью до 0,9 г/см³ называются легкими, с большей плотностью — тяжелыми. Температура застывания нефти в зависимости преимущественно от состава изменяется от +11 (парафиновая) до -20°С (беспарафиновая). Температура ее кипения обычно ниже 100°С, а теплота сгорания равна 40000-46000 кДж/кг.

1.4.1.4. Газ

Естественное газообразное топливо подразделяется на природный газ, получаемый из чисто газовых месторождений, и на нефтяной промысловый газ, добываемый при эксплуатации нефтяных месторождений попутно.

Природный газ содержит предельные углеводороды: метан (в основном), этан, пропан, бутан, а также сероводород, углекислый газ, гелий и аргон. Состав газа, об. %: 80-97 CH₄; 0,5-4,0 C₂H₆; 0,2-1,5 C₃H₈; 0,1-1,0 C₄H₁₀; 0,0-1,0 C₅H₁₂, а также 0,1-8,5 CO₂; 0,5-14 N₂ и 0,0-3,6, но иногда до 26% H₂S. Теплота его сгорания составляет 24000-42000 кДж/кг, плотность — 0,73-1,0 кг/м³.

При определенной концентрации природного газа в воздухе (4,5-13,5%) образующаяся газовоздушная смесь воспламеняется.

Природный газ — высококалорийное топливо, удобное для транспортировки на большие расстояния, полностью сгорает при использовании. Себестоимость его добычи более чем в 10 раз ниже себестоимости угля.

Попутный нефтяной газ может присутствовать в нефтяных залежах в значительных количествах — до 150-300 м³ на 1 т нефти. Прежде попутный газ не находил применения и на нефтепромысле сжигался. Однако возможности использования попутного газа даже шире, чем природного, так как состав его разнообразнее. В российских месторождениях он содержит, об. %: 18-54 CH₄; 7-22 C₂H₆; 5-22 C₃H₈; 1-10 C₄H₁₀; 3-7 C₅H₁₂ и других парафинов, 0,1-2,7 CO₂; 0,8-2,5 H₂; 5-57 N₂. Хотя в попутном газе заключено меньше метана и больше азота, чем в природном газе, в нем значительно больше других углеводородов. Поэтому при его химической переработке можно получить

больший спектр веществ. Теплота сгорания попутного газа составляет 21000-61000 кДж/м³, плотность — 1,16-1,38 кг/м³.

Наибольшее количество попутного газа добывается на нефтяных месторождениях Тюменской и Куйбышевской областей, Татарстана и Башкирии.

В целом природный и попутный нефтяные газы являются не только топливом, но и сырьем промышленности органического синтеза. Из них получают сажу, метиловый спирт, ацетилен, формальдегид и другие вещества, производство которых обходится намного дешевле, а иногда и проще, чем из иного сырья.

1.4.1.5. Сжигание топлива

Как отмечалось, назначение топлива — обеспечить при сгорании выделение тепла, достаточного для использования в других технологических процессах. В современных технологиях в основном используют природное топливо всех трех агрегатных состояний. В ряде случаев применяют не только природное топливо, но и продукты его частичной или полной переработки (мазут, кокс), а также отходящие газы некоторых производств (доменный, коксовый и др.).

В качестве твердого топлива сжигают обычно кокс и тонкоизмельченную угольную пыль. Кокс, помимо обеспечения процесса горения, в условиях доменной плавки в черной металлургии и шахтной плавки в цветной поддерживает также хорошую газопроницаемость столба шихтовых материалов и является сильным восстановителем оксидов металлов при высоких температурах. Угольная пыль может сжигаться горелками в пламенном пространстве печи или инжектироваться дутьем в слой шихты, заменяя часть кокса, как это практикуется в современном доменном производстве.

Жидкое топливо имеет преимущества перед твердым при использовании в пламенных печах, например мартеновских. Оно может быть диспергировано на очень мелкие частицы, практически не содержит золы, обеспечивает полноту сгорания. Жидкое природное топливо (нефть) дефицитно, поэтому используют главным образом *мазут* — один из продуктов переработки нефти (см. разд. 11.2).

Высокая стоимость, дефицитность мазута и нефти заставляют переводить технологические агрегаты на более дешевое газообразное топливо. Оно технологичнее, так как легко смешивается с воздухом, обеспечивает точное регулирование и полноту процесса сжигания. Широко применяют как природное, так и искусственное газообразное топливо. К последнему относятся доменный, генераторный, смешанный, коксовый газы, попутно получаемые, за исключением генераторного газа, в

металлургических переделах. В смешанном газе содержится 40-50% коксового газа и 60-50% доменного. Генераторный газ — это продукт газификации углей воздухом, обогащенным кислородом, воздушным дутьем или водяным паром. Все перечисленные газы — основное топливо мартеновских и нагревательных печей. Некоторые их характеристики рассмотрены в главе 6.

Сжигание топлива — это физико-химический процесс соединения его составляющих с окислителем (обычно кислородом), сопровождаемый интенсивным выделением тепла и быстрым повышением температуры продуктов сгорания. В зависимости от вида топлива и типа металлургических печей, сжигание реализуют в форме факельного, вихревого или слоевого горения.

Факельное горение осуществляют вдуванием смеси газообразного, жидкого или пылевидного топлива с воздухом в рабочее пространство печей, где она сгорает в ограниченной зоне (факеле). Этот процесс наиболее часто применяют в пламенных печах, сжигая топливо в горелочных устройствах. Пламя представляет собой светящийся объем движущихся газов, в котором совершается процесс горения. Факел составляет резко очерченную, хорошо видимую часть пламени, непосредственно примыкающую к горелочным устройствам. В факеле сосредоточены наиболее высокие температуры, и, как правило, он должен непосредственно излучать на нагреваемые предметы.

Вихревое горение применяется для смеси измельченного твердого топлива и воздуха, которая совершает вихреобразное движение по спирали в камере горения. Данный вид сжигания характерен для плавильных печей взвешенного состояния и циклонных топков.

Слоевое горение имеет место при сжигании кускового топлива в слое, продуваемом воздухом. Оно реализуется в шахтных печах, включая доменные, в газогенераторах и колосниковых топках.

Образующаяся при сгорании топлива газовая атмосфера является окислительной, если в ней содержится 3-5% и более кислорода, нейтральной (концентрация кислорода не превышает 1-2%) и восстановительной (кислорода нет, но имеются водород, углерод и другие соединения с восстановительным потенциалом). В окислительной атмосфере углеводороды, водород и углерод топлива образуют воду и диоксид углерода; в восстановительной среде продукты сжигания содержат моноксид углерода и водород, т.е. топливо сгорает не полностью, при этом выделяется меньшее количество тепла.

Экологичность процессов сжигания может быть существенно повышена усовершенствованием технологических режимов их реализации. Это позволяет сократить количество вредных веществ, в частности оксидов азота, выделяющихся при сжигании (подробнее кн. 2, разд. 3.4.3.2).

1.4.2. Вода

Облик Земли, возникновение и развитие жизни, все стороны человеческого бытия тесно связаны с водой и ее свойствами. Она является основной частью животного и растительного мира. В тканях человека содержится 65-70% воды, в рыбе — 75%, в медузе — 96%, в помидорах — 90%, в картофеле — 76%. Связь живого с водой настолько велика, что позволяет, по выражению акад. В.И.Вернадского, рассматривать «жизнь... как особое царство природных вод».

Основные запасы воды сосредоточены в Мировом океане. Для нужд народного хозяйства и бытовых применяют только пресную воду, составляющую лишь 3,5% ее запасов. К ней относят воду, содержащую менее 1 г солей на 1 л. Воды с большими концентрациями солей относят к соленым.

Пресные воды по генезису подразделяют на поверхностные (реки, озера, болота, ледники), атмосферные и подземные. Распределение мировых запасов пресной воды по отдельным ее источникам дано ниже.

Местонахождение	Объем, км ³	Доля от земных запасов, %
Ледники и снега	24 млн	1,74
Подземные воды	23,7 млн	1,71
Озера	176400	0,013
Болота	11470	$0,8 \times 10^{-3}$
Руслу рек (единовременный объем)	2120	$0,2 \times 10^{-3}$
Атмосферная вода	12900	0,01

Запасы пресных поверхностных вод СНГ равны примерно 40,4 тыс. км³. Распределены они следующим образом, тыс.км³: озеро — 26, в том числе Байкал — 23; ледники — 11,4; болота — 3.

Все воды содержат большое количество растворимых и нерастворимых примесей. К растворимым относятся соли различных кислот (карбонаты кальция, магния, натрия, калия, а также сульфаты, хлориды) и газы (кислород, двуокись углерода, сероводород, оксиды азота и серы). Нерастворимые примеси в значительной степени представлены механическими взвесями песка, глины и т.п.

В зависимости от назначения, вода подразделяется на *промышленную* и *питьевую*.

Для питьевой воды главными критериями являются токсичность примесей, количество находящихся в ней микробов, запах, цвет, вкус.

Для промышленных вод основными показателями служат общее содержание солей, жесткость, количество растворенных газов и механических примесей. Наиболее важное значение для них имеет жесткость воды, обусловленная присутствием солей кальция и магния.

Вода из естественных источников, если она по тем или иным показателям непригодна для питьевых, хозяйственных и бытовых нужд, проходит водоподготовку, представляющую комплекс мероприятий и технологических процессов, обеспечивающих получение воды требуемого качества.

Объемы забора воды для технолого-экологических целей весьма существенны. В России в 2003 г. они составили 82,4 млрд т, в том числе из поверхностных вод — 65,8 млрд т, из подземных источников — 11,0 млрд т, из морских водоемов — 5,6 млрд т. Кроме того, 115-120 млрд т воды использовано повторно в оборотном водоснабжении, т.е. этот природный ресурс оказывается наиболее используемым видом природного сырья.

1.4.3. Воздух

Воздух, как и вода, является наиболее общим и распространенным видом сырья.

Сухой воздух содержит, об. %: 78 N₂; 21 O₂; 0,94 Ar; 0,03 CO₂ и некоторые другие газы. Содержатся в воздухе также водяные пары, пыль и иные примеси. Охарактеризуем основные составляющие воздуха.

Кислород — газ без цвета, запаха, вкуса. Плотность его 1,43 кг/м³ при температуре 0°С и нормальном давлении. При понижении его доли в воздухе до 17% человек начинает ощущать одышку и сердцебиение, а концентрация кислорода 12% и менее для него смертельна. Кислород воздуха обеспечивает процессы окисления, в том числе горения, в подавляющем большинстве технологических процессов металлургической, машиностроительной, химической, топливной и других отраслей народного хозяйства.

Азот — газ без цвета, запаха и вкуса. Плотность его 1,25 кг/м³. Он инертен, не поддерживает дыхания и горения, однако при высоких температурах (1300°С и более) частично взаимодействует с кислородом, образуя ядовитые оксиды азота. Азот применяется в ряде химических производств, например в синтезе аммиака, а также для создания инертных сред, особенно при хранении сельскохозяйственной продукции.

Углекислый газ бесцветен, имеет плотность 1,98 кг/м³, слегка кисловат, не горит и не поддерживает горения, хорошо растворим в воде. Он слабо ядовит, но при концентрациях 20-25% CO₂ наступает смер-

тельное отравление. Углекислый газ используется в ряде технологических процессов, при производстве искусственных горючих газов, для создания защитной атмосферы (сварка, хранение сельскохозяйственной продукции).

Водяные пары — обязательный компонент атмосферы, определяющий ее влажность. В воздухе может содержаться только ограниченное максимально возможное количество паров воды, зависящее от температуры (*абсолютная влажность*). Абсолютная влажность повышается с увеличением температуры и падает с ее снижением. Излишняя влага воздуха выделяется в виде осадков. Реально влажность воздуха обычно ниже абсолютной, и для ее характеристики введено понятие *относительной влажности*. Она выражает в % отношение фактической влаги, содержащейся в единице объема воздуха, к ее абсолютной влажности при данных температуре и давлении.

Пыль и другие примеси (газы) выбрасываются в атмосферу различными технологическими производствами. Реагируя с влагой воздуха, многие примеси, например SO_2 , выпадают на Землю в виде растворов соответствующих кислот («кислотных» дождей), поражающих растительный и животный мир. Поэтому для атмосферы, водоемов, почвы устанавливаются предельно допустимые концентрации сбрасываемых в них вредных примесей.

1.4.4. Энергия

Все технологические процессы в промышленности связаны с затратой или выделением энергии. Она используется на всех этапах природопользования и стадиях технологического процесса.

1.4.4.1. Виды и источники энергии

Основными видами применяемой энергии являются механическая, электрическая, тепловая. Главная особенность энергии — взаимопревращение одного ее вида в другой.

Механическая энергия (потенциальная и кинетическая) для непосредственного выполнения работы в настоящее время используется относительно редко. Примерами служат: помол зерна на водяной мельнице, работа часового механизма за счет энергии сжатой пружины, процессы механической обработки изделий и хозяйственные работы за счет мускульной энергии человека и животных (сверление, резка, переноска тяжестей и т.д.).

Основной недостаток механической энергии заключен в трудностях, связанных с ее передачей на значительные расстояния. Для этого обычно используют различные зубчатые механизмы и трансмиссии. Однако они громоздки, металлоемки и нетехнологичны, имеют низкий коэффициент полезного действия. Поэтому механическую энергию зачастую превращают в более удобные для передачи и использования формы, прежде всего в электрическую.

Электрическая энергия — наиболее технологичный вид энергии, широко применяемый в народном хозяйстве. Она легко превращается в другие виды энергии и передается на значительные расстояния (разд. 14.1.5).

Наиболее существенный недостаток электроэнергии — необходимость ее использования или превращения в другие виды энергии непосредственно в момент получения. Этот недостаток на современном уровне развития науки и техники представляется уже принципиально преодолимым в свете открытия явления сверхпроводимости и создания материалов, в которых она сохраняется при температурах, все более приближающихся к обычным (разд. 1.4.4.2).

Тепловая энергия широко применяется для выработки электроэнергии и непосредственно в технологических процессах (нагревание, сушка, плавление, выпаривание), для отопления и других коммунально-бытовых нужд. Обычно источником тепловой энергии является теплота сгорания топлива, но могут быть использованы и другие реакции, протекающие с ее выделением. Например, теплота, освобождающаяся при производстве аммиачной селитры, направляется на выпаривание реакционной массы и ее кристаллизацию.

В качестве теплоносителей используют пар, горячую воду, топочные газы, металлические расплавы и т.п.

К недостаткам тепловой энергии относится невозможность передачи ее на дальние расстояния из-за значительных потерь в окружающую среду.

Все источники энергии по степени их воспроизводимости делят на невозобновляемые (горючие полезные ископаемые, ядерное топливо) и возобновляемые (энергия воды, ветра, солнца, морских приливов, геотермальные источники и т.д.). В настоящее время подавляющая часть энергии вырабатывается из невозобновляемых источников, запасы которых исторически ограничены. Перед человечеством реально встает проблема обеспечения своей жизнедеятельности дешевой энергией, ресурсы которой в обозримом будущем должны быть практически неисчерпаемы. Решение этой задачи в свою очередь раскроет перед обществом неограниченные источники экономически выгодного для переработки первичного сырья и позволит экономически эффективно выполнить любой необходимый объем работ и мероприятий по ликвидации возникающих экологических проблем (кн. 4, разд. 1.5).

Решение столь грандиозной задачи в ближайшей исторической перспективе видится в освоении процесса управляемого ядерного синтеза, а в более отдаленной — в использовании возобновляемых источников энергии, в частности неисчерпаемой энергии Солнца.

Естественно, что выдать принципиальные решения таких экстраординарных проблем, лежащих вне пределов имеющейся народнохозяйственной практики, создать первые действующие модели и экземпляры новых устройств и технологий могут только ученые, опираясь на весь накопленный к настоящему времени научный, технологический и организационный потенциал общества.

Сказанное подтверждается всей историей великих открытий науки, в частности отмеченного выше явления сверхпроводимости.

1.4.4.2. Явление сверхпроводимости

Ее, казалось бы, обнаружили случайно. В 1908 г. нидерландский физик Хейке Камерлинг-Оннес получил жидкий гелий, приблизившись к температуре лишь на 1 градус выше абсолютного нуля. Располагая такой техникой, он решил прежде всего проверить замеченный ранее эффект увеличения электропроводности с понижением температуры. Совершенно неожиданно в 1911 г. Камерлинг-Оннес обнаружил, что при температуре жидкого гелия сопротивление ртутного проводника внезапно снижается в миллионы раз и практически исчезает. Это явление получило название «сверхпроводимость». Открытие Камерлинг-Оннеса произвело большое впечатление на ученых, и уже в 1913 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике.

Над теорией сверхпроводимости в течение нескольких десятилетий работали многие ученые из Германии, США, Великобритании и других стран. Однако современная ее версия, известная как «БКШ-теория», в окончательном виде была опубликована только в 1957 г. Бардиным, Купером и Шриффером, сотрудниками Иллинойского университета. Она объясняет явление сверхпроводимости как движение электронов через кристаллическую решетку. За выдающийся вклад в понимание столь сложного явления все три исследователя в 1972 г. были удостоены Нобелевской премии по физике. Для Джона Бардина она была второй (редчайший случай в истории науки). В 1956 г. он уже получил Нобелевскую премию за создание первого полупроводникового прибора — транзистора.

Открытие сверхпроводимости обещало захватывающую перспективу ее практического использования. Прежде всего она давала возможность сохранения выработанной электроэнергии в каком-либо сверх-

проводящем контуре без ее потери, с последующей подачей потребителям по мере необходимости.

Однако практическое применение сверхпроводимости вплоть до 90-х годов 20 в. было весьма ограничено вследствие низких рабочих температур, менее 20 К. После открытия в 1986 г. Беднарцем и Мюллером высокотемпературной сверхпроводимости (Нобелевская премия за 1987 г.) с критической температурой 77 К возможности практического использования сверхпроводимости резко возросли. Достигнутая температура ее вышла на уровень, давно используемый промышленностью в широких масштабах, в частности при разделении воздуха на азот и кислород (разд. 10.3). В США и Японии на первом этапе (1998-2010 гг.) планируется создание опытных образцов, а на втором (после 2010 г.) — внедрение созданной техники (новых типов накопителей электрической энергии) в национальные энергосистемы. По оценке Всемирного Банка, к 2020 г. ожидается 100-кратный рост объема продаж сверхпроводящего оборудования и рынок таких устройств может вырасти до 32 млрд дол. (Зотов...).

Пример открытия сверхпроводимости и работ, связанных с ее практической реализацией, как и многих других мировых достижений, указывает на высокую степень зрелости и социальной ответственности передовых стран Запада в использовании фундаментальных результатов науки на благо всех и каждого. Десятилетиями финансируются, казалось бы, отвлеченные исследования «высоколобых», поскольку весь опыт новейшей цивилизации свидетельствует, что наука — одна из немногих надежд на реализацию концепции устойчивого развития человечества (подробнее — кн. 2, разд. 1.9 и кн. 4, разд. 10.2). В итоге — три нобелевских премии по физике, но начало широкого практического использования сверхпроводимости — через 100 лет после ее открытия.

Власти России далеки от понимания предназначения науки. В советские времена они позволяли себе использование научных сотрудников на примитивных сельскохозяйственных работах. При этом притока крестьян в научные лаборатории даже сельскохозяйственного профиля в период межсезонья, разумеется, не было. В постсоветской России мода на другие порочные идеи: науку — на «хозрасчет», направление исследований — по усмотрению чиновников!

1.5. Шихтовые и футеровочные материалы, основные параметры технологических процессов

Подлежащее переработке сырье после его добычи, а в случае необходимости после его предварительной подготовки, в большинстве случаев используют в составе *шихт*, т.е. смеси нескольких материалов. Шихты типичны для черной и цветной металлургии, коксохимии, производства цемента, варки стекла, технологий основной химии. По составу они обычно представляют смесь исходных и *флюсующих* материалов, оптимальную по химическому и минералогическому составу для переработки с точки зрения наиболее полного извлечения ценных компонентов с получением качественного товарного продукта при наименьших затратах. Значительная часть компонентов шихты не переходит в товарный продукт и при переработке образует твердые, жидкие или газообразные отходы. К твердым относятся шлаки (металлургические, химические, топливные), золы, пыли; к жидким — различные фильтраты, сливы, стоки, технологические туманы; к газообразным — отходящие производственные газы.

Флюсы представляют собой добавки, необходимые для придания требуемых технологических качеств шихте (оптимальной температуры плавления, вязкости, других физических свойств), обеспечивающих наиболее полное и быстрое отделение извлекаемых и других компонентов шихты друг от друга.

Технологические процессы протекают в агрегатах разнообразных конструкций и форм, которые в ряде случаев достигают громадных размеров: до 250 м в длину (печи для обжига цементного клинкера и обжиговые машины для производства железорудных окатышей), до 100 м в диаметре (сгустители в обогащении полезных ископаемых), до 100 м в высоту (грануляционные башни в производстве азотных удобрений). Внутренний объем технологических аппаратов может достигать нескольких десятков тысяч кубических метров, а их единичная мощность — нескольких миллионов тонн перерабатываемого сырья в год.

Весьма существенны диапазоны давлений и температур, реализуемых в технологиях. Так, даже в крупнотоннажных процессах, протекающих в вакууме, величина остаточного давления зачастую не превышает 0,1 Па (индукционные печи для выплавки металла), а некоторые автоклавные технологии и производство азотной кислоты ведут при давлении порядка 40 МПа. Разделение воздуха на азот и кислород осуществляют при температуре -190°C , а некоторые металлургические процессы — при 2000°C и более. Управляемый термоядерный

синтез, возможная основа энергетики будущего, требует для реализации уровня до 200 миллионов градусов.

Для сооружения технологических устройств используют различные конструкционные материалы: сталь, цветные металлы, бетон, кирпич, дерево и т.п. Их выбор обусловлен основными параметрами процесса (давлением, температурой, объемом и количеством реагирующих масс, величинами массо- и теплопереноса) и другими факторами. Конструкционные материалы воспринимают основные несущие строительные нагрузки. Во многих случаях для увеличения сроков службы их защищают от непосредственного контакта с исходными и конечными продуктами технологических процессов, используя футеровку.

Футеровка, т.е. облицовка внутренней поверхности технологических агрегатов (обогажительного и размольного оборудования, металлургических и цементных печей, химических аппаратов, дымовых труб, топок, паровых котлов и т.д.), изготавливается из материалов, обладающих специфическими свойствами, например из огнеупорных, химически стойких и теплоизоляционных.

При работе агрегатов при температуре от нормальной до уровня 1000°С в качестве футеровки используют, по мере возрастания температур, резину, различные виды пластиков, смолы, теплостойкий кирпич, бетон, керамику, литые каменные и другие изделия.

Особую группу футеровочных материалов составляют *огнеупоры*.

Огнеупорами 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.

Огнеупоры в виде штучного материала (кирпича различных размеров и форм) применяют для кладки доменных, сталеплавильных, нагревательных печей черной металлургии, разнообразных печей цветной металлургии, стекловаренных и цементных печей, топок, печных газопроводов, дымовых труб и т.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.).

Основные характеристики этих материалов — огнеупорность, химический состав, термостойкость, пористость и газопроницаемость, механическая стойкость и теплопроводность. Наиболее важны три первых свойства.

Огнеупорность выражает способность материалов выдерживать действие высоких температур, окончательно не расплавляясь. По этому признаку изделия разделяют на три группы с температурой плавления 1580-1770°С (нормальные), 1770-2000°С (высокоогнеупорные) и более 2000°С (высшая огнеупорность).

Химический состав огнеупоров должен соответствовать характеру протекающего в данном агрегате процесса и особенно составу образующегося шлака — кислого или основного. В ином случае шлак энергично взаимодействует с огнеупорами и быстро разъедает кладку. Наименее активны по отношению к ним шлаки с основностью (отношением процентных масс CaO/SiO_2), близкой к единице. Кислыми шлаками (основность менее единицы) быстро разрушаются основные огнеупоры, а основными ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$) — кислая кладка. Весьма агрессивны также шлаки с высоким содержанием FeO , получившие широкое распространение в производстве ряда цветных металлов, в частности при плавке медных руд и концентратов на штейн.

По химико-минералогическому составу огнеупоры делятся на несколько групп.

Кремнеземистые огнеупоры представлены в основном *динасовыми* (92-95% SiO_2) кислыми изделиями на известковой (5% CaO) и глинистой (5% Al_2O_3) связках. К этой же группе относятся кварцевые огнеупоры, содержащие более 99% SiO_2 .

Алюмосиликатные огнеупоры включают *полукислые* ($\leq 70\% \text{SiO}_2$, $\leq 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$) и *нейтральные* огнеупоры. К последним относят широко распространенные *шамотные* (30-45% Al_2O_3 , менее 65% SiO_2) и *высокоглиноземистые* (более 45% Al_2O_3) материалы.

К группе *основных огнеупоров* относят *магнезиальные* различных типов (90% MgO ; 5-7% Fe_2O_3), *хромитовые* ($\geq 30\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, примерно 16% MgO и 18% FeO) и *хромо-магнезитовые* (10-30% Cr_2O_3 ; 30-70% MgO).

Кроме перечисленных огнеупоров массового применения, в ряде случаев используют и другие, относящиеся преимущественно к высшей группе огнеупорности: *углеродистые*, *цирконовые* (на основе $\text{ZrO}_2 \times \text{SiO}_2$), *окисные* (на основе чистых тугоплавких оксидов титана, алюминия, магнезия, бериллия, циркония и др.), *карбидные* и *нитридные*.

Огнеупорность отмеченных выше изделий составляет, °С: динаса 1690-1710, шамота 1580-1730, магнезиальных до 2000 и более, окисных до 3000. Углеродистые огнеупоры практически не плавятся, но при температурах 3000-4000 С и более сублимируют (испаряются).

Термостойкость огнеупоров выражает их способность выдерживать резкие колебания температур без растрескивания и разрушения. Она измеряется числом водяных теплосмен, т.е. количеством раз возможного нагрева торцов кирпича до 850°С и их охлаждения проточной водой до растрескивания изделия. Термостойкость динаса составляет 1-3, шамота 10-25, хромо-магнезита 5-12.

Огнеупорные изделия формуют различными способами (пластическим формованием, полусухим прессованием, трамбованием, выпиливанием из естественной горной массы, изготовлением плавяных литых изделий).

В зависимости от температуры обработки формовок с целью их отвердевания, различают огнеупоры *обжиговые*, т.е. обожженные при определенной температуре, и *безобжиговые*.

Расход огнеупорных материалов зависит от вида процесса и, например, при доменной плавке составляет 4 кг на 1 т чугуна, но может быть в несколько раз большим при получении одной тонны стали.

Относительная стоимость огнеупорных изделий: динасовых — 1; шамотных, магнезитовых и хромо-магнезитовых 0,9-1,3; высокоглиноземистых 1,8-3,1; графитовых — 5; цирконовых — 50.

Фундаментальные теоретические понятия технологий природопользования

2.1. Введение

Как уже отмечалось, в основе значительной части современных технологических процессов, особенно в промышленности, лежат физические, физико-химические и химические явления. Знание их важнейших закономерностей позволяет определить оптимальные условия осуществления и интенсификации существующих технологий, улучшить технико-экономические показатели производства, разработать и внедрить новые способы переработки и использования предметов, орудий и средств труда. Отсюда следует, что глубокое освоение технологических принципов ведущих производств, характеристик сопровождающих их выбросов и сбросов загрязняющих веществ, методов минимизации количества поллютантов в окружающей среде невозможно без знания фундаментальных основ физики, химии и физической химии. Лишь часть из них экологически направленно излагается в вузах. Сказанное оправдывает необходимость, наряду с технологическими, специального рассмотрения таких понятий в рамках единого курса, в объемах, требующихся прежде всего инженерам-экологам. В работе последних значительное место занимают способы разрешения технологико-экологических проблем на основе физических, химических и физико-химических критериев перспективности рассматриваемых вариантов.

Принцип отбора излагаемого материала преследовал цель ознакомить студентов лишь с такими законами и понятиями, которые они, с высокой степенью вероятности, должны постоянно встречать и использовать в своей последующей профессиональной деятельности. Сказанное определяет принятый в учебнике достаточно дискретный характер изложения общих физических, химических и физико-химических основ технологических процессов. Ряд более узких вопросов, имеющих значение лишь для некоторых технологий и природоохранных работ в природопользовании, излагается, по мере необходимости, в отдельных разделах курса. К числу вопросов, являющихся общим теоретическим фундаментом природопользования, отнесены следующие разделы физики, химии и физической химии.

Строение вещества — учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатном состоянии вещества.

Термодинамика — раздел физики и физической химии. Изучает основные соотношения, позволяющие рассчитать количество выделяемого тепла в физических и химических превращениях и совершаемую при этом работу; выявляет возможность самопроизвольного течения процессов в определенном направлении, их равновесие.

Химическая кинетика — раздел физической химии, учение о скорости и молекулярном механизме химических реакций.

Поверхностные явления — совокупность явлений, обусловленная физическими и химическими процессами, протекающими в поверхностном слое жидких и твердых фаз и на границах разделов конденсированных фаз.

Учение о растворах — исследование растворимости, природы растворов, их внутренней структуры и важнейших свойств, зависимости свойств раствора от концентрации и химической природы компонентов.

Коллоидная химия — раздел физической химии, который рассматривает особые гетерогенные сильно раздробленные системы, получившие название коллоидных.

2.2. Агрегатные состояния вещества и фазовые переходы

В большинстве случаев каждое вещество в зависимости от внешних условий (температуры и давления) может находиться в определенных физических состояниях (газообразном, жидком, твердом, плазменном и др.), получивших название «агрегатные». Однако для некоторых веществ не все агрегатные состояния достижимы. Так, карбонат кальция (известняк) при обычных или близких к ним давлениях окружающей среды не удастся получить ни в жидком, ни в газообразном состоянии, так как он разлагается при нагревании раньше, чем наступает его плавление или испарение. Вместе с тем возможны условия, при которых вещество присутствует одновременно в двух или даже трех агрегатных состояниях. В частности, вода при $0,01^{\circ}\text{C}$ и давлении 4,58 мм ртутного столба, находится в равновесном устойчивом состоянии в виде льда, жидкости и водяных паров.

Каждому химическому соединению или элементу соответствует одна форма газообразного состояния и одна — жидкого (не считая жидких кристаллов). В твердом же состоянии они могут иметь две и более формы (модификации), отличающиеся внутренним строением и свойствами. Явление существования нескольких модификаций твердого состояния данного вещества или химического элемента называется *поллиморфизмом*. Сравнительная устойчивость конкретной фазы или моди-

фикации зависит от условий, в которых они находятся, в частности от температуры и давления. При их изменении вещество может перейти из одного агрегатного состояния или полиморфной формы в другие.

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное определяется как *парообразование*. В частном случае, когда парообразование происходит только на поверхности жидкости, процесс называется *испарением*. Обратный переход газа в жидкое состояние есть *сжижение*.

Переход из твердого состояния в газообразное определяется как *возгонка* или *сублимация*. Обратный переход из газообразного состояния в твердое именуется *десублимацией*.

Примерами сублимации являются сушка продуктов, охлаждение «сухим льдом» (твердым диоксидом углерода), который непосредственно переходит в газообразное состояние. Явление десублимации лежит в основе выпадения инея на почву, замерзания стекол в окнах помещений и других природных процессов.

Переход газообразного вещества в жидкое или твердое состояние (сжижение и десублимация) объединяются общим понятием *конденсации пара*. В связи с этим твердое и жидкость рассматриваются как *конденсированное состояние*.

Переход из твердого состояния в жидкое считается *плавлением*, а обратный процесс — *отвердеванием* (или *замерзанием*, если оно имеет место при невысокой температуре). Переход из одной модификации твердого состояния в другую называется *полиморфным превращением* или просто *переходом*.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое или полиморфное превращение сопровождаются выделением или поглощением теплоты (парообразования или испарения, сублимации, плавления, полиморфного превращения и т.д.).

По характеру теплового явления (поглощение или выделение тепла) можно судить, в каких температурных условиях то или иное агрегатное состояние и полиморфные формы вещества устойчивее. При более высоких температурах устойчивее те состояния и формы, переход в которые протекает с поглощением тепла, а при более низких — те, переход в которые обусловлен выделением тепла. В рассмотренных выше случаях плавление и испарение сопровождаются поглощением теплоты, поэтому жидкое состояние заметно устойчивее твердого при более высоких температурах, а газообразное состояние устойчивее жидкого при еще более высоких температурах.

Представляется, что во всех рассмотренных случаях в специфической форме проявляется всеобщий закон инерции. Он заключается в том, что любая материальная система стремится сохранить состояние, в котором она находится, и противодействовать изменениям,

которым подвергается. Применительно к химическим и физико-химическим процессам их инертность выражается в принципе Ле Шателье (см. также разд. 2.7.4).

2.3. Газы

2.3.1. Общие представления

Характерной особенностью газообразного состояния является то, что практически отсутствуют силы взаимного притяжения между молекулами вещества и они не способны удерживаться друг возле друга. Поэтому газы могут неограниченно расширяться, занимая весь предоставленный им объем. В технологических процессах объем и форма газообразного тела идентичны объему и форме технологического пространства, в котором он находится (сосуд, автоклав, цилиндр поршня, внутреннее пространство плавильной печи и т.д.). Незначительность сил молекулярного взаимодействия между частицами газа позволяет ввести понятие «идеальный газ».

Идеальный газ — это такой гипотетический газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом и занимают нулевой объем. Соотношения между давлением, объемом и температурой газов устанавливают законы идеальных газов: объединенный газовый закон, законы для изобарического, изохорического и изотермического процессов. Реальные газы обычно хорошо подчиняются законам идеальных газов при давлениях, менее или несущественно превышающих атмосферное, и при температурах, близких к температуре окружающей среды или более высоких. Поэтому законы идеальных газов находят широкое применение в природопользовании, в частности при расчетах количества, состава газов, выделяющихся при горении и в других технологических процессах, сопровождаемых их образованием.

2.3.2. Законы идеальных газов

2.3.2.1. Объединенный газовый закон

Объединенный газовый закон, или *уравнение состояния идеального газа*, устанавливает соотношение между тремя основными термодинамическими параметрами газа: давлением p , объемом v и абсолютной температурой T (при произвольном числе n молей вещества):

$$pv = nRT, \quad (2.1)$$

где R — коэффициент пропорциональности, или универсальная газовая постоянная.

Уравнение (2.1) в западной научно-технической литературе известно как уравнение Клапейрона, впервые установившего соотношение между давлением, объемом и температурой газов. В отечественной литературе оно определяется как уравнение Менделеева, Менделеева-Клапейрона, Клапейрона-Менделеева (Д.И. Менделеев впервые дал современную запись объединенного газового закона в виде уравнения (2.1)). Отнеся уравнение (2.1) к одному молю ($n = 1$) и обозначив объем этого моля через V , получим:

$$\rho V = RT. \quad (2.2)$$

Известно, что мольный объем всех газов одинаков и равен 22,4 л (под молем вещества понимается число граммов, численно равное относительной молекулярной массе вещества). В технике используют также понятие килограмм-моля, объем которого равен 22,4 м³. Величина универсальной газовой постоянной, в зависимости от размерности выбранных единиц измерения давления и температуры, равна

$$8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}; 8,31 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \times \text{К}}; 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \times \text{К}}; 0,082 \frac{\text{л} \times \text{атм}}{\text{моль} \times \text{К}} \text{ и т.д.}$$

Частным случаем уравнения состояния идеального газа являются законы, описывающие его поведение в условиях, когда один из термодинамических параметров остается постоянным, т.е. имеет место *изо-процесс* (изос — равный, одинаковый). Различают изохорический ($V = \text{const}$), изобарический ($p = \text{const}$) и изотермический ($T = \text{const}$) процессы.

2.3.2.2. Законы изопроцессов

Изохорический процесс подчиняется закону французского физика Шарля (1787 г.) — для данной массы газа при постоянном объеме давление газа прямо пропорционально его абсолютной температуре:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.3)$$

Изобарический процесс подчиняется закону французского физика Гей-Люссака (1802 г.) — для данной массы газа при постоянном давлении объем газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.4)$$

Изотермический процесс в газе впервые был изучен английским ученым Р.Бойлем (1660 г.) и несколько позднее независимо от него французским ученым Э.Мариоттом. Открытый ими закон *Бойля-Мариотта* гласит: произведение давления данной массы газа на его объем постоянно, если температура газа не меняется:

$$pV = \text{const.} \quad (2.5)$$

2.3.3. Уравнение состояния реальных газов

Из реальных газов ближе всего по свойствам к идеальному газу водород, гелий, неон, т.е. газы с наиболее низкой критической температурой, составляющей $-240\text{--}268^\circ\text{C}$. Довольно хорошо законы идеальных газов описывают поведение в обычных условиях таких газов, как азот, кислород, аргон, оксид углерода, метан, критическая температура которых составляет $-82\text{--}147^\circ\text{C}$. Для газов этих групп даже при повышении давления до 5 МПа отклонения величины p от значений, получающихся по уравнению состояния идеального газа, не превышают 5%. Для легко конденсируемых газов (диоксид углерода, диоксид серы, хлор) с положительными критическими температурами $31\text{--}158^\circ\text{C}$ величины соответствующих отклонений достигают 2-3% уже при атмосферном давлении.

Критической температурой называют такую, выше которой ни при каком давлении не происходит конденсации газа в жидкость, т.е. не могут быть получены два агрегатных состояния — жидкое и паробразное. При критической температуре поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю, т.е. исчезает поверхность раздела фаз жидкое-газ (подробнее разд. 2.9.2).

Отклонение поведения реальных газов от законов идеальных газов объясняется тем, что при высоких давлениях молекулы реального газа сближаются настолько, что между ними возникают заметные силы притяжения. Существенное влияние начинает оказывать и собственный объем молекул. Сказанное относится и к реальным газам при низких температурах.

Для описания поведения реальных газов было разработано и предложено несколько уравнений, точнее описывающих их состояние, чем законы идеальных газов. Одним из наиболее ранних и известных является *уравнение Ван-дер-Ваальса*. В его основе лежит уравнение состояния идеальных газов, в которое введены поправки на собственный объем молекул b и на их взаимное притяжение (a/V^2) .

Для одного моля вещества это уравнение записывают следующим образом:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2.6)$$

Величины a , b принимают постоянными. Значения их для различных газов приводятся в справочниках.

2.4. Жидкости

2.4.1. Общие представления

Жидкости — это вещества, которые сохраняют свой объем, но не имеют постоянной формы, принимая форму сосуда, в котором находятся.

Сохранение объема жидкости показывает, что между ее молекулами действуют силы притяжения, а расстояние между молекулами меньше радиуса молекулярного взаимодействия. Иными словами, в объеме, размеры которого меньше радиуса действия сил молекулярного взаимодействия, наблюдается упорядоченное расположение молекул жидкости. Однако в объеме с размерами больше радиуса взаимодействия сил молекулярного притяжения доминируют силы броуновского движения молекул, что приводит к их хаотическому перемещению. Таким образом, все пространство, занятое жидкостью, состоит как бы из множества зародышей кристаллов, которые, однако, неустойчивы, распадаются в одном месте, но снова возникают в другом. В этом смысле говорят, что в жидкости существует *ближний порядок*. По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами.

Из явлений, связанных со свойствами жидкости, наиболее часто в технологических процессах имеют дело со смачиванием и капиллярными явлениями.

2.4.2. Смачивание и капиллярные явления

Если опустить стеклянную палочку в ртуть и затем вынуть ее, то ртути на ней не окажется. Если же палочку опустить в воду, то после извлечения на ее конце обнаружится капля воды. Из сказанного следует, что молекулы ртути притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам стекла, а молекулы воды притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам стекла. Если молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *смачивающей* это вещество. Если молекулы жидкости при-

тягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твердого вещества, то жидкость называют *не смачивающей* это вещество.

В целом при контакте жидкости с поверхностью твердого тела можно выделить два предельных случая: поверхность твердого тела горизонтальна, и поверхность твердого тела вертикальна.

Рассмотрим вариант с горизонтальной поверхностью.

При нанесении капли на твердую горизонтальную поверхность в атмосфере воздуха возникает периметр соприкосновения капли с поверхностью (периметр смачивания), в каждой точке которого сходятся силы поверхностного натяжения на границе твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ. Силы поверхностного натяжения, как известно из школьного курса физики, действуют вдоль поверхности. Произвольная точка периметра смачивания станет точкой приложения трех указанных сил (рис. 2.1). При этом сила поверхностного натяжения $\sigma_{ТГ}$, действующая на границе раздела твердое тело-газ, может быть больше, равна или меньше силы поверхностного натяжения (более строго — межфазного натяжения) $\sigma_{ТЖ}$ на границе твердое — жидкое. В случае, когда $\sigma_{ТЖ}$ меньше, чем $\sigma_{ТГ}$, наша система, как и любая другая, продвигаясь к состоянию с минимумом свободной энергии, будет стремиться заменить поверхность с большим энергетическим потенциалом $\sigma_{ТЖ}$ на поверхность раздела фаз с меньшим энергетическим потенциалом $\sigma_{ТЖ}$. Капля начнет растекаться по твердой поверхности, смачивать ее (рис. 2.1, а). Противоположная картина сложится, если $\sigma_{ТЖ}$ больше $\sigma_{ТГ}$ (рис. 2.1, б).

При достижении равновесия получим соотношение, называемое уравнением Юнга:

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} \cos \Theta \tag{2.7.}$$

где Θ — угол смачивания, образуемый каплей на поверхности твердого тела (измеряется со стороны жидкости).

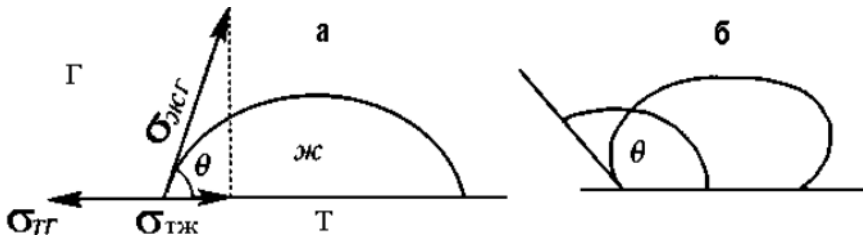


Рис. 2.1. Краевые углы для смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей

Из рис. 2.1 следует, что при $\Theta < 90^\circ$ жидкость смачивает, а при $\Theta > 90^\circ$ не смачивает поверхность твердого тела (подложку). При полном смачивании $\cos \Theta = 1$ и жидкость растекается по поверхности твердого тела. Получить на поверхности тела каплю при полном смачивании нельзя. Полное несмачивание, т.е. краевой угол, равный 180° , практически не встречается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. Однако теоретически капля жидкости на горизонтальной поверхности твердого тела в этом случае должна иметь форму шара.

Значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел, в воздушной атмосфере равны: кварц и кальцит — 0 , малахит — 17 , пирит — $26-33$, графит — $55-60$, тальк — 69 , сера — 78 , парафин — 106° .

При вертикальном расположении твердой поверхности краевой угол Θ также сохраняется (рис. 2.2). В варианте смачивания жидкость у краев сосуда, в который она налита, приподнимется, а при несмачивании — опустится. В узких трубках искривится вся свободная поверхность жидкости. При круглом сечении трубки эта поверхность представляет собой часть поверхности сферы, которая называется *мениском*. У смачивающей жидкости образуется вогнутый мениск, а у несмачивающей — выпуклый.

Так как площадь изогнутой поверхности мениска больше, чем площадь внутреннего сечения трубки, то жидкость, стремясь к минимуму энергии, под действием молекулярных сил будет пытаться создать плоскую поверхность. Возникает дополнительное давление P . При смачивании (вогнутый мениск) оно направлено от жидкости, а при несмачивании (выпуклый мениск) — внутрь жидкости. Величина этого

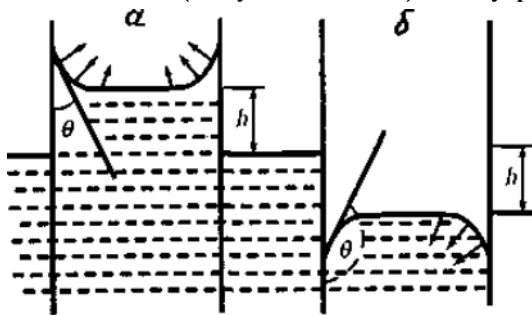


Рис. 2.2. Форма поверхности смачивающей (а) и несмачивающей (б) жидкостей и капиллярные явления в трубках

давления определена французским ученым П.Лапласом и потому его часто называют *лапласовским*.

При погружении узкой трубки в смачивающую жидкость лапласовское давление поднимает последнюю над ее уровнем в широком сосуде с плоским мениском. При несмачивающей жидкости имеет место противоположная картина

(рис. 2.2). Явления, обусловленные втягиванием или выталкиванием жидкости в капиллярах (трубки, диаметр которых соизмерим с диаметром волоса), называются *капиллярными*. Равновесная высота h подъема (опускания) жидкости в капилляре с радиусом r определяется по формуле:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos \Theta, \quad (2.8)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения.

Можно показать, что силы лапласовского давления не только поднимают и опускают жидкость в тонких капиллярах, но и стремятся притянуть (смачивающая жидкость) или оттолкнуть (несмачивающая жидкость) твердые поверхности, в контакте с которыми находятся (частицы круглой формы, параллельные пластины и т.д.).

Явления смачивания и капиллярные явления играют большую роль в природе. По капиллярам растений поднимается влага из почвы, достигая всех его частей вплоть до вершины. По капиллярам почвы влага поднимается на ее поверхность, где испаряется, а земля иссушается. Поэтому ранняя весенняя вспашка земли призвана разрушить капилляры, сохранить подпочвенную влагу, увеличить урожайность. По капиллярам животных кровь поднимается в верхние части тела.

Очевидно, что без капиллярных явлений жизнь на Земле в ее нынешних формах перестала бы существовать. Влага в растениях, кровь в живых организмах и т.п. в отсутствие капиллярных явлений не могли бы подняться в их верхнюю часть. Флора и фауна оказались бы только двухмерными или чрезвычайно низкорослыми, или, возможно, вовсе отсутствовали.

В технике смачивание и капиллярные явления в ряде случаев также играют определяющую роль, например при сушке капиллярно-пористых тел (древесина, бетон, другие строительные материалы), при окомковании мелких руд и концентратов (капиллярные силы обеспечивают получение окатышей), при обогащении полезных ископаемых, где ряд методов основан на различиях в смачиваемости компонентов руд, в процессах пропитки жидкостями различных твердых фаз, в частности огнеупоров — расплавами металлов и шлаков и т.д.

2.4.3. Вязкость и характер течения жидкости

При движении какого-либо тела в жидкости или газе возникают силы, противодействующие этому. Их называют *силами сопротивления среды*. Они вызваны тем, что движущееся тело увлекает за собой

частицы жидкости и перемещает ее слои относительно друг друга. При этом возникают тормозящие силы, которые называются *силами внутреннего трения*, или *силами вязкости* (вязкостью).

Ньютон показал, что для тонких слоев жидкости, находящихся на расстоянии ΔX друг от друга и движущихся со скоростью V_1 и V_2 , сила внутреннего трения f прямо пропорциональна градиенту скорости и площади поверхностного слоя ΔS , т.е.:

$$f = \eta \frac{\Delta V}{\Delta X} \Delta S, \quad (2.9)$$

где η — коэффициент пропорциональности, получивший название *коэффициента динамической вязкости среды*.

Единица динамической вязкости равна $(Н \times с)/м^2$, или $Па \times с$, т.е. вязкости такой жидкости, в которой $1 м^2$ слоя испытывает силу $1 Н$ при градиенте скорости $1 (м/с)/м$. Размерность этой единицы $м^{-1} \times кг \times с^{-1}$. Прежняя единица измерения динамической вязкости (пуаз в системе СГС) равна $0,1 Н \times с/м^2$.

Введено также понятие *коэффициента кинематической вязкости* ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (2.10)$$

где ρ — плотность жидкости.

Единица коэффициента кинематической вязкости — $м^2/с$ с такой же размерностью. Прежняя единица измерения кинематической вязкости (стокс в системе СГС) имеет размерность $см^2/с$.

Вязкость среды зависит от температуры T :

$$\eta = A e^{E_n / RT}, \quad (2.11)$$

где A — коэффициент пропорциональности, по физическому смыслу равный вязкости среды при бесконечно высокой температуре; E_n — энергия активации процесса перемещения, в значительной степени зависящая от структуры жидкости.

Вязкость жидкости с повышением температуры снижается. У газов при их нагревании она возрастает, что указывает на различную природу внутреннего трения в газах и жидкостях. Главной причиной вязкости жидкости являются силы взаимного притяжения молекул. Так как при нагревании она расширяется, то силы взаимного притяжения молекул в ней уменьшаются, поэтому вязкость снижается. Например, для воды при $0^\circ C$ и $90^\circ C$ η составляет соответственно $17,75 \times 10^{-4}$ и $3,20 \times 10^{-4} Н \times с/м^2$. Вязкость газов обусловлена перескоками хаотически движущихся молекул из слоя в слой, которые при повышении температуры увеличиваются, и вязкость газов возрастает.

Вязкость жидкости в значительной степени определяет характер ее течения, истечения из отверстий и в других случаях. При этом наибольшая скорость перемещения жидкости имеет место в центре потока, а наименьшая (нулевая) — у стенок трубы.

Различают два вида движения жидкой среды: установившееся (ламинарное) и неустановившееся (турбулентное).

При *ламинарном* (слоистом) движении скорость течения жидкости в каждой точке пространства не изменяется со временем. В случае течения по цилиндрической трубе вся жидкость как бы разбивается на цилиндрические слои, скорость которых вдоль трубы закономерно убывает по направлению от центра трубы к ее стенкам. Для ламинарного потока средняя скорость $\bar{W}_{\text{ср}}$ движения жидкости равна половине максимальной $W_{\text{макс}}$ ее скорости (в центре трубы), т.е. $\bar{W} = 0,5 W_{\text{макс}}$.

При *турбулентном* движении перемещение жидкости носит вихреобразный характер, а скорость ее течения в произвольной точке постоянно изменяется. Кривая распределения скоростей движения в турбулентном ядре потока имеет более пологий ход. Для турбулентного потока выполняется равенство $\bar{W}_{\text{ср}} = 0,726 W_{\text{макс}}$.

Ламинарные и турбулентные потоки могут превращаться один в другой. Английский ученый Рейнолдс (1883 г.) показал, что характер движения определяется величиной некоторого безразмерного комплекса, названного критерием Рейнолдса Re . Он может быть выражен через различные величины. В частности, при обтекании твердого тела потоком жидкости

$$Re = \frac{Wd}{\eta}, \quad (2.12)$$

где W — скорость обтекания; d — диаметр тела; η — коэффициент кинематической вязкости.

Для случая течения в трубах круглого сечения поток является ламинарным при Re меньше 2100, при Re больше 2320 течение становится турбулентным. Таким образом, турбулентность потока возрастает с увеличением его скорости, размера обтекаемого тела и со снижением вязкости жидкости (газа).

Вязкостные характеристики жидкой и газообразной среды в значительной степени определяют многие явления в технологических процессах. Так, вязкость металлических расплавов лимитирует скорость диффузионных процессов в жидком металле при его выплавке и процессы затвердевания слитков и отливок. Величина вязкости существенно влияет на движение нефти и нефтепродуктов, природного газа и других материалов при перемещении их по трубопроводам. Вязкостные характеристики среды находятся в центре внимания при конструировании аппара-

тов, движущихся с большой скоростью (самолетов, автомобилей и т.д.). Они учитываются во всех остальных случаях, когда имеет место перемещение тела в той или иной жидкой или газовой среде.

2.5. Твердые тела

2.5.1. Общие представления

Обычно вещество называют твердым, если оно сохраняет свои форму и объем. Однако это лишь внешние признаки твердого состояния. Наличие только их не дает возможности четко разграничить твердое и жидкое. По этим признакам, например, аморфные вещества являются твердыми, хотя по внутреннему строению относятся к жидкостям.

Под *твердыми телами* в физике подразумеваются только такие, у которых имеется кристаллическое строение.

Под *кристаллами* понимается элементарная естественно образованная часть тела, которая сохраняет все его физические свойства и размеры которой ограничены гладкими плоскими поверхностями, расположенными под определенными углами. Такие части тела называют *монокристаллами*. Обычно монокристаллы имеют очень маленькие размеры, хотя в отдельных случаях они весьма значительны, как, например, кристаллы горного хрусталя, достигающие величины человеческого роста (сросток крупных кристаллов называют *друзой*).

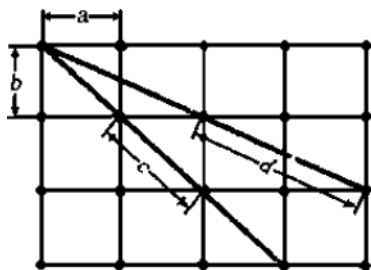


Рис. 2.3. Кристаллическая решетка твердого тела

Точки — узел решетки; a , b — параметры (размеры) элементарной кристаллической решетки ($\sim 10^{-10}$ м)

Частицы в кристаллах (атомы, молекулы, ионы) образуют *кристаллическую* (пространственную) *решетку* (рис. 2.3). В кристаллической решетке точки, соответствующие наиболее устойчивому (равновесному) положению частиц, составляют *узлы решетки*. Они имеют правильное расположение, периодически повторяющееся внутри кристалла. Данное расположение частиц в узлах решетки кристаллов называют *дальним порядком*. На рис. 2.3 дальний порядок на произвольно выбранных направлениях иллюстрируют отрезки C , D .

Таким образом, у твердого тела обязательно должен быть дальний порядок в расположении его частиц.

2.5.2. Анизотропия свойств и дефекты кристаллов

Правильное расположение частиц в решетке кристаллов является причиной их *анизотропии*, т.е. неодинаковости свойств кристаллов в различных направлениях.

Многие кристаллы имеют явную анизотропию механических свойств. Например, слюда легко расщепляется на пластинки, каменная соль раскалывается на кубики и т.д. Плоскости, по которым кристаллическое вещество наиболее легко раскалывается, называются *плоскостями спайности*. Известна также анизотропия электрических свойств, теплопроводности и т.п.

Однако в реальных твердых телах всегда имеются отступления от идеально правильного расположения частиц в пространстве, что отклоняет их строение от монокристаллического и нарушает дальний порядок.

Большинство твердых веществ имеет не монокристаллическое, а *поликристаллическое* строение, т.е. состоит из множества очень мелких кристалликов, хаотично расположенных по отношению друг к другу. Поэтому поликристаллические твердые тела в целом являются изотропными, иначе говоря, обладают одинаковыми свойствами по всем направлениям, хотя каждый отдельный кристаллик анизотропен.

Идеальный дальний порядок во внутреннем строении кристаллов на практике тоже никогда не соблюдается. Эти отступления от идеального порядка называют *дефектами* кристаллической решетки. Они довольно многообразны. Обычно выделяют дефекты Френкеля, Шотки, внедрения.

Дефекты Френкеля состоят в том, что некоторые ионы из узлов кристаллической решетки смещаются в иные положения. Их места затем занимают другие ионы. *Дефекты Шотки* заключаются в существовании свободных мест в различных узлах решетки. *Дефекты внедрения* возникают в результате размещения в решетке частиц примеси (атомов или ионов). Там они заменяют аналогичные частицы основного вещества в узлах решетки (*примеси замещения*) или располагаются в промежутках между ними (*примеси внедрения*).

Дефекты кристаллической решетки и некоторые другие отклонения, появляющиеся в результате формирования кристалла или последующего механического воздействия на него, называют *дислокацией* кристаллов.

Дислокации, их характер и концентрация сильно влияют на многие свойства твердых тел, существенно ухудшая, например, их прочность,

пластичность, электропроводность и другие характеристики. Многие области современной техники, в особенности микроэлектронной, стали возможны только с развитием технологий получения сверхчистых веществ и разработкой способов выращивания кристаллов с минимальным количеством дефектов и примесей.

Однако многие свойства твердых материалов определяются не столько дефектами кристаллической структуры, сколько характером сил, действующих в ней между частицами.

2.5.3. Характер связей и принцип наиболее плотной упаковки кристаллических решеток

По характеру сил, действующих между частицами, находящимися в узлах решетки кристалла, различают четыре типичных кристаллических структуры: ионную, атомную, молекулярную и металлическую.

Ионная структура характеризуется наличием положительных и отрицательных ионов в узлах решетки. Удерживают ионы силы взаимного электрического притяжения и отталкивания.

Разноименно заряженные ионы в кристаллической решетке расположены ближе друг к другу, чем одноименно заряженные, поэтому силы притяжения между ними преобладают над силами отталкивания, что обуславливает значительную прочность кристаллов. По этой же причине кристаллы с ионной решеткой имеют сравнительно высокие температуры плавления и малую летучесть.

При плавлении или растворении веществ с ионной кристаллической решеткой ионы, перешедшие в расплав или раствор, становятся свободными носителями зарядов. Поэтому расплавы и растворы являются хорошими проводниками электрического тока.

К веществам с ионной кристаллической решеткой относятся соли неорганических кислот (соляной, серной, азотной, угольной и т.д.), значительная часть оксидов и сульфидов одно-, двухвалентных металлов и многие другие соединения.

Атомная кристаллическая структура определяется наличием в узлах решетки нейтральных атомов с ковалентной связью. *Ковалентной* называют такую связь, при которой каждые два соседних атома удерживаются друг возле друга силами притяжения, возникающими при коллективизации этими атомами двух электронов.

Электронные облака в атомах с ковалентной связью перекрываются, так как оба валентных электрона принадлежат двум атомам одновременно и большую часть времени проводят между ними, связывая их в молекулу. Таким образом, в отличие от ионной, ковалентная

связь является насыщенной (заполнены внешние электронные оболочки всех атомов) и направленной (связи возникают только между парой рядом расположенных атомов и отсутствуют с другими атомами).

Ковалентная связь формирует весьма прочные кристаллы с высокими температурами плавления (алмаз, графит, карбиды и нитриды металлов, силикаты).

Молекулярная кристаллическая структура характеризуется пространственной решеткой, в узлах которой находятся *нейтральные молекулы* вещества. Внутри самих молекул связи являются ковалентными, т.е. насыщенными. Поэтому взаимное притяжение молекул в кристаллической решетке осуществляется слабыми силами *межмолекулярного* взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Ван-дер-Ваальс первым исследовал их влияние и отразил его в уравнении состояния реальных газов (формула 2.6). Межмолекулярные связи имеют различную природу и определяются, в частности, *ориентационным, индукционным и дисперсионным* эффектами, природу которых мы не рассматриваем.

Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия слабы, то твердые вещества с таким типом кристаллической решетки легко разрушаются при механическом воздействии, имеют низкую температуру плавления и значительную летучесть. Простейшие из них, например O_2 , N_2 , CH_4 и т.д., обладают температурами плавления и кипения значительно более низкими, чем комнатные, и в обычных условиях находятся в газообразном или жидком состоянии. Из более сложных веществ кристаллы с межмолекулярной связью характерны прежде всего для органических соединений, в частности бензола, нафталина.

Металлическая кристаллическая структура отличается наличием в узлах решетки *положительно заряженных ионов* металлов. У металлов все валентные электроны, т.е. находящиеся на внешних электронных орбитах, очень слабо связаны с атомами. В кристаллах они относительно легко переходят от одного атома к другому. Это означает, что валентные электроны в кристаллической решетке металла обобществлены, коллективизированы сразу многими атомами и практически беспрепятственно могут двигаться между ними. Электронные металлические структуры вследствие их большей подвижности получили название *электронного газа*.

Металлическая связь в отличие от ковалентной, где также имеет место обобществление электронов, не является направленной или насыщенной, сближаясь в этом отношении с ионной связью. Большей частью она бывает весьма прочной, что сообщает большинству металлов существенную твердость, высокие температуры плавления и кипе-

ния, малую летучесть. Вместе с тем наличие электронного газа в металле объясняет их высокую электропроводность и теплопроводность.

Наряду с кристаллами, имеющими типичные формы связи, существуют кристаллы с различными переходными и смешанными их формами. Особенно это характерно для веществ, состоящих из трех и более элементов.

Заканчивая рассмотрение различных видов связей в кристаллах, отметим, что для простых веществ распространены металлическая (металлы) и молекулярная (газы) формы, встречается ковалентная связь (алмаз), но ионная связь не образуется. В сложных веществах встречаются все типы связей кристаллических решеток.

Внешняя форма и особенности внутреннего строения (структуры) кристаллов определяются типом связей частиц вещества и принципом наиболее плотной упаковки.

Принцип наиболее плотной упаковки гласит, что самая устойчивая и вероятная кристаллическая структура, как правило, отвечает наиболее плотной укладке ионов, атомов или молекул в кристаллах, обеспечивающей наименьшее по объему свободное пространство между частицами.

В общем виде, очевидно, могут рассматриваться два предельных варианта плотнейшей упаковки: частицы равны или не равны по размерам. Во втором варианте наиболее простым является случай с наличием частиц двух сортов, каждый из которых имеет свой размер.

Можно показать, что для частиц одинакового размера принцип наиболее плотной упаковки соблюдается в *плотнейшей кубической решетке*, называемой *гранецентрированной*, или в *плотнейшей гексагональной решетке*.

Если размеры частиц разных сортов отличаются больше чем на 0,73:1, то в этом случае выгодными оказываются другие решетки: *простая кубическая*, *объемно-центрированная кубическая*.

В ионных кристаллах наиболее распространены простая кубическая и объемно-центрированная кубическая решетки. В кристаллах с ковалентной связью преобладают тетраэдрические решетки типа решетки алмаза или слоистые структуры, как у графита. В слое графита действуют ковалентные связи, а между слоями — силы межмолекулярного взаимодействия. Подавляющая часть металлов кристаллизуется в наиболее плотных упаковках: *плотнейшей кубической*, *плотнейшей гексагональной*, реже — в *кубической объемно-центрированной*.

Молекулярные кристаллы имеют *гранецентрированную кубическую решетку* (случай инертных газов), *кубическую решетку* при наибольшей симметрии и сравнительной простоте молекул типа CH_4 и весьма

сложные (цепочечные, кольцевые и т.п.) структуры для веществ с многоатомными молекулами.

2.5.4. Изменение объема и плотности вещества при плавлении и отвердевании. Особенности системы «вода-лед»

При плавлении имеет место переход от упорядоченного расположения частиц в решетке твердого тела к их беспорядочному расположению в жидкости. Поэтому можно ожидать, что при плавлении происходит увеличение объема веществ. Действительно, у огромного их большинства наблюдается именно такая зависимость, т.е. объем вещества при плавлении увеличивается, а плотность уменьшается.

Сокращение объема вещества при застывании имеет существенное значение в технологии. Этой причиной объясняется, в частности, возникновение пустот и усадочных раковин в металле после разливки, что снижает выход годного металла на 20-30% и ухудшает его прочностные свойства.

Однако есть и исключения из правила. Такие вещества, как висмут, галлий, германий, кремний при плавлении уменьшаются в объеме, а при отвердевании расширяются, что объясняется особенностями строения их кристаллических решеток. Так, германий и кремний имеют октаэдрическую решетку типа алмаза, отличающуюся невысокой плотностью упаковки атомов, которая при плавлении разрушается и уплотняется.

Подобную аномалию наблюдают и в системе «вода-лед». Она также объясняется строением кристалла льда. В нем молекулы воды, хотя и расположены вплотную друг к другу, образуют цепочечную ажурную конструкцию, в которой имеются значительные внутренние полости

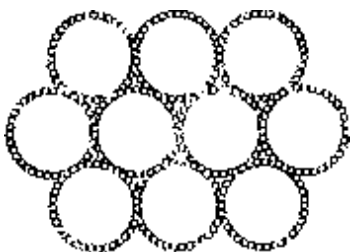


Рис. 2.4. Схема кристаллической решетки льда

(рис. 2.4). При плавлении расстояние между ближайшими молекулами воды увеличивается, как и у других веществ, но ажурная конструкция кристаллов ломается, и за счет заполнения молекулами внутренних полостей общий объем пустот уменьшается. Поэтому вода во всех случаях плотнее льда.

После плавления плотность воды с повышением температуры изменяется немонотонно. В жидкости со-

хранятся отдельные части кристаллической решетки с оставшимися пустотами. Они полностью разрушаются только при нагревании до температуры 4°C , при которой вода достигает наибольшей плотности. Дальнейшее нагревание понизит плотность воды вследствие увеличения расстояния между ее молекулами, вызванного повышением скорости их движения. При охлаждении воды все описанные процессы протекают в обратном порядке.

Рассмотренные аномалии изменения объема и плотности в системе «вода — лед» играют феноменальную роль в природе и технике. Расширение воды при замерзании ведет к разрушению вмещающих ее масс (горных пород, строительных конструкций, водопроводных труб и т.п.), но одновременно затрудняет промерзание водоемов (лед, более легкий, чем вода, покрывает ее поверхность, происходит замена эффективного конвективного механизма отбора тепла менее интенсивным механизмом диффузионного теплоотема через слой льда). Наибольшая плотность воды при 4°C приводит к тому, что вода именно с этой температурой скапливается на дне водоемов, и промерзание дна, если наступает вообще, происходит в последнюю очередь. Благодаря этому сохраняется жизнь многих представителей животного мира, обитающих в водных бассейнах.

2.5.5. Аморфные (стекловидные) вещества

Некоторые жидкости обладают большой вязкостью (глицерин, мед и т.д.). Еще большую вязкость имеют смола, вар, жидкое стекло (силикаты натрия и калия). При охлаждении вязкость этих жидкостей настолько возрастает, что молекулы теряют свою подвижность, т.е. время их оседлой жизни становится очень большим. Данные вещества внешне ничем не отличаются от твердых веществ, сохраняют объем и форму. Однако в расположении их молекул присутствует только ближний порядок. Следовательно, такие вещества по своему внутреннему строению являются жидкостью, но имеют очень большую вязкость.

Твердые вещества, не имеющие кристаллического строения, называются *аморфными*, или *стекловидными*, поскольку типичным их представителем является стекло.

В физике аморфные вещества считают переохлажденными жидкостями, в которых процесс кристаллизации не прошел вследствие их большой вязкости. Однако с течением времени даже в обычных условиях аморфные тела очень медленно могут самопроизвольно переходить в кристаллические, так как стеклообразное состояние по сравнению с кристаллическим является энергетически менее выгодным.

Переход из стеклообразного состояния в кристаллическое сопровождается выделением теплоты. Интенсивность его невелика, так как процесс кристаллизации стекол весьма продолжителен.

Более углубленные исследования внутреннего строения стекол, впервые выполненные А.А. Лебедевым (1921 г.), показали, что в их структуре могут находиться микрокристаллические образования, названные *кристаллитами*.

Кристаллиты не являются просто очень маленькими кристаллами. Во внутренней части они имеют сравнительно нормальную кристаллическую решетку, но по мере приближения к периферии их кристаллическое строение все более и более нарушается. Внешний слой кристаллитов обладает уже аморфной структурой.

При охлаждении аморфные вещества постепенно густеют, а при нагревании постепенно приобретают полужесткость. Обнаружить резкую границу между твердым и жидким состоянием, например по температурам или теплотам плавления, у аморфных тел невозможно.

Следует отметить, что некоторые вещества (сера, кварц, металлургические шлаки и др.) встречаются и в кристаллическом, и в аморфном состояниях. Более того, при очень быстром охлаждении жидкости многие вещества, обычно имеющие кристаллическое строение, могут быть переведены в аморфное состояние. Таким способом получают даже аморфные металлы. И напротив, очень медленное охлаждение жидкости (расплава) приводит к получению, вместо обычно образующейся аморфной, кристаллической структуры (металлургические шлаки). Способность одного и того же вещества, в зависимости от условий нагрева/охлаждения, находиться в аморфном или кристаллическом состоянии широко используется в современной технологии, так как ряд свойств их при этом может существенно отличаться. Например, закристаллизованное стекло замутнено, а шлаки и цементы с аморфным строением образуют более прочные структуры при их взаимодействии с водой в качестве компонентов вяжущих веществ.

2.6. Растворы

2.6.1. Общие понятия

В предыдущем разделе рассмотрены свойства газообразного, жидкого и твердого состояний, представленных одним веществом. Однако такие «химически чистые» вещества — тот предельный случай, который практически никогда не реализуется. Даже наиболее чистые металлы, полученные самыми современными способами, содержат до

10⁻⁶% примесей, т.е. в прямом смысле слова являются растворами. Как в природе, так и в технике постоянно приходится иметь дело с ними, а не с чистыми веществами.

Раствор — это однородная смесь, состоящая из двух или более веществ и продуктов их взаимодействия, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться. Частицы, составляющие растворную смесь, весьма малы и имеют молекулярные, атомные или ионные размеры.

Составляющие растворов (компоненты) условно делят на *растворитель и растворенное вещество*. Они равноценны. Растворителем принято считать тот компонент, которого в растворе больше.

В общем случае термин «раствор» может относиться к любому агрегатному состоянию системы. Это газовые смеси, жидкие и твердые растворы.

Наиболее важной характеристикой раствора является его состав. Он отражает и качественную (из каких компонентов раствор состоит), и количественную (в каких концентрациях компонент содержится в растворе) стороны раствора. Имеется несколько способов выражения его концентраций, наиболее известные из которых рассмотрены ниже и постоянно используются в отечественной и зарубежной научно-технической литературе.

2.6.2. Способы выражения концентраций

Концентрацией раствора называется отношение количеств (масс, объемов) растворенного вещества и раствора или растворителя. Далее мы рассматриваем преимущественно жидкие растворы, поскольку для них разработано наибольшее число способов выражения концентраций.

Известны следующие способы их выражения: процентная, доляная, молярная, моляльная, нормальная, титр и др.

Процентный способ выражения указывает, какой процент растворенного вещества находится в растворе. При этом различают *массовую* и *объемную* процентные концентрации.

Более распространена *массовая процентная концентрация*, которая обычно специально не оговаривается. Так, 5%-й водный раствор поваренной соли означает, что он содержит 5 г хлористого натрия в 100 г раствора, а вода в нем составляет 95 г. Эту же массовую концентрацию можно выразить в *долях массы*, приняв общее количество раствора за единицу. В рассматриваемом примере доля поваренной соли составляет 0,05.

Массовая доля C i -го компонента в растворе, содержащем K компонентов, определяется по формуле:

$$C = \frac{g_1}{g_1 + g_2 + \dots + g_K}, \quad (2.13)$$

где $g_{1,2,K}$ — количество компонента, выраженное в граммах, килограммах и других единицах массы.

Массовая процентная концентрация равна $100 C_i$. Она, как правило, используется при определении химического состава жидких и твердых веществ, при разработке материальных балансов технологических процессов, при технологических расчетах в ряде основных отраслей промышленности (горнодобывающей, металлургической, химической).

Объемные соотношения компонентов раствора выражают в *объемных процентах* или в *объемных долях*. Этот способ применяют в отдельных случаях к жидким растворам или газовым смесям. Так, градусы крепости водно-спиртовых смесей выражают *объемный процент спирта* в растворе. Состав *воздуха* по основным компонентам (азот, кислород и др.) также выражают в *объемных процентах*.

Объемная доля φ i -го компонента:

$$\varphi = \frac{V_1}{V_1 + V_2 + \dots + V_K}, \quad (2.14)$$

где $V_{1,2,K}$ — объемы компонентов.

Объемный процент равен 100φ .

Для перехода от массовых к объемным концентрациям и наоборот необходимо использовать соотношение:

$$g_i = \rho_i V_i, \quad (2.15)$$

где ρ_i — плотность i -го компонента.

В экологии и в некоторых других науках концентрации выражают как количество массы растворенного вещества в единице объема (г/л, г/м³ и т.д.) или единице массы раствора либо растворителя (мг/кг, г/т и т.п.). В таких единицах выражают, в частности, предельно допустимые концентрации, выбросы и сбросы веществ, загрязняющих атмосферу, воду, почву, а также концентрации элементов при их незначительном содержании в рудах (например, 5 г/т золота в золотоносной породе).

В микроэлектронике и производстве сверхчистых материалов концентрации примесей выражают числом их атомов, приходящихся на 1 млн или 1 млрд атомов основного вещества.

Массовые и объемные концентрации просты для усвоения, однако неудобны в химических и физико-химических расчетах, где необходимо учитывать молярные и эквивалентные количества реагирующих веществ.

В этом случае предпочтительнее выражение концентраций в мольных долях или в мольных процентах.

Мольная доля i -го компонента равна отношению числа его молей n_i к сумме молей ($n_1 + n_2 + \dots + n_K$) всех K компонентов раствора. Она определяется по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_K}. \quad (2.16)$$

В общем случае:

$$n_i = \frac{g_i}{M_i}, \quad (2.17)$$

где M_i — молекулярная масса i -го вещества.

Мольная масса для идеальных газов может быть выражена также через их парциальное давление P_i и общее давление смеси P :

$$N_i = \frac{P_i}{P_1 + P_2 + \dots + P_K} = \frac{P_i}{P}. \quad (2.18)$$

Выражение (2.18) вытекает из формулы (2.1).

Мольный процент равен $100 N_i$. При переходе от мольных долей и мольных процентов к массовым и объемным долям и соответствующим процентам необходимо использовать формулы (2.15) и (2.17). При этом очевидно, что для газовых смесей, в пределах применимости к ним законов идеальных газов, объемные и мольные характеристики состава совпадают, поскольку 1 моль «любого» идеального газа занимает одинаковый объем (22,4 л).

Для водных растворов в общей и аналитической химии, физической химии и в ряде других случаев используют выражение состава через мольное или эквивалентное количество растворенного вещества, отнесенное к единице объема или массы раствора или растворителя (молярная, моляльная, нормальная концентрации, титр).

Молярная концентрация (молярность) выражается числом молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого присутствует 1 моль растворенного вещества, называется молярным. Молярность раствора обычно обозначают буквой M . Если в 1 л раствора содержится 0,1 M вещества, то раствор называют децимолярным, при 0,01 M — сантимольным и т.д. Молярный раствор поваренной соли при ее молекулярной массе 58,5 г имеет массовую концентрацию 58,5 г/л хлористого натрия.

Молярная концентрация зависит от температуры, так как объем раствора изменяется вследствие термического расширения. Поэтому часто используют моляльные концентрации, величина которых от температуры не зависит.

Моляльность — концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Между молярной долей и моляльностью m i -го компонента существует соотношение:

$$N_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M}, \quad (2.19)$$

где M — молекулярная масса растворителя.

Нормальная концентрация, или нормальность раствора, выражается числом химических эквивалентов \mathcal{E} вещества, содержащихся в 1 л раствора. В свою очередь, \mathcal{E} есть отношение молярной массы вещества к его валентности n .

Раствор, в 1 л которого содержится один эквивалент растворенного вещества, называется *нормальным*.

Если в 1 л имеется 0,1 экв. вещества, то раствор — децинормальный, при 0,01 — сантинормальный и т.д. Нормальность обозначают буквой n (иногда N). Нормальный раствор серной кислоты ($M = 98$, $n = 2$) содержит 49 г/л H_2SO_4 , а децинормальный — 4,9 г/л.

Нормальные концентрации очень удобны, так как растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях растворы реагируют в объемах, обратно пропорциональных их нормальностям.

Для веществ с валентностью, равной единице, молярные и нормальные концентрации совпадают.

Титр раствора — это количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Обычно титр обозначают буквой T . Тогда:

$$T = \frac{n \times \mathcal{E}}{1000}. \quad (2.20)$$

Например, титр децинормального раствора серной кислоты равняется $0,1 \times 49/1000 = 0,0049$ г/мл. Титрованные растворы широко применяют в аналитической химии.

Нормальность и титр раствора, как и молярность, зависят от температуры.

2.6.3. Растворимость веществ

Растворимость — это способность вещества переходить в раствор (водный или другого растворителя). В растворении могут участвовать твердые, жидкие и газообразные вещества. Растворение — самопроизвольный процесс. Рассмотрим его на примере водных растворов.

По растворимости в воде все вещества делятся на *хорошо растворимые*, *малорастворимые* и *практически нерастворимые*. К послед-

ним относятся, например, стекло, серебро, золото, другие металлы (твердые вещества), нефть и продукты ее переработки, растительное масло (жидкости), инертные и другие однокомпонентные газы, метан и т.п. Малорастворимы многие горные породы (известняки, гипсы, руды), жидкости (ацетон), газы (сернистый водород). Хорошо растворимы, в частности, сахар, медный купорос, гидроксид натрия (твердые вещества), спирт, аммиак и др. Даже в последнем случае может наступить равновесие между массой вещества, переходящего в раствор и выпадающего из него, т.е. достигается насыщение раствора. *Насыщенный раствор* — это раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. В некоторых случаях (жидкости типа вода — спирт и др.) вещества обладают *полной взаимной растворимостью* по отношению друг к другу и насыщение раствора не наступает.

Различают также *ненасыщенные* и *пересыщенные растворы*. Очевидно, что в ненасыщенном растворе содержится меньше вещества, а в пересыщенном — больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы и образуются в специальных условиях, например при медленном и осторожном охлаждении растворов в отсутствие частиц примесей, которые послужили бы *центрами кристаллизации, зародышами*. Простое сотрясение сосуда или введение в раствор кристаллика соли (зародыша) вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества. Пересыщенные растворы образуют, например, сахароза, кристаллогидраты солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ и др.).

Количественно растворимость выражается *концентрацией насыщенного раствора*, т.е. максимальным числом граммов вещества, которое при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Растворимость твердых веществ с увеличением температуры обычно возрастает. Однако у некоторых из них она практически не изменяется (хлориды натрия или алюминия) или даже уменьшается (гидроксид кальция, сульфат лития и др.).

При понижении температуры развиваются обратные процессы, т.е. растворенное вещество, как правило, выпадает из раствора. Этот процесс называется *кристаллизацией*. Если в растворе, помимо растворенного вещества, содержатся и другие (примеси), то по отношению к ним раствор будет оставаться ненасыщенным, и они не выпадут в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

2.6.4. Физико-химические процессы при растворении

Растворение веществ в воде может быть чисто *физическим процессом* или содержать элементы *химического взаимодействия*.

Чисто физические процессы имеют место в тех случаях, когда компоненты раствора в исходном состоянии (в виде самостоятельных фаз) мало разнятся между собой по свойствам, молекулы их достаточно близки по размерам и структуре. В подобных растворах молекулы каждого компонента существуют в условиях, мало отличающихся от тех, в которых они находятся в чистом компоненте. Образование подобных растворов не сопровождается ни тепловыми эффектами, ни изменением объема. Такие растворы называют *идеальными*. Их роль в теории растворов во многом аналогична месту идеальных газов в учении о газах.

Зависимости свойств идеального раствора от его состава и концентрации наиболее просты. В частности, давление P_i , насыщенного пара растворенного вещества над идеальным раствором подчиняется закону Рауля (1887 г.):

$$P_i = P_i^\circ N_i, \quad (2.21)$$

где P_i° — давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом; N_i — мольная доля i -го вещества в растворе.

Установлено также, что понижение температуры ΔT_3 кристаллизации таких растворов пропорционально концентрации C растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = KC. \quad (2.22)$$

Соответственно повышение температуры кипения $T_{\text{кип}}$ идеальных растворов пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC. \quad (2.23)$$

Законам идеальных растворов подчиняются также бесконечно разбавленные растворы. *Бесконечно разбавленные растворы* — это такие растворы, в которых концентрация растворенного вещества меньше любой наперед заданной малой величины. Практически бесконечно разбавлены растворы электролитов при концентрации растворенного вещества $10^{-6} N$ и растворы неэлектролитов при концентрации растворенного вещества $10^{-2} N$.

Случаи идеальных или бесконечно разбавленных растворов являются частными. Значительно чаще встречаются растворы, образуемые компонентами, не обладающими сходными свойствами. В этом случае растворение веществ сопровождается тепловыми эффектами (выделением или поглощением теплоты), как следствием взаимодействия растворенного вещества с растворителем. В некоторых случаях оно может

привести к образованию достаточно прочных соединений. Их называют *сольватами* или *гидратами* (в водных растворах).

Образование сольватов сближает растворы с химическими соединениями. Однако, в отличие от последних, растворы не подчиняются закону постоянства состава. Они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Лишь в некоторых случаях (выделение гидратов из растворов при кристаллизации) состав образующихся соединений (*кристаллогидратов*) может быть достаточно постоянным. Воду кристаллогидратов называют *кристаллизационной*. Кристаллогидратами являются многие природные соединения, в частности соли и оксиды: медный купорос ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), железный купорос ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), гидрогетит ($\text{HFeO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) и др.

Образование растворов в системах со сколько-нибудь интенсивным взаимодействием, помимо тепловых явлений, сопровождается также изменением объема.

Кроме того, в системах с отклонением свойств от идеальных (разбавленных) растворов зависимости, передаваемые уравнениями (2.21-2.23), строго не выполняются. В частности, могут наблюдаться отклонения кривых «давление пара — состав» от линейной зависимости (2.21) в сторону больших (*положительные отклонения*) или меньших (*отрицательные отклонения*) значений давления пара.

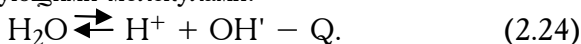
Образование растворов с положительными отклонениями сопровождается, как правило, *поглощением теплоты* и, обычно, *увеличением объема*. Противоположные указанным зависимости наблюдают в случае отрицательных отклонений давления пара (*выделение теплоты* и, большей частью, *уменьшение объема*).

Уравнения (2.21-2.23) можно использовать для описания свойств реальных растворов, заменив в них концентрации веществ их термодинамическими активностями (разд. 2.7.2.2).

2.6.5. Электролитическая диссоциация и рН водных растворов

В соответствии с теорией электролитической диссоциации, основные положения которой разработал шведский ученый С.Аррениус (1887 г.), вещества при растворении в воде или плавлении частично или полностью распадаются (диссоциируют) на ионы. При значительной степени диссоциации растворов (расплавов) они являются хорошими проводниками электрического тока (*электролитами*).

Чистая вода часто рассматривается как вещество, практически не диссоциирующее на ионы. Однако в действительности и она, хотя и в малой степени, диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с диссоциирующими молекулами:



При этом мольные (нормальные) концентрации ионов H^+ и OH^- в воде равны.

В более общем случае равновесие между исходными и конечными продуктами химического взаимодействия характеризуется константой равновесия (разд. 2.7.4). Применительно к диссоциации в растворе константа равновесия называется *константой диссоциации* $K_{D,a}$, которая выражается через активность a (разд. 2.7.2; 2.7.4):

$$K_{D,a} = \frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}}. \quad (2.25)$$

Константа диссоциации (равновесия) при заданной температуре есть величина постоянная.

Для разбавленных растворов или для чистой воды активность можно заменить концентрациями:

$$K_D = \frac{C_{H^+} \times C_{OH^-}}{C_{H_2O}}. \quad (2.26)$$

Так как степень диссоциации воды (концентрация ионов H^+ и OH^-) очень мала, то активность (концентрация) недиссоциированных молекул в ней остается практически постоянной. Следовательно, можно записать:

$$C_{H^+} \times C_{OH^-} = K_B \quad (2.27)$$

где постоянная $K_B = K_D \times C_{H_2O} = K_D$, так как C_{H_2O} чистой воды = 1.

Постоянная K_B называется *ионным произведением воды*. Вычислено, что при 22 С оно равно 10^{-14} , т.е. концентрации ионов H^+ и OH^- в воде составляют 10^{-7} грамм-ионов на 1 л (г-ион/л).

Добавляя к чистой воде различные вещества, дающие при растворении ионы H^+ или OH^- , можно нарушать равенство их концентраций, соблюдаемое в чистой воде. Так, введение кислот увеличивает концентрацию водородных ионов, которая становится большей, чем 10^{-7} г-ион/л. При добавлении щелочей увеличивается концентрация гидроксильных ионов. Поскольку при этом ионное произведение воды остается постоянным, то любое повышение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксильных ионов, и наоборот. Зная концентрацию $[H^+]$ водородных ионов в

растворе, можно определить концентрацию гидроксильного иона или решить обратную задачу. Например, если в водном растворе концентрация $[H^+]$ равна 10^{-3} г-ион/л, то $[OH^-]=K_B/[H^+]=10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ г-ион/л. Однако в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксильных групп не может быть равна нулю, поскольку K_B отлична от нуля.

Таким образом, кислотность и щелочность водного раствора можно выразить концентрацией либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . Они в этом отношении равноценны. Условились использовать концентрацию водородных ионов. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л.

Однако применять в расчетах концентрации водородных ионов с отрицательными показателями степени неудобно, поэтому датский химик Соренсен (1909 г.) ввел понятие водородного показателя рН (по-датски potenz — математическая степень; Н — химический символ водорода).

Водородный показатель — это десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком. Тогда в нейтральной среде рН = 7, в кислой среде рН < 7, в щелочной — больше 7. Рис. 2.5 наглядно показывает: чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т.е. выше кислотность среды. И наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т.е. выше щелочность среды.

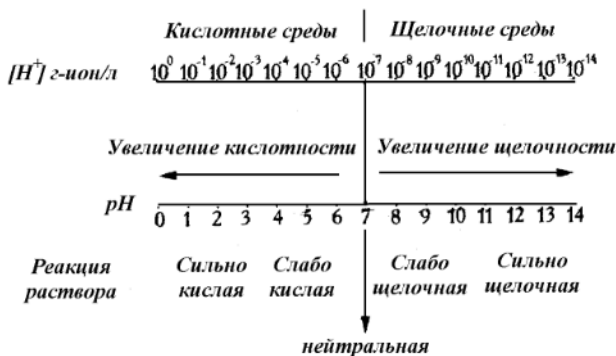


Рис. 2.5. Кислотно-основные характеристики водных растворов

Следует иметь в виду, что нейтральная среда (чистая вода) имеет рН, равную 7, только при температуре 22 С. Реакция (2.24) эндотермична, поэтому, в соответствии с правилом Ле Шателье (разд. 2.7.4), ее равновесие при повышении температуры смещается вправо, степень диссоциации воды возрастает. Таким образом, в любой нейтральной

среде при температурах более 22 С рН ниже 7, а в иных случаях — выше 7. Сказанное иллюстрируют данные рН чистой воды:

t, С	0	18	25	50	100
рН	7,472	7,127	6,998	6,631	6,12

Понятие рН среды широко применяют в различных отраслях науки и технологии (в аналитической химии, почвоведении, экологии, гидрометаллургии, очистке сточных вод, медицине и т.п.). Приведем его величины для некоторых растворов и соответствующую ему реакцию среды: желудочный сок — 1,7 (сильнокислая реакция), торфяная вода — 4 (слабокислая), дождевая вода — 6 (слабокислая), водопроводная вода — 7,5 (слабощелочная), кровь — 7,4 (слабощелочная), слюна — 6,9 (слабокислая), слеза — 7 (нейтральная). В сельском хозяйстве, в зависимости от рН почвенного раствора, почвы разделяют на группы: сильнокислые (рН 3-4), кислые (4-5), слабокислые (5-6), нейтральные (6-7), слабощелочные (7-8), сильнощелочные (8-9).

Растения чаще страдают от повышенной кислотности. Для ее устранения применяют *известкование почв* — внесение в них веществ с щелочной реакцией: известняков, извести, зол и шлаков с повышенной основностью (с отношением CaO/SiO_2 , превышающим единицу). Если же почвы имеют повышенную щелочность (солонцеватые и солончаковые почвы), то для ее устранения производится *гипсование* — внесение размолотого гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, отличающегося кислой реакцией, или интродуцируются другие кислые добавки (низкоосновные золы, шлаки и т.п.).

2.6.6. Специфика некоторых частных систем

До сих пор рассматривались однофазные водные растворы. Помимо них, практически важны особенности и других растворных систем, имеющих определенную специфику (твердые растворы, распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями, раствор газов в жидкостях).

2.6.6.1. Твердые растворы (сплавы)

Твердыми растворами называют системы, в которых и растворитель, и растворенное вещество входят в состав кристаллической решетки твердого тела.

В кристаллах, как и в жидкостях, различные вещества могут быть полностью взаимно не растворимы, обладать частичной (ограниченной) растворимостью или образовывать твердые растворы с любым относительным содержанием компонентов. В первом случае система состоит из кристаллов отдельных компонентов, т.е. кристалл содержит только один компонент; во втором — кристаллы включают, наряду с основными, другие компоненты в количествах, не превышающих величины растворимости их в данных условиях; в третьем случае кристаллы могут содержать два или большее число компонентов в любых относительных количествах.

Растворимость веществ в кристаллах обычно значительно меньше, чем в жидкости, поэтому неограниченная взаимная растворимость в твердом состоянии — явление сравнительно редкое. Значительно более распространены твердые растворы с ограниченной растворимостью компонентов.

Различают два вида твердых растворов: твердые растворы замещения и внедрения.

Твердые растворы замещения характерны для случая неограниченной взаимной растворимости. Они образуются при замене частиц одного вида, расположенных в узлах кристаллической решетки, частицами другого вида. Возникающие *смешанные кристаллы* представляют твердую гомогенную фазу переменного состава. В столь широком интервале изменения составов (от 0 до 100%) смешанные кристаллы наблюдают редко. Их образуют только вещества, очень близкие по химическим свойствам, кристаллографическим характеристикам, строению и размерам ионов или молекул и т.д. Обычно такие вещества создаются элементами, принадлежащими к одной подгруппе периодической системы. При выполнении указанных условий замещение одних частиц другими не вызывает в кристалле значительных напряжений, которые могли бы разрушить его с последующим образованием двух различных типов кристаллов.

Примерами твердых растворов с неограниченной взаимной растворимостью являются системы Au-Ag, Al_2O_3 - Cr_2O_3 , H_2O - D_2O , NaCl-NaBr и некоторые другие.

Твердые растворы внедрения образуются за счет размещения частиц (атомов, ионов, молекул) растворяемых элементов в пустотах решетки растворяющего элемента. Размер атомов растворяемого элемента должен быть меньшим, чем растворяющего, составлять не более 0,73 размера последнего. При этом может происходить и некоторое искажение кристаллической решетки. Элементы растворов этого типа имеют ограниченную взаимную растворимость. Примерами таких сис-

тем являются Mg-Sn, Cu-Ni, бронзы, латуни, ферросплавы и другие весьма распространенные в промышленности сплавы.

2.6.6.2. Закон распределения компонента между двумя несмешивающимися жидкостями

Закон сформулирован В.Нернстом. Он устанавливает, что при постоянной температуре в идеальных или разбавленных растворах отношение концентраций C i -го компонента в одной и другой фазах является величиной постоянной:

$$\frac{C}{C} = L, \quad (2.28)$$

где L — константа (коэффициент) распределения.

Коэффициент распределения не зависит от количеств растворенного вещества и обеих жидкостей. Он определяется только природой растворителя и растворенного вещества и температурой.

В неидеальных и неразбавленных растворах закон распределения выражается через активность a и коэффициент активности γ i -го вещества в обеих жидкостях:

$$L = \frac{a}{a} = \frac{\gamma N}{\gamma N}. \quad (2.29)$$

Понятия об активности и коэффициенте активности даны в разд. 2.7.2. Представление о коэффициенте распределения широко используется в различных отраслях промышленности, например в металлургии при исследовании распределения элементов между расплавленными металлами и шлаками, в химической промышленности (многочисленные экстракционные процессы), при производстве полупроводниковой электроники, жаропрочных материалов, при экстракционной очистке сточных вод и т.д.

2.6.6.3. Растворы газов в жидкостях

Растворение газа в жидкости называют *абсорбцией газа жидкостью*. Обычно концентрации абсорбированных газов незначительны и растворы являются разбавленными. Исключение составляют системы, в которых растворимость газов весьма существенна вследствие их химического взаимодействия с растворителем, например аммиака или хлористого водорода с водой. Растворимость газов, помимо вида газа и растворителя, в большой степени зависит от давления и температуры.

Влияние давления при не слишком высоких его значениях достаточно хорошо выражается *законом Генри*: при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.

Как правило, растворение газов в воде происходит с выделением тепла и с уменьшением объема, поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье (разд. 2.7.4), при повышении температуры их растворимость снижается. Это иллюстрируют данные по содержанию (в нормальных литрах) некоторых газов в 1 л воды при 760 мм рт.ст.:

Газ	0°	20°	60°	100°
H ₂	0,021	0,018	0,016	0,016
CO ₂	1,713	0,88	0,36	—
MN ₃	1176	702	—	—

Однако в некоторых случаях (растворы H₂ в воде при высоких давлениях), когда растворение сопровождается не выделением, а поглощением тепла, возрастание температуры приводит к увеличению растворимости газа.

Явление растворения газов в жидкости используется в различных процессах, в частности при сатурации и для извлечения отдельных частей газовой смеси жидкими поглотителями (жидкостная хроматография), в абсорбционных методах очистки отходящих газов промышленных производств.

2.7. Кинетика химических реакций

Химическое равновесие

2.7.1. Введение

Кинетика химических реакций — это учение о скорости их протекания и зависимости от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов и т.д.).

Реакции совершаются с различными скоростями. Разложение взрывчатых веществ заканчивается в десятитысячные доли секунды; некоторые процессы в земной коре растягиваются на миллионы лет. Скорость конкретной реакции может изменяться во многие тысячи раз в зависимости от условий, в которых она протекает. Очень важно практически знать, с какой скоростью будет совершаться реакция в

данных условиях и как нужно изменить их, чтобы она происходила с желаемой скоростью, быстрее или медленнее. Это обусловлено тем, что от скорости реакции в каком-либо процессе зависит производительность аппарата и, следовательно, количество и качество выработанной продукции.

Под *скоростью химической реакции* понимают изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

По степени однородности среды, в которой осуществляются химические процессы, различают реакции в гомогенных и в гетерогенных системах.

Гомогенная система — это система, термодинамические свойства которой во всех точках одинаковы.

Гетерогенная система состоит из ряда гомогенных систем, которые в этом случае называются *фазами*. Фазы отделены друг от друга реальными, произвольными физическими *поверхностями раздела фаз*, на границах которых некоторые свойства изменяются скачкообразно.

В реакциях может участвовать только одна газообразная фаза, так как между различными газами нет поверхности раздела. Число жидких и твердых фаз в гетерогенных реакциях не ограничено.

Границы раздела газообразных (Г), жидких (Ж) и твердых (Т) фаз могут быть следующими: Г-Ж, Г-Т, Ж-Ж, Ж-Т, Т-Т.

Кинетика химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах имеет особенности, поэтому эти типы реакций рассмотрим в отдельности.

2.7.2. Скорость гомогенных химических реакций

Гомогенные химические реакции протекают во всем объеме фазы. Их можно разделить на два типа: реакции простые и сложные.

2.7.2.1. Простые реакции

Простыми называют реакции, в которых взаимодействие исходных частиц осуществляется в одну стадию при их непосредственном столкновении друг с другом. При этом реакция, не ограниченная во времени, заканчивается полным израсходованием по крайней мере одного из исходных веществ. Таким образом, к простым реакциям относят необратимые реакции типа $A+B = C+D$, идущие в одном направлении до конца (при удалении газообразных продуктов реакции, при выпадении конечных продуктов в виде осадков, при образовании малодиссоциированных соединений, например реакции типа $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$).

Установлено, что скорость взаимодействия в простых реакциях при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическому коэффициенту данных веществ в уравнении реакции.

В соответствии с определением, скорость V реакции веществ А и В

$$2A + B = A_2B \quad (2.30)$$

при их концентрациях C составит:

$$V = kC^2_A C_B. \quad (2.31)$$

Коэффициент пропорциональности k при постоянной температуре является величиной постоянной и называется *константой скорости реакции*. Она численно соответствует скорости реакции при концентрации каждого из исходных веществ, равной единице.

Сумма показателей степеней при концентрациях в уравнении (2.31) называется *порядком реакции*. В простых реакциях он совпадает с понятием их молекулярности.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно взаимодействующих между собой в элементарных актах химических превращений. Различают одно-, двух- и трехмолекулярные реакции. Реакции более высокого порядка практически невозможны. Молекулярность и сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении простой реакции есть понятия идентичные.

Правило, выраженное уравнением (2.31), впервые было сформулировано Гульдбергом и Вааге (1867 г.) и называется *кинетическим уравнением реакции*. Его также называют *законом действующих масс*, как и закон, выражающий константу равновесия реакции, поскольку они тесно связаны между собой (разд. 2.7.4).

Следует отметить, что закон действующих масс в записи уравнения (2.31) является строгим только для *простых газовых реакций* (в пределах применения законов идеальных газов) и для реакций в *бесконечно разбавленных растворах*.

2.7.2.2. Сложные реакции

В тех случаях, когда сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении химической гомогенной реакции более трех, что формально свидетельствует о молекулярности и порядке реакции также более трех, но что практически маловероятно, химический процесс не относится к типу простой реакции. Он осуществляется более сложным путем — через две или большее число стадий последовательно или параллельно протекающих реакций, в каждой из которых взаимодействие осуществляется при столкновении двух или, редко, трех молекул. Поскольку та-

кие столкновения во много раз более вероятны, то подобное течение реакции совершается с гораздо большей скоростью. Таким образом, любую сложную реакцию можно рассматривать как определенную совокупность простых. Естественно, что к каждой из последних применимо уравнение (2.31), но общая скорость сложной химической реакции ему обычно не подчиняется, в него необходимо вносить коррективы.

В общем случае скорость сложных химических реакций веществ А и В равна:

$$= \quad , \quad (2.32)$$

где a — термодинамическая активность веществ; n , m — порядок реакции по реагирующему веществу.

Термодинамическая активность — это такие численные значения, подстановка которых в закон действующих масс взамен концентраций реагирующих веществ позволяет использовать его для расчетов скоростей и констант равновесия химических реакций, когда поведение веществ в них отличается от поведения идеальных газов и бесконечно разбавленных растворов.

Термодинамическая активность произвольного вещества А равна:

$$a_A = \lambda_A C_A, \quad (2.33)$$

где λ_A — коэффициент активности, C_A — концентрация вещества А.

Коэффициент активности учитывает степень отклонения поведения реального вещества от идеального.

Понятия активности и коэффициента активности применительно к различным агрегатным состояниям вещества имеют некоторые особенности.

Так, активность газов называется *фугитивностью* f , а их коэффициент активности — коэффициентом фугитивности. В случае идеальных газов активность каждого из них совпадает с их давлениями в смеси (с *парциальными* давлениями). Коэффициенты активности идеальных газов равны единице.

В идеальных растворах активности веществ совпадают с их мольной концентрацией (долей), а коэффициенты их активности равны единице. В реальных жидких системах это достаточно строго выполняется для случая бесконечно разбавленных растворов.

В *чистых конденсированных системах* (твердая или жидкая фаза со 100%-й концентрацией одного компонента) активность вещества также равна единице.

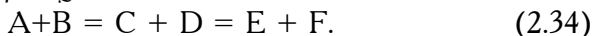
Порядок реакции по реагирующему веществу в общем случае может не совпадать с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. В реальных химических процессах он равен сумме показателей степеней уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Известны реакции *нулевого*,

первого, второго и третьего порядков (реакции более высокого порядка не встречаются). Однако чаще их порядок выражается дробным числом. Как правило, по веществу он ниже, чем стехиометрический коэффициент этого вещества, и всегда определяется экспериментально.

Уравнение (2.31) справедливо только для самого медленного (*лимитирующего*) элементарного акта сложной химической реакции.

Выделяют следующие типы сложных химических реакций: последовательные (секутативные), обратимые, параллельные и сопряженные. Они протекают по разным схемам (механизмам).

Последовательные реакции:



Обратимые реакции:



В обратимых реакциях скорости прямого и обратного процессов близки.

Параллельные реакции:



Сопряженные реакции:



2.7.3. Влияние температуры на скорость гомогенной химической реакции. Энергия активации

Температура мало влияет на концентрации реагирующих веществ, наиболее существенно она сказывается на скоростях химических реакций. Так, реакция распада йодистого водорода на йод и водород при 100°C требует 314 тыс. лет, а при 700°C — только 0,12 с. Скорость образования воды в водородно-кислородной смеси при 300°C неизмеримо мала, а при 700°C эта реакция протекает мгновенно, в форме взрыва.

В первом приближении зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом *Вант-Гоффа*. В соответствии с ним при ее повышении на каждые 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза. Правило Вант-Гоффа применяют лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Температура воздействует на скорость реакции через изменение ее константы K скорости. Строгая зависимость последней от температуры T выражается *уравнением Аррениуса*:

$$K = K_{\infty} e^{-E/RT}, \quad (2.38)$$

где K_{∞} — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная.

Предэкспоненциальный множитель имеет смысл константы скорости реакции при бесконечной температуре. Часто его обозначают через A и называют *фактором частоты*.

Рассмотрим физический смысл энергии активации. В химических реакциях к взаимодействию приводят не все столкновения частиц реагирующих веществ, а только эффективные. *Эффективными* называют столкновения тех частиц, которые в этот момент обладают определенным избытком энергии по сравнению со средней для данной температуры величиной. Этот избыток энергии, необходимый для осуществления химических превращений, и является энергией активации. Энергией активации обладают те из реагирующих частиц (молекул, атомов), которые имеют более высокие, чем среднестатистические, скорости поступательного и вращательного движения, определяемые данной температурой.

Энергии активации различных химических реакций неодинаковы. Их численные значения равны тепловому эффекту химических реакций, взятых с обратным знаком. Обычно они составляют от нескольких десятков до 100-200 кДж/моль. Скорости реакций непосредственно зависят от величины энергии активации. Они тем более высоки, чем ниже последние.

2.7.4. Обратимые реакции. Константа равновесия

Обратимые реакции, как уже отмечалось, являются одним из типов сложных реакций, в которых скорости прямого и обратного процессов близки. Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Очевидно, что со временем, по мере уменьшения концентраций исходных веществ A и B , скорость их взаимодействия будет снижаться. Одновременно возрастут концентрации продуктов C и D реакции, и скорость их взаимодействия начнет увеличиваться. Наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются, т.е. будет достигнуто их равновесие. Для общего случая сложных реакций типа $n'A + m'B = p'C + q'D$ получим:

$$V = K a_A^n a_B^m = V = K a_C^p a_D^q. \quad (2.39)$$

Тогда:

$$\frac{V}{V} = \frac{K}{K} = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} = K, \quad (2.40)$$

где K — константа равновесия данной реакции, которая сама равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций; m , p , r , q — порядок реакции по веществу.

Этот вывод четко показывает динамический характер равновесия в химических реакциях. Необходимо уяснить, что равновесие устанавливается не потому, что реакция прекратилась (она идет), а потому, что скорости прямого и обратного процессов сравнялись.

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, величин постоянных при данной температуре, то и она при этой температуре — тоже величина постоянная. Следовательно, изменение активности и связанных с ней концентраций одного или нескольких веществ, участвующих в реакции, меняет равновесные концентрации других взаимодействующих веществ. Переход реакционной системы от одних к другим равновесным концентрациям называется *смещением* (или *сдвигом*) *химического равновесия*. Если при этом увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия вправо. При возрастании концентраций исходных веществ равновесие смещается влево.

Смещение равновесия и изменение скорости реакции с температурой подчиняются принципу *Ле Шателье*. В соответствии с ним если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие извне (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие. Проиллюстрируем принцип *Ле Шателье* на примере реакции окисления сернистого ангидрида SO_2 в серный ангидрид SO_3 :



Если внешнее воздействие на реакцию (2.41) выразится в увеличении концентрации сернистого ангидрида или кислорода, то оно будет способствовать реакции, вызывающей снижение их концентраций, т.е. процесс сместится вправо. И наоборот, увеличение концентрации серного ангидрида сдвинет равновесие влево.

При повышении давления в системе равновесие реакции (2.41) сместится вправо, т.е. в сторону меньшего объема образующихся газов (меньшего давления в системе), так как исходные вещества занимают три молярных объема, а конечный продукт — только два.

Повышение температуры, поскольку прямая реакция (2.41) протекает с выделением теплоты, будет способствовать развитию процесса с поглощением теплоты, т.е. смещению равновесия влево и уменьшению выхода серного ангидрида. В частности, по этой реакции при 400°C окисляется 99,2% SO₂, при 600°C – 73%, при 1000°C – только 5%. Таким образом, при возрастании температуры равновесие экзотермических (идущих с выделением тепла) реакций смещается в сторону образования исходных веществ (константа равновесия уменьшается), а равновесие эндотермических реакций смещается в сторону увеличения выхода продуктов взаимодействия исходных веществ (константа равновесия становится больше).

Знание констант химического равновесия позволяет вычислить равновесный, т.е. *максимальный*, выход конечных технологических продуктов в зависимости от внешних условий (концентраций реагирующих веществ, давления и температуры).

Возможности смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, широко используются в технологии. Они были, в частности, реализованы при разработке процесса синтеза аммиака.

2.7.5. Цепные реакции. Взрывы

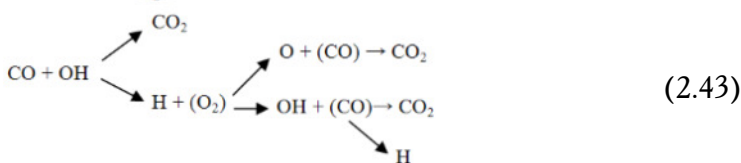
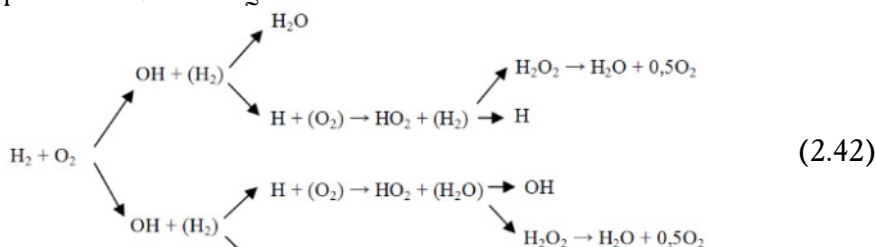
Цепные реакции относятся к типу сложных гомогенных реакций. В большинстве случаев сложные реакции осуществляются при взаимодействии молекул в их обычных для данных условий состояниях. В цепных реакциях оно реализуется более длинным путем.

В создании теории цепных реакций главную роль сыграли работы лауреатов Нобелевской премии по химии Н.Н.Семенова и С.Хиншельвуда (1956 г.). В соответствии с их представлениями, основным признаком цепной реакции является участие в ней активированной частицы, обладающей избытком энергии и поэтому наиболее реакционноспособной. В качестве таких частиц могут выступать свободные атомы и радикалы с ненасыщенными валентностями, ионы, возбужденные молекулы и т.п.

Активные частицы взаимодействуют с молекулами исходных веществ и через посредство различных промежуточных реакций не только образуют молекулы конечных продуктов, но и воспроизводят самих себя.

Цепные реакции достаточно распространены и играют большую роль во многих практически важных процессах, например при сжигании горючего, крекинге, полимеризации, в биологических, фото-

химических реакций. По механизму цепных реакций осуществляется, в частности, горение водорода и оксида углерода. Представим некоторые из возможных цепей.



Здесь в круглых скобках — неактивированные частицы.

Участие промежуточных активированных частиц не отражается стехиометрическим уравнением реакции, но служит решающим условием ее протекания. В частности, сухая смесь CO и кислорода не воспламеняется и при 1400°C.

Первоначальное возбуждение цепи, т.е. образование активных частиц, может быть обусловлено многими причинами: термической диссоциацией каких-либо молекул с энергией выше среднестатистической, при столкновении двух молекул, обладающих повышенной энергией, при ударе молекулы о стенку сосуда, при химическом взаимодействии ее с атомами или ионами, в том числе и со специально вносимыми, способными вызвать образование радикала, под действием света, электроискрового разряда и т.д. В разных реакциях, а также в зависимости от условий, температуры и других факторов та или иная из возможных схем цепной реакции приобретает решающее значение.

Длина цепи, т.е. число молекул исходного вещества, прореагировавших в результате одного акта зарождения цепи, может быть различной (от 2-3 до нескольких тысяч и более звеньев).

Обрыв цепи происходит по ряду причин, в частности из-за побочного взаимодействия активных частиц с примесными частицами, друг с другом, при столкновении активных частиц со стенками сосуда и т.д. Во всех этих случаях активные частицы большей частью теряют свою избыточную энергию и становятся неактивными. Каждый обрыв цепи

уменьшает возможность дальнейшего развития реакции, и, если число актов обрыва превышает число актов зарождения, реакция может полностью прекратиться. Поэтому цепные реакции весьма чувствительны к изменению концентраций как самих реагирующих веществ, так и посторонних газов, к объему и форме реакционного сосуда, давлению и т.п. В частности, пары йода, являющиеся посторонней примесью, практически нацело прекращают реакцию горения водорода.

Горение водорода и оксида углерода служат примерами развития процессов по механизму *простых цепных реакций*, когда одна активная частица в цепи способствует образованию только одной следующей активной частицы, продолжающей цепь. Однако существуют цепные процессы, в которых одна активная частица может положить начало образованию двух и большего числа новых активных частиц. Такие процессы называют *реакциями с разветвленными цепями*. В этих случаях скорость реакции может быстро нарастать, и она обычно заканчивается взрывом. Одним из наиболее значимых процессов с разветвленными цепями является распад радиоактивных веществ.

2.7.6. Гетерогенные химические реакции

Гетерогенными называются реакции, протекающие на поверхности раздела фаз или в объеме одной фазы гетерогенной системы. И в том и в другом случае для осуществления реакции необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, осуществляемый диффузией.

2.7.6.1. Диффузия

Диффузия — процесс самопроизвольного перемещения вещества в пространстве, ведущий к равномерному заполнению всего имеющегося объема молекулами данного вещества и выравниванию его концентраций. Диффузия может осуществляться только тогда, когда в различных точках пространства концентрация вещества неодинакова. Движущей силой диффузии является градиент концентраций, т.е. их изменение в соседних участках фазы.

На рис. 2.6 представлена одна из схем диффузии (газа, жидкости к поверхности твердой фазы), часто встречающаяся в технологических процессах. К поверхности твердого тела прилегает слой жидкого или газообразного реагента, в котором выравнивание концентраций во всех случаях происходит только за счет процесса *молекулярной диффузии*. В остальном объеме раствора их выравнивание может быть осуществ-

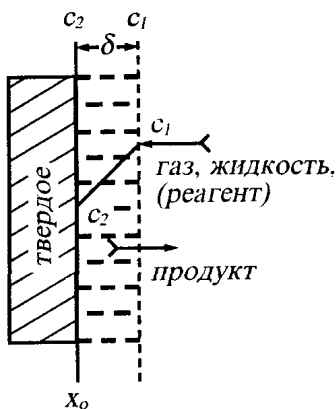


Рис. 2.6. Диффузия реагента к поверхности раздела фаз

— диффузионный слой;
 X_0 — поверхность раздела;
 C_1, C_2 — концентрация реагента на границе диффузионного слоя

изведению площади, времени и градиента dc/dx концентрации C вещества по расстоянию x :

$$dm = -DSdt \frac{dc}{dx}. \quad (2.44)$$

Уравнение (2.44) известно как *первый закон Фика* (1855 г.).

D — коэффициент диффузии, представляющий количество вещества, проходящего в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном 1.

Обычная размерность для коэффициента диффузии — $см^2/с$. Его величины составляют: для газов $0,1-1,0 см^2/с$, для жидкости $10^{-4}-10^{-5} см^2/с$, для твердых тел $1 см^2/год = 1 см^2/век$.

Коэффициент диффузии в меньшей степени, чем константа скорости химической реакции, зависит от температуры. Он увеличивается в 1,1-1,5 раза при повышении температуры на 10 С.

Энергия активации диффузии не превышает 30 кДж/моль, т.е. также значительно меньше, чем в гомогенных химических реакциях.

лено конвективной диффузией (макродиффузией), например перемешиванием.

Чем интенсивнее перемешивание, тем меньше толщина диффузионного слоя. Однако даже в турбулентном потоке у поверхности твердого тела остаются два тонких слоя: ламинарный и диффузионный. Через последний осуществляется лишь молекулярная диффузия. Уменьшение толщины диффузионного слоя достигается не только увеличением скорости турбулентного потока, но и линейных размеров обтекаемого твердого тела. Последнее, в соответствии с выражением (2.12), способствует более интенсивной турбулизации потока. Толщина диффузионного слоя составляет обычно 0,02-0,05 мм и менее.

Количество вещества dm , проходящего при диффузии через площадь S за время dt , пропорционально про-

2.7.6.2. Кинетика гетерогенных процессов

Как показывают исследования, любой гетерогенный процесс в общем случае состоит из нескольких стадий:

- диффузия реагента к поверхности раздела фаз (в зону реакции);
- адсорбция реагента на реакционной поверхности;
- собственно химический акт взаимодействия исходных веществ;
- десорбция продуктов реакции с границы раздела фаз;
- диффузия продуктов взаимодействия из зоны реакции.

Расшифровка всех элементарных стадий гетерогенного и (в отдельных случаях, например в цепных реакциях) гомогенного процессов, закономерностей, которым эти стадии подчиняются, дает возможность судить о *механизме* химических реакций.

Общая скорость гетерогенного процесса определяется обычно скоростью наиболее медленной (*лимитирующей*) стадии. Если такой является диффузионная, то говорят о диффузионном характере процесса, о том, что он лимитируется диффузией, протекает в *диффузионной области*. Если наиболее медленными являются адсорбционно-десорбционно-химические стадии, то говорят о кинетическом характере процесса, о его протекании в *кинетической области*. При примерном равенстве скоростей диффузионного и химического взаимодействия процесс находится в *переходной области*.

К гетерогенным реакциям в кинетической области могут быть применены уравнения гомогенных реакций с тем отличием, что действующей концентрацией является не объемная, а поверхностная. Поведение гетерогенных реакций в диффузионной области подчиняется основным закономерностям диффузионных процессов.

Диффузионную и кинетическую области реакций можно отличить по ряду признаков. Вот некоторые из них:

а) величины энергии активации, которые в диффузионной области не превышают 30 кДж/моль, в кинетической составляют не менее 40 кДж/моль;

б) перемешивание, турбулизация и т.п. влияют на скорость реакции в диффузионной области и не сказываются на ней при кинетическом характере процесса;

в) температура гораздо существеннее влияет на скорость реакции в кинетической области (изменение в 2-4 раза на каждые 10 С);

г) всегда первый порядок реакции в диффузионной области и произвольный (от 0 до 2) — в кинетической.

В какой области (кинетической, диффузионной, переходной) протекает процесс, определяется как его природой, так и условиями осуществления (температурой, интенсивностью перемешивания и др.). Изме-

няя их, можно перевести процесс из одной области в другую. Высокотемпературные процессы, например с участием расплавов, идут обычно в диффузионной области, низкотемпературные могут иметь сильные кинетические затруднения. Повышение температуры приводит в конечном счете к переводу процесса из кинетического режима в диффузионный вследствие большего влияния температурного фактора на собственно химический акт взаимодействия в сравнении с диффузией.

Знание режима, в котором протекает реакция, имеет важное практическое значение. Это позволяет грамотно определить параметры, наиболее эффективно влияющие на скорость гетерогенного процесса в целом (ускоряющие или замедляющие его).

В кинетической области весьма продуктивно изменение температуры и малоэффективны мероприятия, связанные с интенсификацией перемешивания, со скоростью подвода реагентов и т.п. В диффузионной области влияние рассмотренных факторов противоположно.

2.8. Катализ

Роль катализаторов в технологических процессах исключительно велика. С их участием осуществляются такие процессы, как производство серной кислоты, синтез аммиака, получение из угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, синтез искусственного каучука, пластмасс, гидрогенизация жиров, ряд процессов в растительных и животных организмах, протекающих с применением биологических катализаторов (*ферментов*) и другие технологии.

Катализом называют изменение скорости реакции или возбуждение ее, происходящее под действием веществ (катализаторов), которые участвуют в процессе, но в нем не расходуются и к концу реакции остаются химически неизменными, хотя физически могут изменяться. Наличие катализаторов не отражается стехиометрическими уравнениями химических реакций.

Катализаторы в равной степени изменяют скорость прямой и обратной реакций, иногда в миллионы и большее число раз. Равная степень воздействия на скорость прямой и обратной реакций обуславливает важнейшую особенность катализаторов: они не изменяют состояния химического равновесия, константы равновесия, а лишь ускоряют или замедляют достижение реакцией ее равновесного состояния.

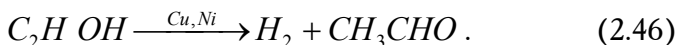
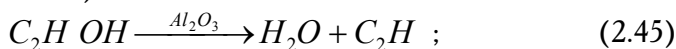
Увеличение скорости реакции называют *положительным катализом* или просто катализом, а замедление скорости — *отрицательным катализом (ингибированием)*. Механизм действия ингибиторов отличен от действия катализаторов.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, получили название *каталитических*. Из их числа выделяют *автокаталитические* (самоускоряющиеся) реакции, в которых роль катализаторов выполняют один или несколько ее продуктов.

В свою очередь, на эффективность действия катализаторов зачастую влияют другие вещества (каталитические яды и промоторы). *Каталитические яды* — это вещества, снижающие или полностью уничтожающие активность катализаторов. К ним относятся, например, соединения мышьяка, ртути, свинца, цианиды, отравляющие платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества стараются очищать от каталитических ядов, а отравленные катализаторы регенерируют.

Промоторы — вещества, усиливающие действие катализаторов. Например, платиновые катализаторы промотируют добавками железа, алюминия и др.

Катализаторы могут обладать так называемым свойством *специфичности*. Специфичность катализатора состоит в том, что во многих случаях он избирательно увеличивает скорость только определенной реакции, не влияя заметно на скорость других, возможных в данной системе. Так, в зависимости от типа катализатора, из этилового спирта при 300°C можно получить воду и этилен (катализатор — оксид алюминия) или водород и уксусный альдегид (катализатор — медный или никелевый):



Однако специфичность не является общим свойством катализаторов. Так, металлические Ni, Pd или Pt катализируют целый ряд реакций гидрогенизации и дегидрогенизации.

Различают два вида катализа: гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный).

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему (жидкую или газовую). Примером могут служить реакции (2.42) и (2.43) горения водорода и оксида углерода, в которых роль катализаторов выполняют активированные частицы, а также реакция окисления диоксида серы в присутствии диоксида азота в камерном и башенном методах производства серной кислоты.

Установлено, что скорость химической реакции при гомогенном катализе пропорциональна концентрации катализатора.

При *гетерогенном катализе* катализатор составляет самостоятельную фазу (обычно твердую). Этот тип катализа получил очень широкое рас-

пространение в промышленности. Большую часть продукции, вырабатываемой химической и смежными отраслями промышленности, получают с помощью гетерогенного катализа, как правило, газового, т.е. когда ускоряются реакции газовой фазы. Менее распространен гетерогенный катализ в жидкой фазе (гидрогенизация жиров).

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Твердые катализаторы, которые наиболее распространены, чаще всего выпускают в виде зерен, таблеток, гранул. Это в основном металлы и их оксиды, например медь, серебро, платина, платиноиды, хром, молибден, железо, никель, кобальт и др. Часто металлы используют в виде дисперсий на поверхности носителей.

Носители, или *треггеры*, представляют собой пористые индифферентные вещества, в качестве которых применяют пемзу, силикагель, каолин, активированный уголь, алюмосиликаты и др. Носители увеличивают поверхность катализатора, а также прочность контактов. Механическая прочность катализаторов является их важнейшим свойством. В целом использование носителя снижает себестоимость катализатора.

Действие катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции. Реакция разложения аммиака в отсутствие катализатора имеет энергию активации 297400 Дж/моль, а при наличии ванадиевого катализатора — только 163800 Дж/моль. Энергия активации процесса разложения оксида азота без катализатора и с платиновым катализатором — соответственно 245700 и 136500 Дж/моль.

Снижение энергии активации реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточных соединений (активированных комплексов). Вначале катализатор и реагирующее вещество образуют промежуточное соединение. Оно затем реагирует с другим исходным веществом, давая конечные продукты реакции и высвобождая катализатор.

Промежуточное соединение в катализе — это не обычное устойчивое соединение, которое может быть выделено в чистом виде или существует в виде отдельной фазы. Промежуточные соединения очень нестойки, с малым периодом жизни, существуют только в процессе катализа. Их свойства резко отличаются от свойств аналогичных соединений, образующих объемную фазу. Схематично реакцию между исходными веществами А, В с участием катализатора К можно представить следующим образом:



где С и D — продукты реакции.

Одна частица катализатора многократно и с большой скоростью вступает во взаимодействие. Так, частица коллоидной платины в се-

кунду может разложить 100000 молекул H_2O_2 , а частица фермента каталазы разлагает до 300000 молекул H_2O_2 .

Разработано значительное число теорий катализа. Наиболее многочисленны теории гетерогенного катализа. Общим для них является представление, что реакция осуществляется в той или иной форме через образование поверхностных промежуточных соединений. Это означает, что активность катализатора зависит от таких свойств его поверхности, как величина, химический состав, строение, состояние.

На поверхности раздела фаз в гетерогенном катализе могут протекать различные процессы: взаимодействие атомов кристаллической или аморфной поверхности, адсорбированных частиц газообразных молекул с поверхностью, взаимодействие адсорбированных молекул между собой и т.д. Каждая из теорий гетерогенного катализа описывает ту или иную сторону различных процессов, протекающих на поверхности раздела. Основные положения некоторых теорий сводятся к следующему.

Мультиплетная теория А.А.Баландина (1929 г.) признается большинством химиков как ядро будущей единой теории катализа. Ее основным принципом является геометрическое соответствие (размерное и структурное) молекул реагирующих веществ и атомов или ионов (активных центров) поверхностного слоя катализаторов. При адсорбции такой молекулы содержащиеся в ней атомы под воздействием частиц катализатора, и в определенной степени ассоциируясь с ними, ослабляют связи между собой, что увеличивает их реакционную способность.

Теория *активной кристаллической поверхности* наиболее развита в работах Г.К.Борескова. Она предполагает, что носителем каталитических свойств является сама кристаллическая поверхность, а не отдельные ее участки — активные центры. Поэтому величина удельной поверхности должна служить одной из основных характеристик катализаторов.

Теория *пересыщения* С.Э.Рогинского (1934 г.) развивает концепцию, согласно которой активность катализаторов тем выше, чем больше их поверхностная энергия, отклонения от термодинамической устойчивого состояния минимума свободной энергии. Термодинамическая неустойчивость катализаторов увеличивается с повышением степени дисперсности и при наличии большего числа несовершенств кристаллической структуры.

Радикальная теория катализа Н.Н.Семенова и В.В.Воеводинского исходит из положения о возможности инициирования катализатором цепных реакций.

По теории *ансамблей* Н.И.Кобозева (1939 г.) носителем каталитических свойств является только аморфная фаза — небольшая группа атомов, не вошедших в кристаллическую решетку. Теория ансамблей представляет предельный случай теории активных центров.

Центральной проблемой теории катализа является создание катализаторов с заранее заданными свойствами.

2.9. Поверхностные явления

2.9.1. Введение

В предыдущих разделах мы ознакомились с некоторыми физико-химическими явлениями (смачиваемость, капиллярность, гетерогенный катализ), в основе которых лежат те или иные свойства поверхности, отличные от объемных свойств тела. Отличие обусловлено тем, что молекулы внутри фазы испытывают в среднем одинаковое притяжение со всех сторон, молекулы же поверхностного слоя подвергаются неравному притяжению со стороны внутренних слоев вещества и со стороны окружающей среды. Так, на границе раздела жидкость — воздух молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают большее притяжение со стороны соседних молекул внутренних слоев жидкости, чем со стороны молекул газа. Это обуславливает избыток свободной (нескомпенсированной) энергии в поверхностном слое жидкости. Очевидно, что подобное наблюдается и на поверхности твердой фазы. В этих и аналогичных случаях наличие избытка энергии в поверхностном слое определяет в конечном счете основные особенности последнего.

Если поверхность сравнительно невелика, то ее влияние проявляется слабо. Однако по мере увеличения поверхности, например при измельчении вещества, ее влияние проявляется все сильнее (в степени, пропорциональной квадрату уменьшения линейных размеров частиц). Поверхность некоторых веществ (адсорбентов, катализаторов) может достигать нескольких сотен квадратных метров на один грамм их массы.

Из поверхностных явлений наибольшее практическое значение имеют поверхностное натяжение и адсорбция.

2.9.2. Поверхностное натяжение

Для увеличения поверхности конденсированных веществ требуется разорвать связи, существующие между их частицами, т.е. произвести определенную работу. Величина этой работы, отнесенная к единице площади, получила название *поверхностного натяжения* σ . Единицей его измерения является Дж/м². Избыток поверхностной энергии (поверхностное натяжение) приводит к тому, что возникают силы, стремящиеся сократить поверхность, чтобы минимизировать ее энергетиче-

ский уровень. Они направлены по касательной к ней и имеют размерность Н/м, вытекающую из размерности работы $1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ по образованию свободной поверхности с учетом того, что $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \times \text{м}$.

Поверхностное натяжение различных веществ неодинаково. Для жидкостей, в частности для ряда водных растворов солей, углеводов, спиртов, оно при 20 С составляет $15\text{-}30 \text{ мДж}/\text{м}^2$, для воды — $72 \text{ мДж}/\text{м}^2$, для расплавов и шлаков изменяется от нескольких сотен до тысячи и более $\text{мДж}/\text{м}^2$. Добавим, что методы прямого измерения поверхностного натяжения твердых тел еще не разработаны, а косвенные определения пока очень неточны.

Определено, что с повышением температуры поверхностное натяжение жидкости линейно уменьшается. Д.И.Менделеев (1860 г.) установил существование такой температуры, при которой поверхностное натяжение становится равным нулю, т.е. исчезает различие между жидкостью и паром. Выше этой температуры вещество уже не может находиться в жидком состоянии. Позднее ее стали называть *критической температурой*.

Поверхностное натяжение растворов может сильно отличаться от поверхностных свойств чистых жидкостей. В растворе самопроизвольно протекает процесс перехода в поверхностный слой и увеличение концентрации того компонента, от прибавления которого поверхностное натяжение жидкости уменьшается, т.е. снижается избыточная поверхностная энергия. Обычно таким компонентом является тот, который в чистом состоянии обладает меньшим поверхностным натяжением. Вещества, снижающие поверхностное натяжение жидкости, называют *поверхностно-активными веществами*.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей также имеется избыточная энергия, которая называется *межфазным натяжением*. В простейшем случае, когда одна жидкость полностью растекается по поверхности другой, соблюдается правило Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (2.48)$$

где $\sigma_{1,2}$ межфазное натяжение на границе фаз 1,2; σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение этих фаз.

Отклонения от правила Антонова, связанные с неполной взаимной смачиваемостью жидкости, составляют обычно 3-5%.

При отрыве одной фазы от другой, например жидкости от твердого тела, выполняется работа W , называемая *адгезией*. Показано, что на границе фаз 1,2:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}. \quad (2.49)$$

Отрыв одного слоя вещества от другого слоя этого же вещества потребует работы, называемой *когезией*. Работа когезии:

$$W_{\text{ког}} = 2 \sigma. \quad (2.50)$$

2.9.3. Адсорбция

Как было отмечено, в поверхностном слое раствора увеличивается концентрация компонента с меньшим поверхностным натяжением. Повышение содержания компонента в поверхностном слое по сравнению с его содержанием во внутренних слоях называется *адсорбцией*.

Адсорбционные явления развиваются на границе твердой или жидкой фазы с другой жидкой фазой или газом. Наибольшее практическое значение имеет рассматриваемая далее адсорбция на поверхности твердых частиц.

При прочих равных условиях количество адсорбируемого вещества (*адсорбата*) будет возрастать по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Сильно развитую поверхность имеют вещества с очень высокой пористостью, губчатой структурой или в состоянии тончайшего измельчения. Из практически используемых адсорбирующих веществ (*адсорбентов*) ведущее место принадлежит различным видам изготавливаемых активированных углей (древесный, костяной и др.), поверхность которых может превышать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Хорошими адсорбентами являются также гель кремниевой кислоты (*силикагель*), глинозем, каолин, некоторые алюмосиликаты и другие вещества.

По характеру взаимодействия адсорбата с поверхностью различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия (дисперсионный, ориентационный и индукционный эффекты). Межмолекулярные силы слабы, поэтому при физической адсорбции происходит лишь небольшая деформация адсорбированных частиц. Этот вид адсорбции — чисто физический процесс с энергией активации порядка 4-12 кДж/моль.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется за счет насыщенных валентных сил поверхностного слоя. При этом могут образовываться поверхностные химические соединения, свойства и строение которых еще мало изучены. Известно только, что они отличны от свойств объемных соединений. При образовании поверхностных соединений необходимо преодолеть энергетический барьер, который обычно составляет 40-100 кДж/моль. Поскольку хемосорбция требует значительной энергии активации, ее иногда называют *активированной адсорбцией*.

Величины физической и химической адсорбции с ростом температуры уменьшаются, однако при определенной температуре физическая адсорбция может скачкообразно перейти в активированную.

2.9.4. Роль поверхностных явлений в технологических процессах

Выше отмечалось, что поверхностные свойства веществ играют важную роль в таких явлениях, как смачиваемость поверхности, капиллярные явления и гетерогенный катализ. Процессы адсорбции широко используют для поглощения вредных примесей, рекуперации, в коллоидной химии и в ряде других случаев.

Для поглощения примесей применяют активированный уголь. Его чрезвычайно развитая поверхность лишь в несколько раз меньше максимальной, которую можно получить при условии, что все атомы углерода будут расположены в один, так называемый *мономолекулярный, слой*. В частности, активированный уголь прекрасно поглощает органические вещества из окружающей среды при весьма малых их концентрациях. Это свойство активированного угля используют в противогазах, созданных Н.Д.Зелинским (1912 г.). На поглощении примесей основаны и многие процессы очистки и сушки различных газов в промышленности, способы осветления и обесцвечивания растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов.

При рекуперации явления адсорбции используют для извлечения ценных веществ из отходов. Например, воздух, содержащий пары бензола, ацетона и других летучих растворителей, пропускают через слой активированного угля или силикагеля, адсорбирующих их. Путем последующего нагревания адсорбента или продувки его водяным паром растворители можно выделить в чистом виде.

Большую роль играет адсорбция в красильной промышленности. Так, при крашении шерсти вначале происходит адсорбция красителя, за которой следует химическая реакция в адсорбционном слое.

В значительной степени поверхностными явлениями, в частности величиной поверхностного натяжения, определяются процессы перехода примесей из одной фазы в другую (системы металл — шлак в металлургии) и кристаллизации (литейное производство). Разрушение и пластическая деформация твердых тел также связаны с поверхностными явлениями, в особенности с адсорбцией примесей на границах зерен, кристаллов. Например, при кристаллизации стали фосфор выделяется на границе зерен, что снижает прочность металла при низких температурах (хладноломкость), если содержание этой примеси является повышенным. Избыточное содержание серы по тем же причинам уменьшает прочность стали при более высоких температурах (красноломкость сталей).

Академик П.А.Ребиндер создал новую научную дисциплину (физико-химическую механику грунтов), связанную с эффектом адсорбционного понижения прочности ряда веществ (горных пород, строительных материалов и др.) с помощью небольших добавок ПАВ. Это дает возможность в ряде случаев интенсифицировать процесс механической обработки.

Непосредственно связаны с поверхностными явлениями трение твердых тел, сварка, процессы в полупроводниках и многие другие.

2.10. Коллоидные системы

2.10.1. Понятие о коллоидных системах

Коллоидные системы — это частный случай дисперсий, в которых поверхностные свойства вещества, отличающиеся от свойств в объеме, играют значительную роль. Сильное развитие поверхности (количественное изменение) приводит в данном случае к появлению новых свойств, присущих только коллоидам. Эти свойства позволяют рассматривать коллоидные системы как особое состояние вещества (качественное изменение), характеризующее в частности сильным развитием адсорбционных процессов.

Дисперсные системы — это такие системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц. Они состоят из двух или большего числа фаз, т.е. являются гетерогенными. Распределяемое вещество называют *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределяется дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*. Частицы дисперсной фазы обладают некоторой поверхностью, отделяющей ее от дисперсионной среды. Разделение коллоидной системы на дисперсную фазу и дисперсионную среду достаточно условно. Обычно придерживаются правила, что дисперсионной среды должно быть больше, чем дисперсной фазы.

Размер частиц коллоидной фазы лежит в пределах 10^{-7} - 10^{-5} см. Верхний их предел ограничен тем, что за ним идут уже обычные молекулярные растворы, размеры отдельных молекул которых имеют порядок 10^{-8} см. Нижний предел обусловлен тем, что при больших чем 10^{-5} см размерах коллоидные системы теряют одно из основных своих качеств — способность к тепловому (броуновскому) движению частиц дисперсной фазы в газообразной и жидкой дисперсионных средах. В связи со столь малыми размерами дисперсной фазы коллоидные системы часто называют *ультрамикрогетерогенными системами*, а также коллоидными *растворами*.

Близки к коллоидным по свойствам и более грубые системы (размеры частиц 10^{-4} - 10^{-3} см), называемые *микрорегетерогенными*.

В указанном диапазоне размеров коллоидные частицы *полидисперсны*, т.е. существенно различаются. *Монодисперсные* можно получить только искусственно, пользуясь специальными приемами.

В целом по размерам частиц коллоидные и микрорегетерогенные системы занимают промежуточное положение между молекулярно-дисперсными системами (растворами) и системами с более крупными (*грубодисперсными*) частицами.

2.10.2. Классификация коллоидных систем

Коллоидные системы весьма многообразны, отличаются по составу дисперсной фазы и дисперсионной среды, размерам, свойствам, что затрудняет их единую классификацию. Наиболее признанной является классификация коллоидных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды, разработанная В.О.Оствальдом. Она исходит из того, что каждая из фаз коллоидной системы может существовать в любом из трех агрегатных состояний (твердом, жидком или газообразном), т.е. теоретически возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды. Практически реализуются только восемь из них, так как газы в обычных условиях растворимы друг в друге неограниченно и образуют гомогенную систему. В науке и технике каждая из возможных комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды получила свое название (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Система	Название системы
Жидкость	Газ	Ж-Г	Туманы
Твердое тело	То же	Т-Г	Дым, пыли
Газ	Жидкость	Г-Ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	То же	Ж-Ж	Эмульсии
Твердое тело	« «	Т-Ж	Коллоидные растворы, суспензии
Газ	Твердое тело	Г-Т	Твердые пены, пористые тела
Жидкость	То же	Ж-Т	Твердые эмульсии
Твердое тело	« «	Т-Т	Твердые золи, сплавы

Дадим некоторые пояснения к этой таблице. В коллоидной химии все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, называют *золями*. Золи с газовой дисперсионной средой известны как *аэрозоли* (системы Ж-Г и Т-Г), а с жидкой — как *лиозоли* или *гидрозоли*, если дисперсионная среда представлена водой.

Дисперсность аэрозолей большей частью ниже коллоидной, поэтому их правильнее было бы именовать *аэродисперсными системами*. По крупности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяют на *дымы* с частицами 10^{-7} - 10^{-3} см и на *пыли*, размер частиц которых обычно больше 10^{-3} см. *Туманы*, т.е. аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, как правило, содержат довольно крупные капельки размером 10^{-5} - 10^{-3} см.

Аэрозоли могут иметь самую разнообразную форму: игольчатую, пластинчатую, звездообразную и, конечно, капельную. Их плотность из-за рыхлости значительно меньше плотности крупных частиц веществ, из которых они состоят. В частности, плотность дымовых частиц даже тяжелых металлов (золота, серебра, ртути) равна 0,07-0,64 г/см³ против плотности крупных частиц, составляющей в этом случае 10,5-19,5 г/см³.

К аэрозолям по своим свойствам примыкают порошки, которые можно рассматривать как аэрозоли со скоагулировавшей твердой дисперсной фазой, образовавшей осадок (*аэрогель*). К порошкам, например, относятся широко применяемые в технике и пищевой промышленности сажа (0,03-0,6 мкм), титановые белила (0,2-0,7 мкм), пигмент оксида железа (0,3-1,5 мкм), крахмал (6-150 мкм), мука пшеничная высшего сорта (50-200 мкм). Большая часть порошков имеет частицы с размерами, превышающими коллоидные.

Твердые эмульсии встречаются редко. Примером их служит так называемый черный фосфор, получаемый диспергированием металлической ртути в расплавленном фосфоре.

Важным свойством коллоидных систем являются характер и интенсивность взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Многие основные свойства коллоидных систем в немалой степени определяются этим обстоятельством. Особенно сильно взаимодействие может быть выражено в системах с жидкой дисперсионной средой.

2.10.3. Лиофильность и лиофобность коллоидов

Лиофильностью коллоидов называют способность частиц твердой дисперсной фазы сильно и в большом количестве связывать молекулы жидкой дисперсионной среды с образованием *сольватной* оболочки. В

противоположном случае говорят о *лиофобности* коллоида. В частном случае гидрозолей применяют термины *гидрофильность* и *гидрофобность*.

Лиофильные коллоиды относятся к категории *обратимых*. Их сухой остаток, полученный при осторожном выпаривании, способен растворяться в чистой дисперсионной среде, образуя первоначальную систему. Обратимые коллоидные системы могут быть достаточно концентрированными, они более устойчивы к различным внешним воздействиям, в частности коагулянтам. Осадки обратимых коллоидов весьма объемны, вязки и содержат большое количество дисперсионной среды. Примерами лиофильных коллоидов служат золи кремнезема и гидроксидов некоторых металлов, например алюминия и железа, весьма сильно гидратированных. В этих системах дисперсная фаза представлена твердым.

Известны также лиофильные коллоиды с жидкой дисперсной фазой, образующиеся при самопроизвольном диспергировании последней. Это, в соответствии с работами академика П.А.Ребиндера и его школы, возможно в том случае, если поверхностное межфазное натяжение не превышает $0,1 \text{ мДж/м}^2$.

К лиофильным коллоидным системам относили и растворы высокомолекулярных органических соединений, например желатина в воде или каучука в бензоле. Но, в отличие от коллоидных систем, они представляют молекулярно-дисперсные, т.е. истинные, растворы. Особенность их — гигантские размеры молекул этих соединений, представляющих очень гибкие и длинные цепи. Благодаря этому истинные растворы высокомолекулярных веществ по многим свойствам близки к коллоидным растворам.

Лиофильные системы лишь с определенными оговорками можно назвать коллоидными. Типичными представителями последних являются только лиофобные системы: их трудно получить концентрированными, они легко коагулируют при введении электролитов, образуя компактные, с малым количеством дисперсионной среды осадки. Эти системы не обратимы. Их сухой остаток не способен самопроизвольно диспергировать в дисперсионной среде. К необратимым относятся, в частности, лиозоли металлов, гидрозоли йодистого серебра, сернистого мышьяка As_2S_3 и др.

2.10.4. Устойчивость лиофобных коллоидных систем

2.10.4.1. Общие представления

Коллоидные системы вследствие их большой удельной поверхности термодинамически неравновесны и в принципе агрегативно неустойчи-

вы. Именно поэтому проблема их устойчивости является центральной в коллоидной химии. Тем не менее, хотя часть коллоидных систем с трудом можно получить и существуют они лишь секунды, некоторые из них (золи йодистого серебра и сернистого мышьяка) могут сохраняться годами.

Существуют два рода процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем и способных протекать самопроизвольно: седиментация и коагуляция.

Седиментация заключается в том, что частицы дисперсной фазы, отличаясь по плотности от дисперсионной среды, выделяются из нее за счет оседания или всплывания в ней.

Коагуляция (свертывание) состоит в укрупнении (агрегации) частиц дисперсной фазы в результате их слипания или слияния.

С процессами седиментации и коагуляции тесно связаны понятия кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость обусловлена тем, что в коллоидной системе седиментации противостоит тепловое (броуновское) движение частиц дисперсной фазы. Благодаря этому частицы сохраняются во взвешенном состоянии даже при значительном различии плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Агрегативная устойчивость заключается в способности коллоидной системы сохранять свою дисперсность. Она (в отношении коагуляции) обусловлена наличием у частиц дисперсной фазы электрических зарядов одного знака и сольватной (гидратной) оболочки. Причина приобретения заряда состоит в преимущественной адсорбции частицами дисперсной фазы ионов дисперсионной среды. Очевидно, что наличие одноименных зарядов на частицах препятствует их слипанию.

Агрегативную устойчивость коллоидных систем может повысить также структурно-механический фактор стабилизации. По П.А.Рибиндеру, стабилизирующими свойствами обладают близкие к насыщению адсорбированные слои ориентированных поверхностно-активных молекул, образующие на поверхности частиц дисперсной фазы двухмерные кристаллоподобные структуры. Последние обладают повышенной структурной вязкостью и даже известной механической прочностью. Эти адсорбированные слои являются как бы структурно-механическим барьером, препятствующим сближению частиц. Веществами, способными образовать такие слои, являются белки, мыла, смолы, углеводы, каучук и другие высокомолекулярные соединения. По традиции их часто называют *защитными коллоидами*.

Нарушение устойчивости коллоидных систем сопровождается рядом физико-химических процессов: снижением степени дисперсности, седиментацией, выпадением осадка, помутнением или изменением цвета

раствора и т.п. Когда перечисленные явления становятся видны невооруженным глазом, говорят о *стадии явной коагуляции*. Когда эти изменения еще не отражаются на внешних признаках коллоидных систем, имеет место стадия скрытой коагуляции. У типично лиофобных золей область скрытой коагуляции обычно невелика.

При рассмотрении кинетики коагуляции важнейшими являются понятия медленной и быстрой коагуляции.

Медленная коагуляция. При ней не все столкновения частиц заканчиваются их слипанием. Она имеет место, например, в тех случаях, когда в коллоидный раствор введено недостаточное количество электролита для полного снятия электрических зарядов с частиц дисперсной фазы. В этом случае эффективными, т.е. приводящими к слипанию, будут столкновения частиц, лишенных заряда, точнее, частиц, в которых силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

Быстрая коагуляция. При ней все столкновения частиц дисперсной фазы заканчиваются их слипанием. В варианте быстрой коагуляции силы притяжения частиц дисперсной фазы преобладают над силами отталкивания.

Термины «медленная» и «быстрая» коагуляция условны, и их не следует связывать со скоростью процесса. Быстрая коагуляция в определенных случаях, например при сильном разведении, может протекать очень медленно, и наоборот, медленная коагуляция может идти весьма быстро.

Скорость коагуляции зависит от ряда физических факторов. Однако наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет фактор коагуляции под влиянием добавок электролитов.

Исследования процесса коагуляции лиофобных золей при воздействии электролитами показывают, что последние при концентрациях, превышающих минимальные величины (*порог коагуляции*), гарантируют начало явной коагуляции. Порог коагуляции зависит от валентности коагулирующего иона и тем ниже, чем больше заряд или, при равном заряде, радиус этого иона. Так, коагулирующая сила одно-, двух- и трехвалентных катионов для золя сернистого мышьяка соотносится как $1:7 \div 20:350 \div 1500$ при пороге коагуляции электролитов с одновалентным катионом (хлориды натрия и калия, нитрат калия) порядка 50 ммоль/л. Коагулирующей частью электролита является его ион, несущий заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. В частности, отрицательно заряженные частицы золя сернистого мышьяка осаждаются при добавлении соляной кислоты, содержащей положительно заряженные ионы водорода.

Коагуляцию золя можно вызвать и прибавлением к нему другого золя, частицы которого несут противоположный заряд (*взаимная коа-*

гуляция). Подобное наблюдают при смешении лиозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (частицы заряжены положительно) и As_2S_3 . Для полной коагуляции в данном случае необходимо соблюдать оптимальное соотношение в количествах взаимодействующих растворов. Отклонение от него резко ослабляет или вовсе останавливает коагуляцию.

Установлено также, что коагуляция ускоряется при интенсивном перемешивании коллоидных систем, при разбавлении или, в иных случаях, при их концентрировании, при замораживании гидрозолей.

Причины безэлектролитной коагуляции под действием перечисленных физических факторов до настоящего времени изучены недостаточно.

Помимо коагуляции, при которой происходит слипание подобных друг другу частиц (*гомокоагуляция*), в практике часто наблюдают коагуляцию разнородных частиц или прилипание частиц дисперсной фазы к вводимой в систему чужеродной поверхности (*гетерокоагуляция*). Гетерокоагуляция распространена в процессах дубления, крашения, производства бумаги, водоотталкивающих тканей.

Согласно С.И.Соколову и С.С.Воюцкому, причиной гетерокоагуляции в присутствии чужеродной поверхности служит адсорбция стабилизатора этой поверхностью.

Важным свойством образующихся коагуляционных осадков является *тиксотропия*, т.е. способность коллоидной структуры самопроизвольно восстанавливаться после разрушения под влиянием какого-либо механического воздействия. Тиксотропия возможна лишь на стадии существования так называемых *коагуляционных структур*, характерных для лиогелей (см. ниже).

Основными силами, удерживающими частицы в коагуляционной структуре, являются силы Ван-дер-Ваальса.

Разрушение лиофобных коллоидных структур заканчивается образованием гелей.

Гели — связнодисперсные системы, формирующиеся из золей в результате потери ими устойчивости и создающие относительно компактные агрегаты. Их подразделяют на коагели и лиогели.

Коагель — плотные коагуляционные осадки частиц, полностью лишившихся факторов устойчивости, т.е. целиком *астабильлизованных*. Коагели образуют, как правило, необратимо разрушающиеся структуры, заметную прочность которых обеспечивают *конденсационно-кристаллизационные контакты*. В конденсационно-кристаллизационных структурах связи между частицами являются либо химическими, либо образуются срачиванием кристалликов, возникающих при появлении новой фазы.

Лиогель — неполностью астабилизированная система, в которой фактор устойчивости снят только с некоторых участков поверхности частиц. Частицы, слипаясь по этим местам, образуют пространственную сравнительно рыхлую коагуляционную структуру, в петлях которой находится дисперсионная среда.

2.10.4.2. Желатинообразование и флокуляция

Эти понятия характеризуют разрушение коллоидных структур, представленных высокомолекулярными веществами.

Желатинообразование отличается от обычной коагуляции тем, что в этом случае не образуется осадка частиц дисперсной фазы, а вся ее масса, связывая растворитель, переходит в полужидкое-полутвердое состояние.

Желатинирование вызывается различными факторами: действием электролитов, изменением температуры и т.д. В процессе желатинирования образуются студни.

Студни — это связнодисперсное (гелеобразное) состояние полностью астабилизированных высокомолекулярных веществ. Студни проявляют свойства твердого тела, но обладают также рядом особенностей, в частности эластичностью.

Флокуляцию можно рассматривать как связнодисперсное состояние неполностью астабилизированных растворов высокомолекулярных веществ. В этом случае мельчайшие капельки эмульсий типа «масло в воде» не обладают достаточной агрегативной устойчивостью и в то же время не способны к *коалесценции* (слиянию). Но они могут соединяться друг с другом, образуя флокулы (рыхлые осадки).

2.10.5. Восстановление коллоидных структур

В технологических процессах приходится встречаться не только с явлениями, приводящими к дестабилизации и разрушению коллоидных структур, но и с восстановлением последних, что противоположно по своей сути коагуляции и желатинированию. Речь идет о пептизации и набухании коллоидных осадков.

Пептизация — это переход в коллоидный раствор осадков, ранее скоагулировавших. Она может происходить в результате их промывания и последующего действия специальных веществ — пептизаторов. При этом из раствора удаляются коагулирующие ионы и осуществляется адсорбция пептизатора частицами осадка, которые под влиянием теплового движения равномерно распределяются во всем объеме жидкости.

В роли пептизаторов выступают электролиты, поверхностно-активные вещества. Применяется и химическая пептизация, когда вещество, добавляемое в систему, взаимодействует с осадком и образует электролит, придающий устойчивость частицам дисперсной фазы. В качестве примера можно указать на пептизацию осадка гидроксида железа при обработке его очень малым количеством раствора хлорного железа после предварительного удаления коагулирующих веществ. В этом случае пептизация объясняется адсорбцией ионов трехвалентного железа, которые вновь стабилизируют частицы.

Осадки пептизируются не всегда. Пептизации препятствуют явления рекристаллизации и старения, приводящие к срастиванию и укрупнению гелевых частиц с образованием конденсационно-кристаллизационных структур. Очень трудно также осуществлять пептизацию осадков, полученных при коагуляции золя поливалентными ионами, прочно удерживающимися на поверхности адсорбированных их частиц.

Набухание — это свойство студней и гелей поглощать жидкость. В большей степени оно присуще студням, чем гелям.

Студни поглощают специфическую для каждого их вида жидкость (желатин — воду, каучук — соответствующий органический растворитель). По количеству жидкости, которое может поглотить студень, различают студни *ограниченно набухающие* и *неограниченно набухающие*.

В неограниченно набухающих студнях, например гуммиарабика в воде, введение достаточного количества жидкой фазы может привести к их разжижению и образованию золя.

Степень набухания гелей всегда ограничена, так как их структура достаточно прочна, чтобы противостоять разрушающему действию расклинивающего давления, возникающего при всасывании жидкости в пористое тело. В некоторой степени набухание возможно, если гели сохраняют еще коагуляционную структуру. В этом случае поглощение жидкости сухим гелем приводит к его пластификации, т.е. резкому понижению прочности, сопровождаемому возрастанием пластических свойств данного тела.

Конденсационно-кристаллизационные гелевые структуры явно выраженных тиксотропных свойств, пластичности и эластичности не проявляют.

2.10.6. Значение коллоидных систем и процессов в природе и технике

Коллоидные системы чрезвычайно разнообразны. Они весьма распространены в природе, в том числе за пределами Земли, и широко используются во многих производствах. Ряд видов промышленной продукции относится к коллоидным или несколько более грубодисперсным системам.

В частности, межзвездная материя состоит главным образом из газов и пыли, причем размер частиц последней, по оценкам, не превышает 3×10^{-5} см, т.е. они являются коллоидными. К коллоидным системам принадлежат и кометы, представленные газопылевыми облаками.

В геосфере Земли коллоидные системы широко распространены во всех ее частях (атмосфере, гидросфере и литосфере). Сюда включают облака и туманы, вулканические дымы и многие природные воды, содержащие взвеси минеральных веществ. Почвы представляют сложнейшую коллоидную систему, размер частиц которой в значительной степени предопределяет ее водонепроницаемость и поглонительную способность. Широко распространены и очень разнообразны коллоидные системы минерального мира (опалы, яшмы, агаты, глины и другие осадочные и изверженные породы).

К коллоидным принадлежат многие естественные продукты, такие, как молоко, кровь, яичный белок, ткани растительных и животных организмов. Поэтому биохимия и медицина теснейшим образом связаны с коллоидной химией.

Большая часть технологий пищевых производств сводится по существу к коллоидным процессам. В хлебопекарной промышленности при приготовлении теста — это явление набухания, а при выпечке хлеба — коагуляции. Приготовление маргаринов, соусов и майонезов представляет типичный процесс эмульгирования. В молочной промышленности получение простокваши и сыра — это процесс коагуляции и *синерезиса* (явления, обратного набуханию). Засолка и варка мяса также сопровождается коагуляцией белков.

В фармацевтической промышленности на коллоидных явлениях основаны изготовление эмульсий, кремов, мазей и других препаратов.

Тесно связаны с коллоидной химией производства по переработке органического сырья. Так, технология производства бумаги включает измельчение растительного волокна до высокой степени дисперсности, приготовление дисперсий различных проклеивающих агентов (канифоль, искусственные смолы, каучук) и отложение их на поверхности измельченного волокна в результате коагулирующего действия электролитов.

Крашение волокна и дубление кожи основано на диффузии коллоидных частиц красителя или дубителя в ткань или голье и на потере этими частицами агрегативной устойчивости при соприкосновении с элементарными волокнами, на фиксации последними коагулировавших частиц.

В технологии синтетических материалов немаловажную роль играет эмульсионная полимеризация, в результате которой получают дисперсии синтетических каучуков (синтетических латексов). Резина и различные пластмассы обычно содержат мельчайшие частицы наполнителей, придающих им нужные свойства.

Основной операцией производства лаков и красок является измельчение пигментов до возможно более высокой степени дисперсности. Цвет и кроющая способность их в сильнейшей степени зависят от размера частиц пигментов.

В самых различных областях промышленности неорганического синтеза после операций измельчения, выщелачивания, осаждения также приходится иметь дело с коллоидным или несколько более грубодисперсным состоянием вещества (обогащение, металлургия, основная химическая промышленность и др.). В строительном производстве цемент и некоторые другие вяжущие вещества при гидратации и твердении проходят через коллоидное состояние.

Коллоидные частицы, отличаясь максимально развитой поверхностью и вместе с тем максимальным энергетическим пересыщением, являются наиболее активными катализаторами (коллоидные платина, палладий, иридий, осмий, порошки железа). Коллоидные катализаторы по активности во много раз превышают гетерогенные катализаторы и активны уже при комнатной температуре.

Вспомогательные операции ряда производств, в том числе связанных с защитой окружающей среды от промышленных загрязнений, также во многих случаях основаны на коллоидных процессах. Сюда относится выделение воды из нефти на нефтеперерабатывающих заводах, разрушение эмульсий, образующихся в химических производствах при промывке того или иного жидкого продукта водой. Типичными примерами коллоидных процессов служат водо- и газоочистка. Водоочистка сводится к коагуляции взвешенных в воде мельчайших частиц электролитами или к извлечению из воды адсорбцией ненужных примесей. Газоочистка в электрофильтрах основана на дестабилизации и оседании мельчайших заряженных жидких или твердых частиц на электроде с противоположным зарядом.

2.11. Основные понятия и законы термодинамики

2.11.1. Общая характеристика термодинамического метода

Термодинамика — один из важнейших разделов физики и физической химии, предметом изучения которого являются: а) основные соотношения, позволяющие рассчитать количество выделенного или поглощенного тепла в физических и химических превращениях и совершаемую при этом работу; б) выявление возможного самопроизвольного течения процессов в определенном направлении, их равновесие. К этому следует добавить, что термодинамика исследует также переходы энергии из одной формы в другую. Она построена на двух основных законах, называемых первым и вторым началами, и на постулате Планка, который часто рассматривают как третий закон термодинамики.

Общая характеристика термодинамического метода сводится к следующему.

Термодинамика базируется на небольшом числе крупных логических обобщений научной и практической деятельности людей. Ни один из ныне известных фактов не противоречит этим обобщениям. На их основе, используя богатый физико-математический аппарат, выводят ряд отдельных законов и физико-химических соотношений, пригодных для решения более частных и многочисленных физико-химических задач. Таким образом, термодинамика покоится на методе дедуктивного мышления (от общего — к частному).

Термодинамика не использует молекулярно-кинетические представления, ее не интересует механизм процесса; она действует по принципу «черного ящика», когда исследуются только начальное и конечное состояния системы. В этом смысле термодинамика в высшей степени абстрактна.

Термодинамика в классической форме дает ответ лишь о направлении протекания процессов, условиях равновесия системы, ничего не сообщая о скорости процесса, времени достижения равновесия.

Термодинамика приложима только к системе с достаточно большим числом атомов или молекул, для которой действительны статистические законы. Однако ее нельзя применять к Вселенной, ибо термодинамика создана на основании обобщения опытных данных для закрытых систем и только для них безоговорочно справедлива.

Возникновение термодинамики как самостоятельной дисциплины относится к середине 19 в., хотя некоторые ее закономерности (закон Гесса, принцип Карно) были установлены значительно раньше. Развитие различных прикладных направлений термодинамики постепенно

привело к их превращению в самостоятельные разделы, из которых можно выделить общую, техническую и химическую термодинамику. В курсе технолого-экологических основ природопользования в большей степени, чем остальное, востребуется обычно знание химической термодинамики.

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии.

2.11.2. Фундаментальные понятия

С некоторыми из них (такими, как гетерогенные и гомогенные смеси, фаза, термодинамическая активность, фугитивность, коэффициент активности и фугитивности, константа равновесия реакции) мы познакомились при изложении проблемы химического равновесия. Рассмотрим другие часто встречающиеся термодинамические понятия, так как недостаточно строгое их применение часто приводит к ошибочным заключениям. Как отмечает И.Р.Кричевский, современные термодинамические ошибки — это в основном ошибки в понятиях, а не в математической технике. В рамках изложенного мы будем весьма умеренно использовать математический аппарат термодинамики, поскольку его реальное применение не имеет места в практической деятельности экологов. В то же время представление о сути термодинамического метода позволяет экологу любого профиля осознать его богатые возможности и более обоснованно оценивать разработанные с его применением и предлагаемые к финансированию технолого-экологические решения.

Одно из основных понятий термодинамики связано с определением «системы». Система — тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды. Границы системы можно выбирать произвольно, в том числе физические поверхности раздела. Границы очерчивают так, чтобы исследуемая термодинамическая задача решалась правильно и наиболее легко.

По степени однородности свойств системы делят на гомогенные и гетерогенные. В последнем случае они включают несколько фаз.

По степени взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные и неизолированные, закрытые и открытые.

Изолированные системы — это системы, имеющие постоянный объем, через границы которых не происходит обмена веществом и энергией с окружающей средой. В противном случае мы имеем дело с неизолированной системой.

Закрытые системы не обмениваются веществом с другими системами. Их взаимодействие с ними ограничивается только передачей теплоты и работы.

Предметом термодинамического изучения являются только закрытые системы.

Состояние системы определяется ее свойствами (*термодинамическими параметрами*). Свойства системы зависят только от ее начального и конечного состояния и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Различают интенсивные и экстенсивные свойства.

Экстенсивные свойства пропорциональны количеству вещества. К их числу относятся масса и объем системы. Если к веществу массой 1 кг или объемом 1 л добавить еще такую же массу и объем, то масса и объем объединенной системы составят 2 кг и 2 л. Другими словами, экстенсивные свойства системы являются *аддитивными*, т.е. суммируются.

Интенсивные свойства не зависят от количества вещества, не аддитивны. К ним относятся температура, давление, плотность. Исходя из понятия аддитивности, можно представить, что какое бы неограниченно большое число источников тепла с температурой, например, 100°C ни было составлено рядом и ни соединено тем или иным способом, температура системы не будет отличаться от 100°C .

Наиболее важными и часто используемыми свойствами системы являются давление, объем, температура и состав.

Переход системы из одного состояния в другое называют *процессом*. Если при его проведении изменяется состав, то такой процесс именуют *химической реакцией*.

Различают круговой и некруговой процессы (*циклы*).

Круговой процесс — это такое изменение свойств системы, когда она в конечном счете возвращается в исходное состояние, при этом ни разу не повторяя никакого другого состояния, кроме исходного. Очевидно, что в круговом процессе изменение параметра (функции состояния) равно нулю.

В свою очередь, круговой процесс может быть обратимым и необратимым.

Обратимый термодинамический процесс — это процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. Такой процесс носит гипотетический характер. Реальны только *необратимые процессы*, например качание маятника часов. Действительно, маятник остановится из-за наличия сил его трения об ось. При этом выделится некоторое количество теплоты, которое рассеется в пространстве, вызвав в нем изменения, носящие необратимый харак-

тер. Очевидно, что подвод этого же количества теплоты к маятнику не вернет его в состояние колебательного движения.

К весьма важным в термодинамике относятся понятия теплоты и работы. Они не являются функциями состояния и проявляются только при проведении процесса, служат *формами передачи энергии* (общей меры всех видов движения) от системы к окружающей среде и обратно. Не будучи функцией состояния, работа и теплота зависят от пути проведения процесса. В соответствии с современными термодинамическими представлениями, работа есть упорядоченная форма передачи энергии, а теплота является неупорядоченной формой ее передачи.

Условились, что тепло, поглощаемое системой, положительно, а выделяемое ею — отрицательно. Значения для работы приняты противоположными знаком тепловых эффектов. Работа системы считается положительной, работа над системой — отрицательна. Напомним, что в термохимии знаки для тепловых эффектов реакций обратны принятым в термодинамике.

Можно показать, что величина работы системы в необратимом (реальном) процессе меньше, чем в обратимом. Отсюда следует важный вывод о том, что КПД реального процесса меньше, чем идеального в цикле Карно.

С понятиями тепла и работы связан еще один процесс — стационарный. *Стационарный процесс* — такой процесс, в котором система при неизменном своем состоянии обменивается работой и теплотой с другими системами.

И наконец, одним из наиболее фундаментальных термодинамических понятий является *внутренняя энергия* U . Она относится к параметрам состояния и в физическом смысле характеризует общий запас энергии системы, включая энергию: поступательного и вращательного движения молекул; внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы; вращения электронов в атоме; ядер атомов и т.д., но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения. Термодинамика еще не умеет определять абсолютную величину внутренней энергии системы, но может измерять ее изменение ΔU в том или ином процессе. Этого достаточно для успешного применения понятия внутренней энергии. Изменение внутренней энергии является термодинамическим параметром системы. Величина ΔU принимается положительной, если в рассматриваемом процессе она возрастает.

2.11.3. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики — основной итог длительных исследований замечательной плеяды ученых 19 в. Он устанавливает связь между количеством получаемой или выделяемой теплоты, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы при проведении термодинамического процесса.

Громадный опыт учит, что во всех случаях в термодинамической системе отношение поглощенного тепла Q к совершенной работе A есть величина постоянная ($Q/A = \text{const}$). Это отношение не зависит от свойств системы и пути ее перехода из одного состояния в другое, т.е. является термодинамическим параметром, и составляет 427 кгм/ккал. При измерении Q и A в одинаковых единицах $Q/A = 1$, в том числе и в круговом процессе.

Таким образом, во всяком круговом процессе работа, совершенная системой, точно равна поглощенной ею теплоте. Следовательно, если в круговом процессе тепло не поглощается, то не производится и работа. Из сказанного вытекает одна из наиболее ярких формулировок первого закона термодинамики: *вечный двигатель первого рода невозможен*.

Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода — это такой механизм (машина), который давал бы возможность получать работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Формулировка первого закона (начала) термодинамики о невозможности создания вечного двигателя первого рода является мощнейшим, абсолютным оружием науки, ставящим неодолимый заслон авторам бесконечных проектов вечных двигателей, будто бы способных совершать работу без затраты энергии. Еще в 1789 г. Французская академия наук решила никогда впредь не рассматривать любые проекты таких двигателей.

Имеются и другие, равноценные, формулировки первого закона. Одна из них — формулировка закона сохранения энергии: если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее в строго эквивалентном количестве появляется энергия другого вида.

В разработку современных представлений о первом законе термодинамики большой вклад внесли работы Гесса (1840 г.), Р.Майера (1842 г.), Джоуля (1847 г.), Гельмгольца (1847 г.) и др.

Математическое выражение первого закона термодинамики может быть дано в различных формах. Наиболее общая:

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.51)$$

Иными словами, в любом процессе приращение внутренней энергии какой-либо системы равно сообщаемой системе теплоте за минусом работы, совершаемой системой.

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, уравнение (2.51) принимает вид:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2.52)$$

где dU — полный дифференциал внутренней энергии системы; δQ и δA — бесконечно малые количества теплоты и работы.

Уравнение (2.52) является базовым. Из него выводится множество формул, связывающих различные переходы одного вида энергии в другой, определяющих зависимости тепловых эффектов реакции и теплоемкостей от температуры, от пути перемещения системы из одного состояния в другое или позволяющих вычислить работу в том или ином термодинамическом процессе (изохорном, изобарном, изотермном, адиабатном).

2.11.4. Второй закон термодинамики

На основе второго закона термодинамики можно решать несколько важнейших задач.

Во-первых, он показывает, в каком направлении в заданных условиях (температура, давление, концентрация и т.д.) может протекать самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, тот или иной процесс. Во-вторых, закон определяет предел возможного самопроизвольного течения процессов, т.е. его равновесное в данных условиях состояние.

Второй закон термодинамики был изложен в работах Клаузиуса (1850 г.), В.Томсона (Кельвина) (1851 г.). Он обоснован обширнейшим опытным материалом, накопленным человечеством. Ни один из известных фактов второму началу не противоречит. Существует несколько равноценных его формулировок. Наглядна та, которая утверждает, что теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему.

Более абстрактна формулировка: вечный двигатель второго рода невозможен. Под *вечным двигателем второго рода* понимают такую периодически действующую машину, работа которой производилась бы только за счет охлаждения источника тепла без каких-либо изменений в других телах.

Поясним смысл последнего утверждения. Вообще переход теплоты в работу, конечно, возможен, что имеет место при передаче тепла от тела с высокой температурой к телу с более низкой температурой. Это

реализуется при работе любой тепловой машины. Но не вся теплота, получаемая рабочим телом, превращается в работу. Часть ее переходит к телу, имеющему более низкую температуру. Таким образом, работа тепловой машины заключается не только в получении теплоты от теплодатчика и совершении работы, но и в одновременной передаче некоторого количества теплоты теплоприемнику с более низкой температурой. Если бы это не было необходимо, то можно было бы использовать для производства работы колоссальные природные запасы энергии, которые заключены, например, в воде океанов. Однако нужно располагать для этого теплоприемником с температурой более низкой, чем температура океанской воды, что существенно ограничивает такую возможность.

Для различных термодинамических процессов существуют свои критерии, характеризующие направление и предел их протекания.

В общем случае самопроизвольное развитие взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания интенсивных свойств (температуры, давления, электрического потенциала и др.) всех ее частей. Достижение этого состояния является пределом самопроизвольного течения процесса, условием равновесия.

Для *изолированных* систем критерием, определяющим самопроизвольное течение процесса, служит термодинамический параметр, получивший название *энтропии* S . В этих системах при протекании процессов энтропия возрастает и достигает максимальных значений при равновесии процесса:

$$S_2 - S_1 > 0. \quad (2.53)$$

В курсах термодинамики показывается, что энтропия является мерой беспорядка в изолированной системе, мерой ее термодинамической вероятности, возрастающей в самопроизвольном процессе. Так, если на кучу белого гороха насыпать зерна гороха желтого, то в результате самопроизвольных процессов горошины разного цвета равномерно распределятся во всей куче, а беспорядок в системе возрастет по сравнению с исходным состоянием, которое характеризуется только двумя возможными позициями: одна часть системы — только белый, другая часть — только желтый горох.

В *неизолированных* системах о направлении процесса судят по изменению *термодинамических потенциалов*, являющихся функциями состояния.

Так, для *процессов*, протекающих при постоянных температуре и давлении, направление и предел самопроизвольного протекания процесса определяются с помощью *изобарно-изотермического потенциала* (сокращенно — *изобарного потенциала*) или, как принято в современной физической химии, *энергии Гиббса* G :

$$\Delta G \leq 0. \quad (2.54)$$

Другими словами, в системе с постоянными температурой и давлением самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождаемые уменьшением G , а условием равновесия служит достижение некоторого минимального для данных условий значения этой функции. Реакции, которые сопровождались бы увеличением G , как самопроизвольные в принципе невозможны.

Для процессов, протекающих при постоянной температуре и объеме, роль, аналогичную энергии Гиббса, выполняет энергия Гельмгольца, или *изохорно-изотермический потенциал* (изохорный потенциал), ранее обозначавшийся как F , а теперь часто выражаемый индексом A .

Частные случаи достижения термодинамического равновесия в системе при протекании в ней химических реакций и методы выражения констант равновесия рассмотрены в разд. 2.7.

Подчеркнем, что второй закон термодинамики указывает направление возможного процесса, но ничего не сообщает о его скорости. Между тем термодинамически неустойчивые (*метастабильные*) системы могут существовать неограниченно долгое время. Классическим примером служит алмаз, одна из модификаций углерода. Устойчивой термодинамической формой последнего является графит. Однако никто не может сказать, что наблюдал в обычных условиях превращение алмаза в графит или имеет хотя бы косвенные доказательства реальности в природе такого процесса.

Второй закон термодинамики и его понятия, как и первый закон, имеют не только прикладное значение физико-химической направленности, но и содержат глубокий философский смысл. Отметим, в частности, попытки обоснования вторым законом теории «тепловой смерти Вселенной». Поскольку с увеличением энтропии растет беспорядок и хаос в системе, Больцманом была выдвинута одна из формулировок второго начала: мир стремится к хаосу. Она перекликается с формулировкой Клаузиуса: энтропия мира стремится к максимуму. Эти формулировки послужили основанием для разработки системы взглядов о «тепловой смерти Вселенной». В соответствии с нею возрастание энтропии Мира должно в конце концов привести к выравниванию температуры во Вселенной, что означало бы невозможность протекания каких бы то ни было процессов и, следовательно, наступление «тепловой смерти Вселенной».

Однако нужно учитывать, что энтропия возрастает самопроизвольно только в изолированных, ограниченных системах, а Вселенная безгранична, не имеет в пространстве и времени ни начала, ни конца. Она существует бесконечно долго, и, следовательно, у нее было

«достаточно времени», чтобы достичь состояния любой смерти. Представления о конце приводят к представлению о начале и о Боге — создателе Вселенной. Кроме того, в развитии Вселенной значительную роль играют ядерные и другие процессы, на которые нельзя переносить выводы классической термодинамики.

И наконец, в тех случаях, когда термодинамической системой является значительная часть Вселенной, когда уже нельзя пренебрегать влиянием гравитационного поля на термодинамические свойства, необходимо использовать релятивистскую термодинамику, в рамках которой вопрос о «тепловой смерти Вселенной» снимается.

Заканчивая знакомство с основными понятиями, с первым и вторым законами термодинамики, отметим существование еще и третьего закона термодинамики (тепловой теоремы Нернста), но не будем его рассматривать из-за достаточно узкой области применения. Основным смыслом третьего закона сводится к утверждению, что при абсолютном нуле температуры энтропия правильно образованного кристалла любого соединения в чистом состоянии равна нулю. При любом другом состоянии вещества его энтропия больше нуля.

2.12. Общие принципы интенсификации химико-технологических процессов

Общие принципы интенсификации технологических процессов сводятся к использованию кинетических и термодинамических факторов, эффективно влияющих на скорость процесса и выход продуктов взаимодействия.

Выбор факторов, воздействующих на кинетику процесса, должен зависеть от того, в какой области (кинетической, диффузионной, переходной) он протекает и в какой степени фактор ускоряет лимитирующую стадию в данных конкретных условиях его осуществления.

Так, для интенсификации процессов в *кинетическом режиме* целесообразно изменять температуру, давление, концентрации реагирующих веществ, использовать катализаторы, увеличивать поверхность взаимодействующих веществ.

Повышение температуры, в соответствии с уравнением Аррениуса (2.38), приводит к значительному возрастанию константы скорости реакции и используется как мощный фактор интенсификации многих процессов. Однако из-за ограниченной термостойкости конструкционных материалов оборудования, в котором реализуются технологии, рабочие температуры многих из них в ряде производств не всегда поднимают до уровня оптимальных.

Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов достигается обогащением сырья. Эту же роль выполняет повышение давления газообразных исходных продуктов реакции, обогащение дутья кислородом в процессах горения. Если одновременно осуществляется отвод продуктов взаимодействия из зоны реакции, то тем самым снижаются их концентрация и, следовательно, скорость обратных процессов, что дополнительно увеличивает суммарную скорость процесса.

Сильным интенсифицирующим фактором гетерогенных реакций, протекающих в кинетической области, является повышение удельной поверхности (дисперсности) исходных веществ. Общая скорость реакции в этом случае пропорциональна площади поверхности, на которой протекает взаимодействие.

Такая же цель достигается при увеличении степени однородности распределения веществ, их гомогенизации, что расширяет площадь контакта взаимодействующих фаз. Гомогенности добиваются механическим перемешиванием, вибрацией, ультразвуком, высоковольтными разрядами в жидкой среде и т.д.

Ускорение реакций за счет использования катализаторов широко применяется в химической промышленности и обусловлено снижением энергии активации в соответствии с уравнением (2.38).

Процессы в *диффузионной области* интенсифицируют перемешиванием взаимодействующих фаз, турбулизацией их потоков, что способствует ускоренному протеканию наиболее медленных в данном случае диффузионных стадий. Этому же достигают снижением вязкости и плотности среды, в которой осуществляется диффузия.

Для интенсификации процессов в *переходной области* необходимо использовать как кинетические, так и диффузионные факторы.

Как правило, кинетические стадии лимитируют процессы при низких температурах, а диффузионные — при высоких. В последнем случае может изменяться фазовый состав вещества (например, оно плавится или возгоняется, резко интенсифицируя скорость диффузии и процесса в целом). Таким образом, повышение температуры следует рассматривать не только как фактор, ускоряющий процесс в диффузионной области, но и как средство перевода гетерогенной системы в гомогенную, а твердых фаз в жидко- и газофазные, что должно весьма существенно увеличить скорость превращений.

Выход конечных продуктов в технологических процессах в предельном случае, т.е. в положении химического равновесия, в соответствии с уравнением (2.40), определяется константой равновесия и активностью исходных веществ, связанной с их концентрацией. В свою очередь, константа равновесия конкретной реакции зависит только от температуры.

В соответствии с принципом Ле Шателье, выход продуктов реакции будет увеличиваться при повышении температуры в эндотермических процессах, а также при возрастании давления, если объем газообразных продуктов реакции меньше, чем исходных, и при повышении концентрации одного или нескольких исходных веществ. Во всех случаях время достижения равновесного состояния (максимального выхода продуктов реакции) сокращается с ростом температуры.

В промышленной практике для увеличения скорости процесса и выхода продуктов реакции используют одновременно несколько или большинство из перечисленных факторов интенсификации.

Разнообразие применяемых факторов интенсификации хорошо просматривается на примере ряда отраслей народного хозяйства, особенно металлургии. В последней основным фактором интенсификации является температура, что обуславливает преимущественное развитие в этой отрасли промышленности высокотемпературных (пиromеталлургических) процессов. Широкое развитие получили также факторы интенсификации, основанные на использовании высокодисперсных материалов (факельная, взвешенная плавки и др.), барботажные технологии, многократно увеличивающие поверхности межфазового взаимодействия; повышение давления дутья и обогащение его кислородом, процессы вакуумирования, использование богатых рудных концентратов, методы внепечной обработки расплавов металлов, т.е. практически все известные физико-химические факторы регулирования скорости и полноты протекания технологических превращений.

Геология и разведка полезных ископаемых

3.1. Общие сведения

Геология — это наука о строении и истории развития Земли. Изучение ее имеет как познавательное, так и прикладное значение.

В познавательном плане научные данные об истории Земли опровергают воззрения о неизменности мертвой природы, окружающей человека, разрушают ряд религиозных представлений, например о сотворении Земли и человека Богом и всего лишь за несколько тысячелетий до Рождества Христова. Геологические методы исследования, в частности радиоуглеродный, однозначно показывают, что возраст нашей планеты составляет 4-5 млрд лет, а появление первых представителей рода человеческого современная наука относит на 1,0-1,5 млн лет до нашей эры.

Прикладное значение геологии заключается в том, что она является фундаментальной научной базой для решения сугубо материальных проблем — выявления необходимых для успешной жизнедеятельности человека запасов земных недр. Из них он получает огромные и всевозрастающие количества нефти, воды, угля, руд, строительных и других материалов. Для этого требуется хорошее знание строения земной коры, минералогии, свойств материалов и пород, закономерностей их залегания и происхождения, перемещения жидкости и газов в земной коре. Определение природных ресурсов осуществляется в процессе проведения геологоразведочных работ.

Геологоразведочные работы являются важнейшей отраслью материального производства, обеспечивающей выявление и оценку минеральных и сырьевых ресурсов для всех отраслей народного хозяйства, и представляют начальное звено горнодобывающей промышленности. Предметом труда для нее являются недра, а продуктом труда — разведанные и оцененные в недрах запасы минерального сырья.

Геологической разведке подлежат все виды полезных ископаемых. Они в наиболее универсальной классификации (по агрегатному состоянию) подразделяются на твердые, жидкие и газообразные.

3.2. Твердые полезные ископаемые

3.2.1. Понятие о месторождениях полезных ископаемых

Земная поверхность покрыта твердой верхней оболочкой (корой). Толщина ее изменяется от 5-12 км под дном океанов до 30-40 км в равнинной местности и до 50-75 км в горных районах материков.

В земной коре представлены первые 92 элемента периодической системы Д.И. Менделеева, по уран включительно. Остальные, так называемые трансурановые, элементы в природных условиях не встречаются вследствие их быстрого радиоактивного распада. Однако все они получены и изучены человеком, их число растет, что открывает людям все новые и новые тайны мироздания.

На долю 9 наиболее распространенных элементов приходится 99,6% всей массы земной коры. Академик А.Е.Ферсман (1933 г.) предложил средние цифры (мас. %) содержания отдельных элементов в земной коре называть кларками по имени ученого, одним из первых исследовавшего ее средний химический состав. Приведем кларки наиболее распространенных элементов: 47,3 — кислород, 29,1 — кремний, 8,1 — алюминий, 4,65 — железо, 3,3 — кальций, по 2,50 — натрий и калий, 1,70 — магний, 0,44 — титан. Кларки других элементов гораздо ниже (не более 10^{-2} — 10^{-3}), в том числе для золота 5×10^{-7} , свинца $1,6 \times 10^{-3}$ и т.д.

Незначительные средние концентрации большей части элементов в земной коре недостаточны для их экономного извлечения известными в настоящее время способами. Однако зачастую элементы распределяются неравномерно и концентрируются в локальных участках — месторождениях полезных ископаемых.

Полезными ископаемыми называются природные минеральные вещества (химические соединения) в земной коре, которые при существующем уровне развития производительных сил пригодны для промышленного использования. Минеральные скопления становятся месторождениями только при условии экономической целесообразности их промышленного использования.

Минеральные вещества и их композиции (горные породы), не имеющие практического значения при разработке конкретного месторождения, называются *пустыми* или *вмещающими породами*.

Концентрирование тех или иных элементов в месторождениях обусловлено масштабными геологическими процессами, происходящими обычно при высоких давлениях и температурах на значительной глубине от поверхности земли.

3.2.2. Классификация месторождений и горных пород

Имеется несколько классификаций, из которых приведем наиболее распространенные и общепринятые.

По содержанию основного минерала и его назначению твердые полезные ископаемые разделяют на рудные, нерудные и горючие.

Рудные полезные ископаемые содержат минералы или горные породы, которые подвергаются переработке с изменением их химического состава и служат для получения различных химических соединений или элементов (металлические, неметаллические и агрономические руды).

Нерудными называются полезные ископаемые, используемые промышленностью без существенной переработки. Продуктом последней также являются природные минералы и кристаллы. К нерудным ископаемым относят флюсы, огнеупоры, строительные и керамические материалы, драгоценные и полудрагоценные камни, абразивы, диэлектрики и др.

К числу твердых *горючих полезных ископаемых* принадлежат угли, горючие сланцы, торф, асфальтиты и т.п.

Широко распространена генетическая классификация месторождений (по геологическим условиям образования). В соответствии с ней выделяют три группы месторождений: *магматические*, *осадочные* и *метаморфические*.

Магматические месторождения образуются при остывании и кристаллизации магмы — огненно-жидких силикатных расплавов, поднимающихся из глубинных горизонтов земли в верхние и находящиеся под влиянием высоких температур и давлений. Магма представлена большей частью силикатами, а также небольшими количествами металлов, химически связанной воды, углекислого газа, серы, хлора, фтора и других летучих компонентов. Температура ее составляет 1000-1300°С. Магма, разлившаяся на поверхность земли в результате вулканической деятельности (лава), теряет газы и пары. Породы, образующиеся при остывании лавы, называются *излившимися (эффузивными)*. Остывание магмы в недрах Земли приводит к появлению *глубинных (интрузивных)* пород.

Широко известны магматические силикатные породы типа гранитов, базальтов, диабазов, порфиритов. Однако в результате кристаллизационной ликвации (дифференциации) силикатного расплава могут возникать сульфидные медно-никелевые, титаномагнетитовые, хромитовые и другие месторождения металлических руд.

Осадочные месторождения образуются в результате процессов, происходящих в поверхностном слое земной коры. Здесь под влиянием воды, атмосферы и органических агентов минеральные породы разру-

шаются на составные части, а затем частично или полностью переходят в новые устойчивые формы. Таким образом, осадочные породы являются вторичными.

Различают осадочные породы *химического, механического, органического и смешанного* происхождения.

Подавляющее большинство пород химического происхождения образуется на дне водных бассейнов, которые в условиях сухого климата в результате интенсивного испарения влаги приобретают повышенную концентрацию солей. Этому способствует полная или частичная изоляция водных бассейнов от открытого моря. В пределах суши химические осадки образуются в местах выхода родников с минеральной водой.

Наиболее распространенные породы химического генезиса, широко применяемые в природопользовании, по минералогическому составу можно разделить на *карбонатные, сульфатные и хлоридные*.

К числу карбонатных пород относятся некоторые разновидности известняков, известковые туфы и доломиты.

Известняк — наиболее распространенный представитель карбонатных пород. Главной составной частью его является минерал *кальцит* (CaCO_3). Химический генезис имеют оолитовые известняки, состоящие из округлых частиц (оолитов) диаметром от 0,5 до 15-25 мм.

Известковые туфы образуются в местах выхода родников. Снижение общего давления, под которым находится вода, сопровождается уменьшением растворимости в ней углекислого кальция и его выпадением в виде пористой ноздреватой породы.

Доломит состоит из минерала $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ и примесей (5-10%). В толщах доломита нередко встречаются линзы порошкового доломита, называемого *доломитовой мукой*.

Карбонатные породы широко применяются как строительные материалы, сырье для производства цемента, извести, огнеупоров, в качестве флюсов в различных технологических процессах.

Сульфатные породы представлены минералами *ангидритом* (CaSO_4) и *гипсом* ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Эти породы имеют волокнистое, зернистое или плотное строение, окрашены в белый, серый или желтый цвета. В условиях земной поверхности во влажной среде ангидрит переходит в гипс с увеличением объема на 33%. Их обычно используют для производства гипсовых вяжущих, при изготовлении цементов, строительных материалов, в качестве мелиорантов зашелоченных земель.

Наиболее распространенными представителями *хлоридных* пород являются *каменная соль* (NaCl) и *сильвин* (KCl). Они встречаются как в виде слоев, так и залежей больших размеров, применяются как пищевые добавки и лекарственные вещества, сырье в процессах основной химической технологии, в виде удобрений.

Породы химического происхождения на территории России имеются повсеместно.

Породы механического происхождения состоят из обломков (частиц) различной величины, поэтому их называют *обломочными*. Они появляются в результате накопления разрушенного материала, доставленного водой, ветром и другими способами. В некоторых случаях обломочные породы образуются без переноса, в результате разрушения подстилающих рудных пород.

Породы механического происхождения разделяют на *рыхлые* (глина, песок, галечник) и *цементированные* (аргиллит, песчаник).

У поверхности земли наибольшее распространение имеют рыхлые породы (грунты).

По размерам частиц породы механического происхождения разделяют на несколько фракций (мм):

Глинистые частицы	< 0,005
Пылеватые частицы	0,005-0,05
Песчаные частицы	0,05-2
Гравий	2-10
Галька	10-100
Валуны	> 100

Неокатанные обломки, по величине соответствующие гравию, называют *дресвой*, соответствующие гальке — *щебнем*, соответствующие валунам — *камями*.

Породы механического происхождения широко используют как строительные материалы, для производства цемента, в качестве заполнителей бетонов, под основания дорожных покрытий, для обратной засыпки котлованов и горных выработок.

Органогенные породы образуются в результате накопления остатков животного и растительного происхождения. Они делятся на две группы: *зоогенные* (известняк, мел) и *фитогенные* (известняк, диатомит, трепел, опока, торф и др.).

В известняках зоогенного происхождения составляющие его раковины видны невооруженным глазом. Фитогенные известняки образуются из водорослей, содержащих углекислый кальций.

Мел, как и известняк, представлен кальцитом, но отличается меньшей прочностью, образован из известняковых панцирей корненожки.

Диатомит содержит 80-95% кремнезема, встречается в рыхлом или слабо сцементированном состоянии. Обладает значительной пористостью, легко растирается пальцами в порошок. Имеет белый, желтый или светло-серый цвета. Образуется в морях и озерах. Состоит из мельчайших

кремниевых панцирей и водорослей, называемых диатомитовыми. Содержит некоторое количество глинистых частиц и обломков кварца.

Трепел сходен с диатомитом, но отличается от него весьма малым содержанием неизмененных органических остатков. Состоит главным образом из сферических частиц опала (аморфного кремнезема) и некоторого количества глинистых частиц. Имеет белый, сероватый, бурый и другие цвета. В большинстве случаев весьма порист и рыхл.

Опока — кремнистая по составу порода, содержащая до 10% кремнистых панцирей водорослей и остатков организмов с примесью глинистого материала. Имеет желтый, темно-серый и черный цвета. Опока пориста и хрупка, при ударе распадается на остроугольные обломки.

Торф состоит из остатков в той или иной мере разложившихся травянистых растений. Он отличается весьма небольшой пористостью, высокой влажностью, сильно сжимается под нагрузкой.

Область применения карбонатных органогенных пород аналогична отмеченной для этих же пород химического происхождения. Кремнеземсодержащие материалы (диатомит, опока, трепел) используют в литейном производстве для изготовления форм и стержней, для получения цемента, строительных изделий типа силикатного кирпича, керамики, теплоизоляции, полировальных порошков. Торф является топливом, местным строительным материалом, служит удобрением.

Осадочные породы смешанного происхождения довольно широко распространены у поверхности земли. Типичные представители их — *мергели*, состоящие из 40-60% углекислого кальция химического или органического происхождения с примесью доломита и глинистых частиц механического происхождения. Эта порода разнообразно окрашена, обладает в естественном состоянии значительной плотностью и прочностью. Однако, подвергаясь переменному высушиванию и увлажнению, мергель растрескивается и разрушается, превращаясь нередко в грязеподобную массу. Наибольшее применение эта порода нашла при изготовлении цемента.

Из названных ранее к породам смешанного происхождения можно отнести опоку, некоторые известняки, а также доломиты, образовавшиеся в результате взаимодействия известняков с растворами магниевых солей.

Метаморфические (измененные) породы образуются из осадочных и магматических под воздействием высокой температуры, значительно давления и химически активных веществ. Под влиянием перечисленных факторов изменяются первоначальное строение пород, их химический и минералогический состав. Таким образом, метаморфические породы являются породами вторичными.

Метаморфические породы принято делить на породы *контактного* и *регионального* (глубинного) метаморфизма.

Породы контактного метаморфизма образуются главным образом из осадочных пород, подвергающихся воздействию высокой температуры. Причиной нагревания пород может быть *магма*, внедрившаяся в их толщу. *Степень метаморфизма* вмещающих пород максимальна в местах их контакта с магмой. По мере удаления от магмы она постепенно снижается до нуля.

Из контактно-метаморфических пород широко распространены *глинистые сланцы*, образующиеся из глинистых пород в результате их уплотнения под давлением. К этому же типу пород относится *мрамор*, в который превращаются известняк и доломит под воздействием высокой температуры в условиях, исключающих возможность удаления углекислого газа. Глинистые сланцы и мрамор используют как готовые строительные материалы или компоненты при их изготовлении.

Породы регионального метаморфизма образуются при погружении отдельных участков земной коры вглубь, что сопровождается увеличением температуры и давления. Так, на глубине 4000 м давление составляет уже порядка 100 МПа. Температура горных пород повышается на 1°С через каждые 33 м погружения по вертикали (*геотермическая ступень*). Поскольку высокие температуры и давления оказывают влияние в пределах значительных площадей опустившихся участков земной коры, то породы регионального метаморфизма имеют более широкое распространение, чем контактного.

К породам регионального метаморфизма относится, в частности, широко распространенная группа сланцевых пород (кварциты, мраморы, слюдяные сланцы и др.) — сырье для промышленности строительных материалов, производства электроизоляционных изделий, теплоизоляции и т.п.

Заканчивая рассмотрение классификаций полезных ископаемых и горных пород, отметим, что земная кора в основном сложена магматическими и метаморфическими породами, занимающими не менее 95% ее объема. Однако у поверхности земли распространены главным образом осадочные породы.

3.2.3. Критерии промышленной ценности месторождений

Важнейшими критериями промышленной ценности месторождений полезных ископаемых являются:

- качество и количество минерального сырья;
- технологические свойства минерального сырья;
- горно-геологические условия эксплуатации месторождений;
- географо-экономическое положение месторождений.

Качество руд определяется прежде всего их вещественным (химическим и минералогическим) составом, содержанием полезных компонентов и вредных примесей. Содержание компонентов выражается обычно в процентах массы в расчете на воздушно-сухое состояние.

Полезными считаются компоненты, извлекаемые в товарный продукт, а *вредными* — препятствующие этому извлечению на различных стадиях переработки или ухудшающие потребительские свойства конечного продукта. Вредные примеси существенно снижают качество полезного ископаемого. При этом понятия полезного и вредного компонента являются относительными. Так, в железных и марганцевых рудах вредны сера и фосфор, в фосфоритовых — железо, в медных — свинец, в свинцовых — медь и т.д.

По содержанию полезного компонента с учетом требований промышленности и существующих технологий переработки различают *богатые, рядовые и бедные* полезные ископаемые. Богатые руды обычно экономически эффективно перерабатываются, так как требуют меньшего количества обогатительных операций. В некоторых случаях они поступают в переработку непосредственно, минуя стадию обогащения, например железные руды с содержанием железа более 50%. Рядовые руды подвергают обязательному обогащению, иногда многостадийному. Переработка бедных руд на данном уровне развития техники находится на минимальном уровне рентабельности или нерентабельна.

Качество сырья существенно повышается, когда в его составе присутствуют несколько извлекаемых компонентов. Если они сопоставимы по ценности, то минеральное сырье называют *комплексным*.

Кроме *основных* полезных, в минеральном сырье часто присутствуют *сопутствующие полезные* компоненты, содержание которых недостаточно для их экономически оправданного извлечения в самостоятельных технологических переделах. Так, сопутствующими в медных рудах являются благородные цветные металлы (золото, серебро), извлекаемые совместно с медью и отделяемые от нее на заключительных стадиях производства (при электролитическом рафинировании).

Количество минерального сырья определяется его массой. Промышленное использование минерального сырья целесообразно только в тех случаях, когда его запасы превышают некоторый минимальный предел.

Запасом полезного ископаемого называют количество минерального сырья в недрах, отвечающего по своему качеству современным требованиям промышленности. Запасы выражаются как общей массой руды, так и количеством извлекаемого компонента. В зависимости от вида минерального сырья, запасы полезных компонентов в отдельных месторождениях изменяются от миллиардов тонн (уголь, нефть, железные руды) до килограммов (рассеянные элементы).

По масштабам запасов одноименного сырья месторождения делят на *уникальные, крупные, средние и мелкие*.

К уникальным относят месторождения, по запасам, входящим, образно говоря, в «первую мировую тройку». Крупные месторождения обеспечивают рентабельную разработку в течение сроков, заведомо превышающих нормативную продолжительность их экономически целесообразного использования (не менее 20 лет). Средние месторождения окупаются в нормативные сроки. Единичные мелкие месторождения нерентабельны. Однако рентабельность может быть достигнута эксплуатацией нескольких мелких месторождений, расположенных рядом с перерабатывающим предприятием.

Технологические свойства минерального сырья включают ряд характеристик, наиболее важные из которых:

минералогическая (минеральный состав сырья, форма и размеры зерен минералов, характер их сростания друг с другом и с пустой породой и т.д.);

физические свойства (твердость, хрупкость, плотность и т.п.);

химический и минеральный состав, физические свойства вмещающих пород.

Технологические свойства полезных компонентов и пустой породы определяют схемы и технико-экономические показатели переработки, в частности методов обогащения, окускования, плавки. Так, для магнетитовых железных руд наиболее целесообразны электрические и магнитные методы обогащения, а для гидрогетитовых — магнетизирующие обжиги. Тонкодисперсные концентраты руд окомковывают, а грубодисперсные или рудную мелочь агломерируют или брикетируют. Рядовые медные сульфидные концентраты с относительно низким содержанием серы плавят в отражательных печах на штейн, а для медных руд с высоким содержанием серы и низким — меди применяют медносерную плавку, в которой наряду с бедным штейном получают товарный продукт — элементарную серу.

Горно-геологические условия эксплуатации месторождений определяют возможность и экономическую целесообразность их разработки на данном этапе развития технологии. Они определяются совокупностью факторов, из которых, помимо свойств минерального сырья, главное значение приобретают строение и условия залегания тел полезных ископаемых, гидрогеологические условия, факторы, усложняющие эксплуатацию месторождений и т.д. К последним относятся незначительная мощность тел полезных ископаемых, большая глубина их залегания, обводненность месторождения, слабая устойчивость вмещающих пород, повышенная газоносность и склонность к самовозгоранию горной массы.

Географо-экономическое положение месторождений существенно влияет на уровень затрат, связанных со строительством горных предприятий и их эксплуатацией. Ресурсы, доступные для быстрого освоения, дают высший народнохозяйственный эффект. Однако легкодоступные месторождения встречаются все реже. Извлечение полезных ископаемых все чаще проводится в весьма неблагоприятных географо-экономических условиях: медно-никелевые руды Норильска, уголь Печорского бассейна, алмазы Якутии, золото Колымы.

При решении вопросов о промышленной значимости месторождений перечисленные выше критерии требуют обязательного рассмотрения. Недочет любого из них приводит к серьезным просчетам и осложнениям при освоении месторождений.

3.3. Жидкие и газообразные полезные ископаемые

К их числу относят нефть, горючие газы и природные воды.

Нефть и газ находятся в нефтяных и газовых залежах (пластах). Они насыщают пустоты между зернами, трещины и каверны пластослагающих пород. Большинство нефтегазовых месторождений приурочено к осадочным породам, хорошим коллекторам нефти (пески, песчаники, трещиноватые и кавернозные известняки и доломиты).

Горные породы, слагающие нефтяные и газовые месторождения, в зависимости от их свойств, играют различную роль. Породы с большим числом крупных пор являются резервуарами нефти и газа. Породы, не проницаемые для газожидких смесей (глины, сланцы и др.), служат естественными покрывками коллекторов нефти и газа. Нефть и газ располагаются в верхних частях структур, образуемых пористыми породами.

По условиям залегания и количественному соотношению нефти и газа залежи подразделяют на чисто *газовые*, *газоконденсатные*, *газо-нефтяные*, *нефтяные*.

Конденсат представляет газообразную часть нефтяных месторождений, которая при атмосферном давлении, после выхода на поверхность, выпадает в виде жидкой фазы.

Кроме нефти и газа, в пласте присутствует также вода, находящаяся там со времен образования залежей. Это обусловлено тем, что нефтяные и газовые пласты отлагались в водоемах. В процессе накопления нефть и газ не полностью вытесняют воду из пористой среды. Это объясняется гидрофильностью большинства горных пород. Вода содержится в них в связанных формах (пленочная, субмикрочастицная и пр.). Подвижность этих форм резко снижена по сравнению с водой, образующей значительные объемы жидкой самостоятельной фазы, т.е. являющейся

свободной. Связанная вода может занимать до 70% общего объема пор нефтегазового пласта (обычно 20-30%). Раздел между нефтью и водой, газом и водой в чисто нефтяном или газовом месторождении нечеток и представляет собой переходную область мощностью до 3-5 м. Жидкости и газы в пласте находятся под давлением, которое на глубине 100 м до начала эксплуатации месторождения составляет обычно около 1 МПа и увеличивается на эту же величину через каждые 100 м.

Месторождения *природных вод* разделяют на две группы: *грунтовые и неглубокие напорные воды*; *глубокие напорные (артезианские) воды*.

3.4. Поиск и разведка полезных ископаемых

Поиск и разведка полезных ископаемых ставят целью нахождение месторождений, выяснение их размера и состава, оценку его промышленного значения.

3.4.1. Основные стадии поиска и разведки

Четкую границу между поиском и разведкой провести трудно. Часто поиски переходят в разведку и наоборот, причем конкретное содержание этих понятий для твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых заметно различается. Рассмотрим содержание поиска и разведки твердых полезных ископаемых.

Поиском называется работа, связанная с отысканием месторождений.

Поисковые работы можно разбить на три стадии:

обнаружение признаков полезных ископаемых в данной местности;

отыскание залежей полезных ископаемых;

оценочные работы.

На стадии поисково-оценочных работ отбрасываются явно непромышленные проявления, определяются прогнозные запасы, устанавливаются их принадлежность к определенному геологопромышленному типу и целесообразность разведывания, геологические и экономические условия его выполнения. Наиболее легко отыскиваются месторождения, имеющие непосредственный выход на земную (дневную) поверхность в виде обнажений или покрытых небольшим слоем наносов.

Разведкой полезных ископаемых называются работы, позволяющие определить глубину и контуры залегания, а также состав и количество полезных ископаемых.

В разведке выделяются следующие стадии: *предварительная, детальная и эксплуатационная*.

Предварительная разведка ведется по категориям C_2 и C_1 запасов месторождений. Выясняется соответствие качества и количества полезных ископаемых в месторождении требованиям, которые предъявляются промышленностью в конкретных условиях данного региона. Приближенно определяются также горно-технические и гидрогеологические условия залегания месторождения. Если его промышленная ценность не выявлена, предварительной стадией геологоразведочные работы завершаются.

Детальная разведка проводится на месторождении, промышленное значение и ценность запасов которого установлены предварительно. Этой стадии соответствуют категории В и А запасов месторождений. На ней выявляются все сведения, необходимые для проектирования горных предприятий и начала отработки месторождения: контуры запасов, качество и количество полезных ископаемых, технологические свойства минерального сырья, горно-геологические условия эксплуатации месторождения.

Эксплуатационная разведка ведется в условиях действующего предприятия и ставит целью поиск и разведку на флангах и глубоких горизонтах месторождения, а также уточняет количество, качество полезных ископаемых в пределах отведенных предприятиям участков.

3.4.2. Технические средства разведки

При проведении геологоразведочных работ широко используют технические средства (горноразведочные выработки, разведочные скважины) и геофизические методы.

Горноразведочные выработки дают наиболее полные и надежные сведения о состоянии и строении полезных ископаемых. Они доступны для непосредственного наблюдения, замеров и зарисовок, из них многократно могут быть взяты пробы любых размеров и назначения. Горноразведочные выработки можно поворачивать в любом направлении вслед за изгибами залежей полезных ископаемых и рудовмещающих структур.

К недостаткам горных выработок относятся: высокая стоимость, длительные сроки проведения и необходимость организации солидной производственной и энергетической базы.

Разведочные горные выработки делятся на поверхностные и подземные.

Поверхностные горные выработки требуют меньших затрат времени, сил и средств. Их широко используют на ранних стадиях разведки. К ним относятся расчистки, закопушки, канавы, шурфы и дудки.

Расчистками и *закопушками* обнажают полезные ископаемые при мощности перекрывающих их отложений не более 1 м.

Канавы проводят как по простиранию, так и поперек (вкрест) простирания рудоконтролируемых структур. Канавы имеют трапецевидное поперечное сечение и глубину не более 5 м.

Разведочные шурфы и дудки — вертикальные относительно неглубокие выработки, начинающиеся с поверхности. Их проходят для прослеживания и оконтуривания залежей полезных ископаемых, а также для вскрытия предполагающихся под наносами новых рудных тел. Данные выработки имеют прямоугольные (шурфы) или круглые сечения (дудки) и достигают глубины 20-30 м. Шурфы проходят с креплением стенок в неустойчивых породах, поэтому их сечения довольно значительны (1,5-3,5 м² и более). Дудки ведут в крепких устойчивых породах без креплений, их сечение не превышает 1 м².

Подземные разведочные выработки по имеющимся типам не отличаются от применяемых при извлечении полезных ископаемых. Они включают стволы, штольни, квершлагги, штреки, орты и т.д. (все — разведочные), которые рассматриваются более детально при описании процессов подземной добычи полезных ископаемых (гл. 4).

Размеры поперечного сечения отдельных типов разведочных выработок могут достигать: стволов до 12 м², штолен до 9 м², квершлаггов и штреков до 6 м², ортов до 4 м².

В сравнении с горными разведочными выработками *скважины разведочного бурения* дают значительно меньшую информацию о составе и строении месторождений полезных ископаемых, так как вскрывают относительно небольшие поверхности недр и не доступны для непосредственного наблюдения. Практически исключается повторное контрольное опробование, извлекаемая масса пробы ограничена.

Тем не менее буровые скважины являются самыми распространенными техническими средствами разведки, которые отличаются низкой стоимостью, высокой скоростью бурения, мобильностью. Организация и широкий фронт буровых работ возможны без создания солидной производственно-энергетической базы. Достигаются большие глубины проходки. Обычная глубина скважин составляет 150-200 м при диаметре до 250 мм, но бурят скважины глубиной до 7000 м. Максимальная глубина скважины, пройденной для исследования строения нижних слоев земной коры, превысила 12,2 км (район Кольского полуострова, г. Никель).

Бурение сверхглубоких скважин является новым, весьма перспективным направлением разведки полезных ископаемых и изучения строения недр. Уже первая сверхглубокая скважина в мире (Кольская) дала ряд ценных сведений. Ее бурили в, казалось бы, хорошо изученном районе залегания никелевых руд, где до этого было пробурено свыше миллиона метров разведочных скважин. На большую глубину они не уходили, так как считалось, что месторождения никелевых руд

должны располагаться недалеко от поверхности — на глубине не более 700 м. Однако Кольская сверхглубокая скважина на глубине 1600-1800 м вскрыла рудное тело с промышленным содержанием меди и никеля. Одно это оправдало все затраты на создание скважины. На глубине 10-10,2 км были найдены также новые элементы гранитного слоя (оливиновый пояс), в котором имеются промышленные концентрации меди, никеля, золота.

Имеются и другие сверхглубокие скважины: в Тюменской области, в Уральских горах, в Германии. И если в настоящее время вся минеральная база планеты охватывает глубины в лучшем случае до четырех километров с быстро истощающимися запасами, то сверхглубокие скважины помогут гораздо лучше понять, как образуются полезные ископаемые, и значительно расширить сырьевую базу народного хозяйства.

Геофизические методы разведки используют различия в физических свойствах полезных ископаемых и пустых пород. Наиболее распространены электроразведка, радиоразведка, сейморазведка, магниторазведка, гравиразведка, радиоактивные и газовые методы разведки.

Электрические методы используют при разведке залежей металлических и неметаллических полезных ископаемых, обладающих высокой электропроводностью, резко отличающейся от низкой электропроводности вмещающих пород. Наиболее распространено просвечивание с помощью электромагнитных волн частотой 0,1-10 МГц. Зона действия методов — до нескольких сотен метров.

Радиоразведка построена на измерении скорости распространения радиоволн в горных породах различной плотности. По этой скорости устанавливается плотность залегающих пород в данном массиве, а по ним — вид полезного ископаемого.

Сейморазведка базируется на измерении скорости распространения упругих (механических) волн в земной коре, вызванных взрывом. Скорость распространения зависит от состава горных пород. Упругие колебания фиксируются сейсмографами.

Магниторазведка с применением магнитометров основана на различиях магнитных свойств полезных ископаемых и пустых пород и скачке величины магнитного поля на границе их раздела. Магнитные съемки могут вестись не только с поверхности земли, но и с самолета, что позволяет осуществить их на больших площадях, особенно в труднодоступных районах. Классическим примером возможностей магниторазведки служит открытие крупнейшего месторождения магнитных железняков КМА. Первые признаки его были обнаружены по аномальному отклонению стрелки компаса самолета, пролетавшего в этом районе (1943 г.).

Гравиразведка основана на определении силы тяжести, связанной с плотностью пород пропорциональной зависимостью, в той или иной

точке пространства. Плотность наиболее распространенных пустых пород силикатно-алюминатного состава обычно варьирует в пределах 3 г/см^3 , а руды черных и многих цветных металлов имеют плотность $4,5 \text{ г/см}^3$ и более. С помощью гравиметров, по величине отклонения стрелки прибора в сторону более тяжелого полезного ископаемого, удается установить примерную плотность этого тела и предположить, какому полезному ископаемому она может принадлежать.

Гравиразведка позволяет установить контуры рудных тел, имеющих большую плотность и относительно небольшую площадь (железные руды, полиметаллические залежи и др.).

Радиоактивные методы используют свойства радиоактивного распада ряда веществ и металлов, сопровождаемого различными видами излучения. По его мощности можно установить наличие и концентрацию радиоактивных элементов.

Как специфический метод разведки нефтяных и газовых месторождений применяют *газовую съемку*. Определяя наличие и состав газов, выделяющихся из недр Земли, увязывают их с присутствием нефтегазовых проявлений.

Геофизическая разведка особенно эффективна при сочетании нескольких методов исследований.

Отметим некоторые особенности разведки жидких и газообразных полезных ископаемых.

В отличие от твердых полезных ископаемых, их разведку осуществляют в одну стадию. Предварительная геолого-экономическая оценка выявленного месторождения проводится уже по результатам поисковых работ с подсчетом запасов нефти, газа, конденсата и других сопутствующих компонентов (гелия, серы и т.д.) по категориям C_1 , C_2 . В процессе разведки проводится подготовка месторождения к промышленному освоению, а запасы нефти и газа подсчитываются и оцениваются по категориям C_1 и В. Запасы категории А устанавливаются только по результатам опытно-эксплуатационных работ.

Разведка нефтяных и газовых месторождений проводится буровыми скважинами. Расстояния между ними на крупных нефтесодержащих пластах для подсчета запасов категории В измеряются первыми километрами, а для небольших пластов уменьшаются до сотен метров. Глубина их достигает 6 км.

Как особая часть балансовых запасов нефти и конденсата учитываются *извлекаемые запасы*, т.е. те, которые могут быть извлечены при наиболее полном и рациональном использовании современных технологий (кн. 4, разд. 1.1). Для их расчета по нефти общие ее запасы умножаются на *коэффициент нефтеотдачи*. Его величина может изменяться от 0,2 до 0,8.

Коэффициент отдачи газовых месторождений принимают равным единице.

Разведка подземных вод осуществляется буровыми скважинами с применением комплекса геофизических работ, особенно для артезианских месторождений. Расстояние между разведочными скважинами для месторождений грунтовых и неглубоких напорных вод изменяется от сотен метров до 2-3 км.

Подсчет запасов подземных вод проводится по методам и формулам подземной гидравлики.

3.5. Воздействие на окружающую среду

Геологоразведочные работы сопровождаются механическим воздействием на земную поверхность, уничтожением растительного покрова транспортом, сведением лесов (вырубки и пожары), разрушением или полным удалением почвенно-растительного слоя. Однако достаточно даже незначительного разрушения дернового покрова, чтобы эрозионный процесс стал катастрофическим. Например, в северных районах страны из-за деградации почв и ландшафтов тундры и лесотундры площадь оленьих пастбищ с 1965 по 1990 г. сократилась на 700 тыс. км².

Достаточно часто при поисково-разведочных работах происходит сброс высокоминерализованных пластовых вод и рассолов (с минерализацией более 200 г/л) наряду с другими сточными водами, содержащими в повышенных концентрациях широкий спектр химических элементов, в отстойники или прямо на рельеф.

Все отмеченные выше явления типичны и для начального этапа строительства нефтегазодобывающих объектов, связанного главным образом с бурением скважин и обустройством территории. Однако проявляются они еще интенсивнее и разнообразнее. В свое время земельные отводы для глубокого бурения на нефть и газ были установлены в размере 3-4 га на одну скважину. Однако фактические размеры нарушенных земель составляют от 10-12 до 22 га. Значительные площади приходятся на подъездные пути, особенно в районах нового освоения. На 1 м бурения скважин на нефть и газ по нормативам расходуется до 6 м³ воды. Из них 5 м³ составляют безвозвратные потери. На строительных площадках и в районе подъездных дорог происходит уплотнение почвы, что ухудшает аэрацию и уменьшает содержание гумуса в почве.

В большинстве случаев причины загрязнения при строительстве скважин обусловлены несовершенством используемой при этом технологии, несоблюдением технологического регламента, а также эксплуа-

тационной ненадежностью оборудования и конструкций. Потенциальными источниками загрязнения ОС при строительстве скважин и начальном обустройстве промыслов являются:

буровые растворы, промывочные жидкости, химические реагенты и материалы, используемые для их изготовления;

буровые сточные воды;

отходы бурения;

горюче-смазочные материалы;

хозяйственно-бытовые сточные воды, твердые бытовые отходы и др.

Охарактеризуем основные из отмеченных загрязнителей окружающей среды.

Буровой раствор необходим для стабильного бурения скважин в условиях высокого давления. Он представляет собой глинистую массу серого цвета. Его количественный состав при объеме раствора 73 м^3 для одной скважины глубиной 2900 м, т: химические реагенты ПТЦ-ДО-50 и ПТЦ-Д20-100 — около 92; бентонитовый глинопоорошок — 43; графит серебристый — 4,5; ГКЖ-10 — до 2,3; другие компоненты (кальцинированная сода, хлористый кальций и т.д.).

Буровые сточные воды образуются при обмылке и промывке технологического оборудования буровой установки. Они содержат остатки бурового раствора и иные загрязнители, талые и дождевые воды. Их выход, также на скважину глубиной 2900 м, достигает 500 м^3 .

Буровые растворы и буровые сточные воды геологоразведочных работ — основные загрязнители ОС. Превышение ПДК соединений в них колеблется от 30 (углещелочной компонент) до 3 млн раз (нефть).

Буровые отходы (обычно 4-й класс опасности) включают отработанный буровой раствор и буровой шлам. Их выход на одну скважину составляет соответственно 243 и 145 м^3 (Соромотин).

Буровой шлам — это порода, измельченная породоразрушающим инструментом и вынесенная из скважины на поверхность буровым инструментом. Он состоит из твердой и жидкой фаз, образующихся при отстое и физико-химических превращениях отходов бурения при их складировании в шламовых амбарах, предназначенных для захоронения отходов и представляющих собой технологические котлованы-отстойники (кн. 3, разд. 2.4.5).

Обычно для разведочной скважины предусматривается несколько амбаров общим объемом около 1000 м^3 : бурового шлама и отработанного бурового раствора; буровых сточных вод; пластового флюида; хозяйственно-бытовых СВ; отвода воды у водозаборной скважины и т.д. Площадь амбара обычно составляет $100\text{-}200 \text{ м}^2$.

Для предотвращения попадания поллютантов в окружающую среду предусматривается обязательная гидроизоляция котлованов-

отстойников. Это зачастую не делается, надежная гидроизоляция не обеспечивается, и буровые растворы и буровые СВ поступают в грунтовые воды. Поэтому обычно амбары — наиболее серьезный источник загрязнения почв и поверхности водных объектов. Иногда в зоне распространения мерзлых пород буровые растворы разливаются непосредственно на поверхности почвы, при этом образуется плотная кора, состоящая главным образом из баритового порошка, под которой оказывается погребенной вся растительность.

Загрязнение недр и подземных вод происходит также при фильтрации нефти и минерализованных вод из обвалования нефтяных и нагнетательных скважин, через прорыв кондуктора эксплуатационной колонны или в результате перетоков по затрубному пространству в случае некачественного цементирования и негерметичности обсадных колонн. При прорывах высокоминерализованных вод происходит засоление земель с образованием выцветов соли.

Основными источниками загрязнения атмосферы при начальном обустройстве месторождений являются строительная техника и автотранспорт, передвижные генераторы, сварочные и покрасочные работы. В воздух поступают также газы дизельного привода, выделяемые при бурении и опробовании скважин. Это оксид углерода (0,5%), альдегиды (до 0,008%), пирен (до 10 мг/м³) и др.

К прочим отходам, напрямую не связанными с процессом бурения скважины, на площадке или около нее относятся: металлолом (в среднем до 2,5 т), древесные порубочные остатки и твердый бытовой мусор.

Разведка месторождений и обустройство промыслов, особенно в труднодоступных районах, требуют также строительства поселков для вахтовых смен, баз транспортных средств, складов оборудования и материалов, мастерских по ремонту техники и т.п. Это сопровождается негативными преобразованиями природных ландшафтов. В частности, происходит выделение большого количества соединений азота с коммунальными отходами, что приводит к эвтрофикации водоемов.

Вместе с тем в большинстве случаев на территориях оставленных разведочных скважин естественные восстановительные процессы преобладают над деградиационными. Возобновление древесной растительности иногда идет так успешно, что многие площадки 20-30-летней давности практически невозможно обнаружить даже с вертолета.

Интенсивность техногенного воздействия на природную среду еще более возрастает на следующем этапе освоения месторождений — при добыче полезных ископаемых, их транспортировке и хранении (Дорожкова...).

Добыча полезных ископаемых

Добыча полезных ископаемых как составная часть природопользования основной целью имеет обеспечение исходным сырьем базовых перерабатывающих отраслей народного хозяйства: черной и цветной металлургии, химической, нефтеперерабатывающей, газовой промышленности. Добывающие предприятия работают в тесном контакте с перерабатывающими структурами, во многих случаях в производственном отношении не отделены от них и являются субъектами единых горно-металлургических, горно-химических, нефтегазоперерабатывающих и других комплексов.

Технологии добычи существенно различны для твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых.

4.1. Твердые полезные ископаемые

В начале 21 в. мировая добыча полезных ископаемых превысила 30 млрд т, а общий объем горных пород, перемещаемых в процессе геологоразведочных, горнодобычных работ, строительства дорог, плотин, каналов и других крупных объектов, по оценкам разных авторов, достиг 150 млрд т. Доля отдельных групп добываемого минерального сырья 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.

4.1.1. Открытые разработки

4.1.1.1. Общие сведения

Открытый способ имеет ряд существенных преимуществ перед подземным: производительность труда в 4-5 раз выше (60-80 т в смену горной массы), потери полезных ископаемых не превышают 3-5% против 10-15% при подземной добыче. При неглубоком залегании полезных ископаемых себестоимость руды обычно в 2-3 раза ниже, капитальные затраты меньше в 1,5-2 раза, сроки строительства карьеров в 2-3 раза короче, чем строительство шахт той же производительности. Однако на больших глубинах экономически более целесо-

образна подземная добыча. Эти глубины зависят от многих природно-климатических, социально-экономических факторов, но обычно находятся на расстоянии нескольких сотен метров от дневной поверхности. Основная добыча полезных ископаемых ведется открытым способом, на подземный способ приходится не более $\frac{1}{4}$ горной массы.

Открытым способом на территории стран СНГ в настоящее время добывается до 30% угля, около 50% руд черных и цветных металлов, до 70% неметаллических ископаемых и почти 100 % строительных материалов. Добыча осуществляется в карьерах и разрезах, оснащенных высокопроизводительным оборудованием. Годовой ее объем в некоторых из них превышает десятки миллионов тонн. К их числу относятся железорудные карьеры по добыче железистых кварцитов Криворожского бассейна, гидрогетитовых руд Лисаковского и магнетитовых руд Соколовско-Сарбайского месторождений Кустанайской области и Курской магнитной аномалии, титаномагнетитовых руд Качканара, угольные разрезы Канско-Ачинского (Красноярский край) и Экибастузского (Казахстан) бассейнов.

О высоком техническом уровне горнорудных предприятий с открытым способом работ можно судить по показателям запроектированных карьеров железорудной промышленности стран СНГ (табл. 4.1).

В настоящее время проектные глубины ряда карьеров перекрыты, достигнув, м: Оленегорский ГОК – 430-450, Коршуновский – 500-550, Качканарский - 700-720.

Основной фактор, определяющий целесообразность применения открытого способа разработки, – количество пустой породы, вынимаемой на единицу полезного ископаемого (коэффициент вскрыши). Максимально допустимый по условиям экономичности открытых работ, т.е. граничный, коэффициент вскрыши K упрощенно может быть определен по формуле

$$K = \frac{a - b}{c}, \text{ м}^3/\text{т полезного ископаемого.} \quad (4.1)$$

Здесь a – себестоимость добычи 1 т полезного ископаемого подземным способом; b – то же, открытым способом; c – себестоимость выемки 1 м пустой породы.

Коэффициент вскрыши K_V может быть также отнесен к 1 м^3 полезного ископаемого:

$$K_V = \gamma K, \quad (4.2)$$

где γ – плотность полезного ископаемого, $\text{т}/\text{м}^3$.

Допустимый коэффициент вскрыши зависит от условий эксплуатации месторождения и может колебаться от 4-5 до 25-30 м^3 на 1 м^3 .

Таблица 4.1

Показатели запроектированных карьеров
железорудной промышленности стран СНГ

Карьер	Годовая производительность, млн т		Коэффициент вскрыши, м ³ /т	Предельная глубина карьера, м	Площадь карьера, км ²
	по руде	по пустой породе			
ГОКи железистых кварцитов Кривбасса (Украина)	11-15	5,5-12	0,20-0,36	135-200	0,4-1,4
Магнетитовые руды Соколовско-Сарбайского месторождения (Казахстан)	6-21	24-80	1,20-1,63	430-750	3-7
Район КМА (Россия)	2,5-4	7,8-9,6	1,2-2,12	84-97	—
Коршуновский и Качканарский	12-15	9-42	0,8-1,16	310-492	—

Примечание. Максимальная глубина карьеров достигает 900 м.

Высокий граничный коэффициент вскрыши характерен для разработок, позволяющих применять системы с непосредственной переработкой мягких пород вскрыши в отвал, а подземная разработка чрезвычайно осложнена из-за высокого горного давления и необходимости применения дорогостоящей крепи. Месторождения с низкими граничными коэффициентами вскрыши разрабатываются тогда, когда благоприятные природные условия позволяют добывать руду в карьерах с выемкой пород в малом количестве (небольшая толща наносов, благоприятный рельеф местности и др.).

4.1.1.2. Основные конструктивные элементы карьеров

В большинстве случаев разрабатываемое открытым способом месторождение напоминает слоеный пирог, в котором чередуются пласты извлекаемого полезного ископаемого и пустой породы. Однако при всем многообразии горно-геологических характеристик и размеров карьеров их конструктивное оформление примерно одинаково.

Месторождение разделяется на отдельные горизонтальные слои, которые в процессе разработки приобретают уступную форму (рис. 4.1). Уступы делятся на *рабочие*, в которых ведется добыча полезного ископаемого, и *нерабочие*, выходящие за пределы его пласта. Они состоят из *откоса* и ограничивающих его горизонтальных площадок. Площадки рабочего уступа имеют размеры, достаточные для размещения оборудования и развала отбиваемой горной породы. Нерабочие уступы образуют площадки меньшей ширины — *бермы*. Совокупность откосов и площадок рабочих и нерабочих уступов карьера составляет соответственно его *рабочий* и *нерабочий борта*.

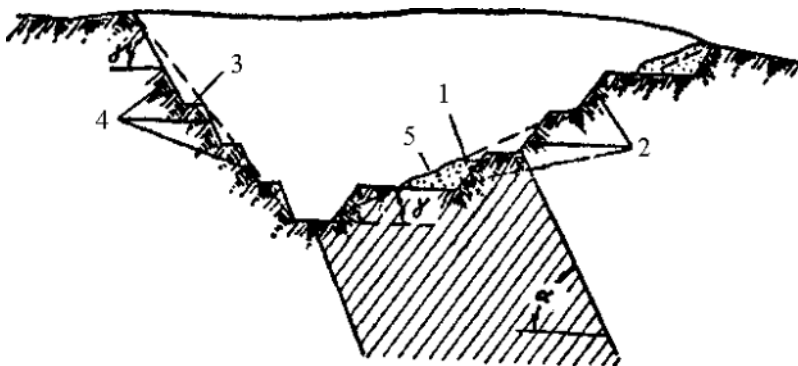


Рис. 4.1. Элементы карьера (поперечный разрез):

α — угол падения пласта; γ — угол откоса рабочего борта карьера; γ' — угол откоса нерабочего борта карьера; 1 — рабочий уступ; 2 — рабочий борт карьера; 3 — предохранительная берма; 4 — нерабочий борт карьера; 5 — отбитая горная масса.

Высота рабочего уступа в современных рудных карьерах достигает 10-20 м, ширина — 60-80 м (трех-, пятикратный размер высоты), углы откоса в нем составляют $35-45^\circ$ в песчано-глинистых породах и $80-90^\circ$ в монолитных скальных. Углы откосов бортов постепенно выглаживаются с углублением карьеров. Аналогичные углы откосов нерабочих уступов принимаются от 25 до 40° и от 75 до 85° . Высота уступа в первую очередь должна соответствовать высоте черпания экскаватора и, если позволяют прочие условия, быть равной ей. При недостаточно устойчивых породах высоту уступа снижают до 0,65-0,70 высоты черпания экскаватора.

4.1.1.3. Основные производственные процессы

Они включают буровзрывные работы для отбойки пород, погрузку и транспортировку отбойной массы.

Отбойка породы в уступах производится несколькими методами: скважинами, шпуровым, камерными зарядами. Основным является отбойка скважинами глубиной 10-15 м и диаметром 200-300 мм. Бурение скважины ведут станками ударно-канатного (в крепких породах), вращательно-ударного (в породах средней крепости) и вращательного действия. В качестве взрывчатых веществ (ВВ) применяют аммониты (обычные, прессованные и водоустойчивые). Для подрыва зарядов используют электричество или детонирующие шнуры. Расход ВВ составляет 0,6-0,7 кг/т отбитой руды.

При добыче магнетитовой руды взрывные работы приводят к снижению ее объемной магнитной восприимчивости, которая восстанавливается только через 1,0-1,5 месяца. Это, в свою очередь, при последующем сухом магнитном обогащении руды приводит к дополнительной потере с хвостами 3,0-5,6% Fe (Изменение...).

Отбитую массу грузят обычно одноковшовыми или многоковшовыми, в том числе роторными, экскаваторами. Емкость ковшей однокоршковых шагающих экскаваторов (драглайнов) достигает 80 м³ при длине стрелы до 120 м.

Перевозку горной массы в нашей стране осуществляют, как правило, автомобильным и рельсовым транспортом. Основное преимущество автотранспорта заключается в возможности использования его при больших подъемах и уклонах и малых радиусах закруглений пути (подъем до 6-8° с грузом и до 15-20° — порожняком, радиусы закруглений до 30 м, в некоторых случаях до 12-15 м). Обеспечиваются также простая организация движения, независимая работа отдельных автомобилей, высокая маневренность подвижного состава, возможность разработки отдельных месторождений с небольшими запасами, удаленных от железнодорожных магистралей. Чаще применяются дизельные автосамосвалы (грузоподъемность до 230 т). Экономически целесообразная дальность перевозок автотранспортом составляет 1-7 км.

Для рельсового транспорта используют дизель-электровозы и электровозы с питанием от внешней сети напряжением 600, 825 или 1650 В. Скорость рельсового транспорта достигает 60-65 км/ч. Эксплуатируются два типа вагонов: с опрокидным кузовом (думпкары) грузоподъемностью до 90 т и гондолы (до 100 т).

Для вывоза грузов из карьера разработано несколько вариантов трасс: спиральная, тупиковая и петлевая. Схема карьера со спиральной трассой пути представлена на рис. 4.2.

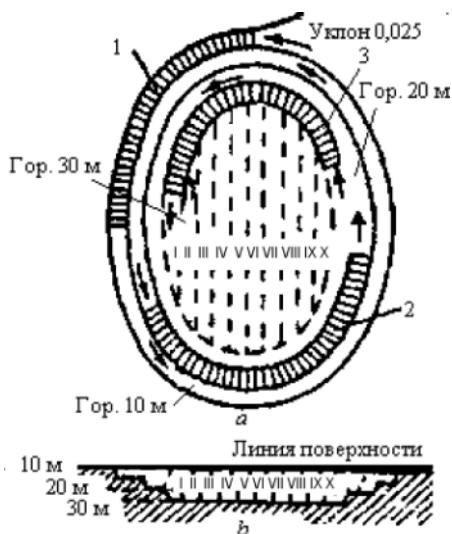


Рис. 4.2. Схема вскрытия со спиральной трассой:

а — план карьера; б — поперечный разрез; 1 - наклонная траншея для спуска на горизонт 10 м; 2 — траншея для спуска на горизонт 20 м; 3 — траншея для спуска на горизонт 30 м; I-X — вынимаемые заходки

личная поточная технология (ЦПТ) выдачи полезных ископаемых из глубоких карьеров. Она предусматривает первичное дробление отбитой массы в карьере и транспортировку дробленого продукта на обогатительную фабрику с помощью магистральных и крутонаклонных ленточных конвейеров. В сравнении с вывозом руды автосамосвалами эксплуатационные расходы сокращаются в несколько раз. Это создает благоприятные условия для снижения загазованности карьеров.

Оборудование для ЦПТ выпускается в блочно-модульном и передвижном исполнении. Передвижные дробильные установки имеют производительность до 6 тыс. т/ч и ленточные конвейеры длиной до 8,5 км, перемещаются со скоростью 5 м/мин и преодолевают подъемы до 10° . В комплект установки может входить загрузочный бункер емкостью до 6000 м^3 (Германия).

Устройству трасс в карьерах и их содержанию придает большое значение, так как эффект работы транспорта в значительной степени зависит от их состояния. Ширина проезжей части однопутевой трассы принимается равной 3,5 м, двухпутевой — 6,5 м. Основание дороги (дорожную одежду) устраивают из щебня, гравия, шлака и т.п. Толщина дорожного основания составляет не менее 0,15-0,20 м для автотранспорта и 0,30-0,35 м для рельсового транспорта. Ширина железнодорожной колеи во многих случаях принимается стандартной (1520 мм). Уклоны главных путей при электровозной тяге на большинстве карьеров составляют 0,025-0,035 (отношение перепада высот к длине участка подъема).

За рубежом в последние годы наряду с автомобильным и рельсовым транспортом получила распространение цик-

Циклические поточные технологии на предприятиях Канады, США, Австралии, Чили транспортируют более 50% общего объема добычи и переработки минерального сырья. В СНГ и России (Оленегорский и Ковдорский ГОКи) ЦПТ занимают не более 10% (Вайсберг...).

4.1.1.4. Экологические проблемы

Выполнение основных технологических процессов открытой добычи полезных ископаемых создает экологические проблемы, связанные с загрязнением воздушного, водного бассейнов и литосферы пылегазовыделениями при механическом или взрывном разрушении горных пород.

Количество образующейся пыли определяется прежде всего свойствами разрушаемого массива и параметрами буровзрывных работ. Пылевыведение при других технологических процессах (погрузка и разгрузка горной массы, ее транспортирование, формирование отвалов и т.п.) является в основном результатом перераспределения во времени и пространстве пыли, возникшей при разрушении пород.

Концентрация пылевидных частиц в момент взрыва в карьере достигает 2500 мг/м^3 , через 30 мин — 850 мг/м^3 . Содержание пылевых частиц размером до 1,4 мкм на расстоянии 100 и 500 м от взрываемого блока составляет соответственно 56 и 84%, т.е. пыль исключительно тонка.

Продолжительность рассеивания пыле-газового облака при различных метеоусловиях в среднем равна 20-40 мин, высота его подъема обычно 400-600 м (в отдельных случаях до 800 м), дальность распространения до 14-17 км. Выход пыли составляет в среднем $0,1-0,2 \text{ кг/м}^3$ добытой горной массы.

Значительное количество пыли выделяется при бурении взрывных скважин, при котором очистка их забоя осуществляется с применением воздушно-водяной смеси. Продукты бурения уносятся на различные расстояния в зависимости от их крупности. Выход пыли при бурении можно оценить в 5,0-6,5 кг/т полезного ископаемого.

Борьба с загазованностью карьеров не менее важна, чем с их пыленностью. При использовании различных ВВ выделяется 50-200 л/кг ядовитых газов в пересчете на оксид углерода. Значительный вклад в загазованность вносит работа автотранспорта, экскаваторов и другого оборудования. Однако в целом буровзрывной комплекс обеспечивает 85-90 % пылевых и свыше 60% токсичных газовых выбросов в атмосферу.

В настоящее время применяется несколько способов пыле- и газоподавления в карьерах.

Для связывания пылевидных частиц продуктов бурения предложено производить обработку поверхности взрываемого блока химическими реагентами (спиртовая барда, растворы ПАВ и др.). В этом случае на поверхности блока образуется «корка» толщиной 20-30 мм. Она уменьшает выброс пыли на 25-30%, на 15-20% снижает высоту подъема пылегазового облака. Масштабность и эффективность этого способа зависят от обеспечения ритмичной поставки необходимых химических реагентов и наличия механизированных средств для поливки поверхностей взрываемых блоков (Галченко...).

При работе экскаваторов, бульдозеров, скреперов, погрузочных машин на различных пересыпках основным способом пылеподавления в карьерах является орошение. При работе буровых станков, где широко используются пылеулавливающие установки, применяют водо-воздушные смеси. Удельный расход воды при этом составляет от 100 до 1200 л/т выбуриваемой горной массы. В зимнее время (при температуре воздуха до -20°C) используют растворы солей хлоридов магния, кальция или натрия. Удельный расход этих соединений на 1 м³ воды может колебаться в пределах 40 кг при -2°C до 300 кг при -20°C .

На автомобильных дорогах разрезов и карьеров применяют орошение водой или растворами гигроскопических солей, покрытие порошкообразными, гранулированными гигроскопическими солями и другими пылесвязывающими веществами.

Для снижения вредного влияния загазованности на производительность буровзрывных, транспортных и других работ используют ряд мер:

установки местного проветривания (на базе реактивных самолетных или вертолетных двигателей);

систему оргтехмероприятий, предусматривающих, например, использование средств пылегазоочистки в кабинах горной техники, средств индивидуальной защиты; контроль состояния воздуха в карьерах, оперативное маневрирование внутрикарьерной техникой в период инверсионного («застойного») состояния погодных условий;

внедрение простейших и эмульсионных взрывчатых составов, позволяющих сократить объем ядовитых газов взрыва со 100-200 до примерно 30-50 л/кг.

Совокупность перечисленных мероприятий позволяет снизить простой по загазованности до 1-2% и менее.

Большие проблемы при карьерной добыче связаны с работами по перемещению и складированию пустой породы. Наиболее рационально ее размещение в выработанном пространстве (в отработанной части карьера), однако во многих случаях она вывозится за ее пределы. Для складирования пустой породы (отвалов) используют рельеф местности

(склон горы или оврага) либо насыпают ее на горизонтальную площадку, формируя конус (террикон) или штабель. Высота террикона может достигать 60 м, отвалов — 150 м. Постоянное складирование пустой породы организуют на территориях, не имеющих рудных проявлений.

Объемы складирования железорудных горно-обогатительных комбинатов составляют около 70-75% от добытой рудной массы; количество отходов на 1 т товарной продукции достигает 4-5 т.

Экологические проблемы открытой добычи полезных ископаемых не ограничиваются только территорией карьеров.

Так, из карьеров откачивается вода, поступающая из вскрываемых пластов. Это приводит к образованию «депресссионных воронок» и понижению уровня грунтовых вод на прилегающих территориях. Как следствие, на них начинает понижаться урожайность сельскохозяйственных культур.

Транспортировка угля, особенно по железной дороге в открытых вагонах, сопровождается его потерями в размере до 1,5%. Хранение значительных запасов угля сопряжено с их самонагреванием вплоть до возгорания. Это требует мер для изоляции топлива от воздуха, выполнения определенной технологии формирования и разборки его крупных штабелей специальными механизмами, создания системы контроля за качеством хранящегося угля.

Открытая разработка угольных бассейнов приводит к трансформации растительного покрова, нарушению ландшафтов, обеднению видового состава флоры.

Возрастание средней глубины разработки карьеров с 200 до 1000 м увеличивает радиус запыления воздуха на уровне ПДК в 5-10 раз. Как следствие этого, например, в районе КМА в результате добычи железных руд создалась общая катастрофическая экологическая обстановка: нарушено 70% земель, в радиусе 15-17 км нельзя использовать злаки.

Открытая разработка месторождений полезных ископаемых связана с отчуждением значительных земельных площадей, которые в результате ведения горных работ становятся непригодными для использования в народном хозяйстве.

По данным исследователей, для добычи 1 Мт железной руды требуется отчуждение 14-60, марганцевой руды — 76-600, угля — 2,6-43 га; 1 млн нерудных материалов — 1,5-583 га.

Поэтому одной из важнейших задач в области рационального землепользования при открытой разработке является восстановление нарушенных участков земной поверхности, большинство из которых может и должно быть возвращено для нужд народного хозяйства. При этом природовосстановительные работы должны проводиться за счет предприятий, эксплуатирующих месторождения полезных ископаемых.

Восстановление земель, нарушенных горными работами, называется *рекультивацией*. Она включает комплекс горных, мелиоративных, гидротехнических и сельскохозяйственных мероприятий, подробно рассматриваемых в кн. 2, разд. 5.3.2.3.

Проблемы рекультивации, улучшения общей экологической обстановки районов открытой добычи полезных ископаемых и повышения экономической эффективности последней частично могут быть решены утилизацией отходов этого производства (кн. 3, разд. 2).

Однако в целом, уровень использования вскрышных работ добычи полезных ископаемых не превышает 6-7%, что свидетельствует лишь о начальном этапе решения этой народнохозяйственной проблемы.

4.1.2. Подземные разработки

4.1.2.1. Общие сведения

Техника подземной добычи полезных ископаемых достигла значительного развития, многие месторождения разрабатываются на глубинах в несколько сотен и тысяч метров. На отдельных месторождениях ЮАР, Индии, Южной Америки разработки ведутся на глубинах более 4 км. Годовая производительность предприятий подземной добычи достигает нескольких миллионов тонн полезных ископаемых (железорудные шахты Криворожского бассейна, ряд рудников цветной металлургии).

Месторождения могут разделяться на *шахтные поля*. Небольшие месторождения обычно разрабатывают одним шахтным полем, большие разделяют на отдельные шахтные поля, разрабатываемые самостоятельно. Размеры шахтного поля по линии простирания (по горизонтали) не превышают для большинства рудных месторождений 1 км, однако иногда могут быть более 3 км (Кривбасс, Дегтярское и Джезказганское месторождения медных руд), а на угольных месторождениях достигают 15-20 км. По линии падения (вглубь) шахтное поле разрабатывают до выклинка (выборки) рудного тела. Обычно размеры шахтного поля тем меньше, чем сложнее условия разработки.

Для вскрытия шахтного поля, т.е. для доступа к месторождению с поверхности и извлечения полезных ископаемых, строят *шахты* и *рудники*. Понятие «шахта» включает все сооружения на земной поверхности и под землей, при помощи которых осуществляется технологический процесс подготовки, добычи и транспортирования полезных ископаемых. Шахта является самостоятельной производственно-хозяйственной единицей. Горное предприятие, объединяющее под общим административно-хозяйственным и технологическим руководством

две и более шахты, образует шахтоуправление. Термин «рудник» обычно применяется для предприятий, добывающих сырье, подлежащее глубокой переработке (руд).

4.1.2.2. Физические свойства горных пород

Подземные месторождения полезных ископаемых могут быть представлены телами разнообразной формы: пластами (угольные шахты), линзами, куполами, гнездами, жилами или комплексом рудных тел. Трудоемкость извлечения полезных ископаемых из этих тел зависит от их физико-механических свойств. Основные из них:

плотность — масса единицы объема твердой фазы породы ($\text{кг}/\text{м}^3$);

твердость — сопротивляемость породы внедрению острого инструмента;

вязкость — свойство породы оказывать сопротивление движению частиц этой породы относительно друг друга;

пластичность — способность породы изменять форму под действием внешних сил;

упругость — свойство породы восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия внешних сил;

хрупкость — свойство породы разрушаться от действия статических нагрузок и ударов без заметных остаточных деформаций;

разрыхляемость — свойство породы увеличивать свой объем по сравнению с объемом в массиве;

пористость — суммарный относительный объем пор в горной породе;

трещиноватость — наличие явных или скрытых трещин, вызванных условиями образования пород или тектоническими силами;

влажность — способность породы удерживать влагу;

водопроницаемость — способность породы пропускать воду.

При разработке месторождений наиболее существенное значение имеет прочность пород (горно-геологический термин — крепость). Крепость оценивается по шкале М.М.Протодьяконова. За единицу в ней принято сопротивление горных пород сжатию, равное 10 МПа. Коэффициенты крепости некоторых горных пород, полученные делением их прочности при сжатии (МПа) на 10, составляют: уголь — 1-2; глинистые сланцы — 2-3; песчаные сланцы — 3-5; некрепкие песчаники и известняки — 4-5; песчаники средней крепости — 6; крепкие песчаники и известняки — 8; очень крепкие песчаники и известняки — 15.

Важным физическим свойством горных пород является также мощность залегания рудных тел. По *мощности залегания* рудные тела

делятся на *весьма тонкие* (толщина слоя полезного ископаемого до 0,8 м), *тонкие* (0,8-2,0), *средней мощности* (2-5), *мощные* (5-20), *весьма мощные* (свыше 20 м).

Выполнение подземных работ в весьма тонких и тонких пластах существенно затрудняется.

4.1.2.3. Основные конструктивные элементы горных выработок

В технологическом аспекте шахты представляют сложную систему горных выработок (вертикальных, горизонтальных и наклонных). Они предназначены для подрубки пластов, извлечения добытого материала, транспортировки его и пустой породы из горных выработок на поверхность, перевозки людей и материалов, вентиляции подземного пространства и т.д. Их ансамбль составляет систему вскрытия месторождения. Различают две основных системы вскрытия: *вертикальным стволом шахты в лежащем боку* тела полезного ископаемого и *штольней*.

Вскрытие вертикальным стволом в лежащем боку месторождения является одним из наиболее часто применяемых способов при угле падения рудного тела более 40°.

Вскрытие штольней применяется при горном рельефе местности. Основное его преимущество — отсутствие затрат на водоотлив и удобство эксплуатации.

Независимо от системы вскрытия месторождения можно выделить следующие существенные элементы шахты или рудника (частично представлены на рис. 4.3).

Кровля и почва выработки — соответственно верхняя и нижняя части периметра поперечного сечения горизонтальных и наклонных выработок. В крутопадающих выработках вместо терминов «кровля» и «почва» употребляются выражения «лежащий бок» и «висячий бок».

Ствол — обычно вертикальная, иногда наклонная горная выработка, имеющая выход на дневную поверхность. Ствол, по которому производится подъем полезных ископаемых на поверхность, называется *главным*, а ствол, по которому осуществляется спуск-подъем людей, материалов, оборудования и пустой породы — *вспомогательным*. Имеются и *вентиляционные, закладочные, лесоспускные стволы*.

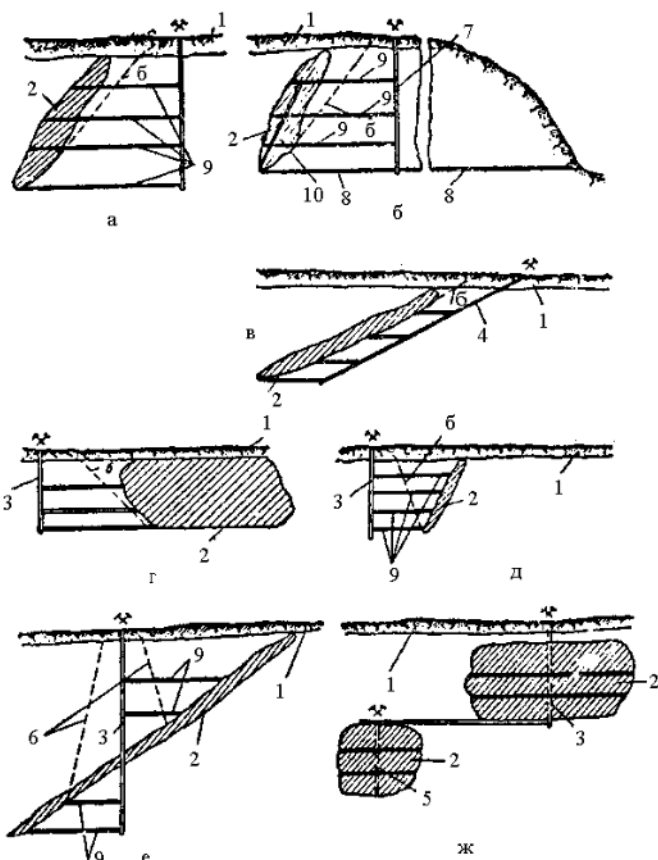


Рис. 4.3. Схемы вскрытия рудных месторождений
 а — вскрытие вертикальным стволом в лежащем боку; б — вскрытие штольней; в — вскрытие наклонным стволом в лежащем боку; г — вскрытие вертикальным стволом на фланге месторождения; д — вскрытие вертикальным стволом в висячем боку; е — вскрытие вертикальным стволом, пересекающим месторождение; ж — вскрытие стволом с поверхности и слепым стволом на глубине; х — ствол шахты; 1 — наносы; 2 — рудное тело; 3 — главный ствол шахты с поверхности (вертикальный); 4 — главный ствол шахты с поверхности (наклонный); 5 — слепой ствол шахты; 6 — граница зоны сдвижения пород или охранного целика; 7 — вспомогательный ствол шахты; 8 — штольня; 9 — квершлаг; 10 — рудоспуск

Место для главного ствола выбирают с учетом минимальных затрат на проходку горных выработок и транспортировку извлекаемой массы. При пологом залегании рудных тел, когда для вскрытия вертикальным стволом требуется большая длина квершлаггов, применяют наклонные стволы. Главный ствол шахты обычно пролагают со стороны лежачего бока рудного тела, но он может проходить и со стороны висячего бока или пересекать месторождение. Вспомогательные и вентиляционные стволы располагают в центре или во флангах шахтного поля. Вместо вентиляционных стволов иногда используют буровые скважины большого диаметра. Стволы имеют круглое или прямоугольное сечение в зависимости от величины горного давления, вида крепи и сроков службы. Площадь сечения главных стволов достигает 40 м². Для транспортирования грузов и людей стволы оборудуют *клетьевыми* и *скиповыми подъемами*.

Слепой ствол — вертикальная горная выработка, не имеющая непосредственного выхода на поверхность и предназначенная для подъема полезных ископаемых и породы, спуска-подъема людей, оборудования и материалов с одного горизонта шахты на другой.

Устье ствола — место, откуда проводится данный ствол.

К наклонным горным выработкам относятся *рудоспуск* и *бремсберг*.

Рудоспуск и бремсберг не имеют непосредственного выхода на поверхность и предназначены для спуска горной массы с верхних горизонтов на нижние под действием собственной массы (рудоспуск) или с помощью транспортных средств (бремсберг).

К горизонтальным горным выработкам относятся *штольня*, *тоннель*, *квершлаг*, *штрек*, *просек*, *сбойка*, *очистные выработки*.

Штольня — горизонтальная горная выработка, имеющая непосредственный выход на поверхность. Служит для вскрытия запасов полезных ископаемых, транспортировки грузов и вентиляции.

Тоннель — горизонтальная горная выработка, имеющая два выхода на поверхность. Его назначение аналогично назначению штольни или квершлага.

Квершлаг — горизонтальная горная выработка, не имеющая непосредственного выхода на поверхность и пройденная от ствола по пустым породам до рудного тела вкрест их простирания. Служит для вскрытия, подготовки, отработки запасов в шахтном поле или его части.

Штрек — горизонтальная горная выработка, не имеющая непосредственного выхода на поверхность и проводимая в плоскости простирания рудного тела. Их проходят для подготовки запасов и обеспечения непосредственной работы по их выемке. Штреки, прокладываемые по пустым породам, называются *полевыми*. При горизон-

тальном залегании пласта штреками называют все протяженные выработки, пройденные по любому направлению.

Просек — вспомогательная горная выработка, проводимая по пласту параллельно штреку и соединенная с ним через определенные промежутки сбойками. Его проводят в тонких пластах и пластах средней мощности.

Сбойка — короткая (не более 50 м) выработка, соединяющая две другие параллельные значительной длины горные выработки различного назначения.

Очистные выработки служат для непосредственной выемки полезных ископаемых. Их делают на лавы и камеры в зависимости от длины.

Лава — протяженная горная выработка, в которой отделяют полезное ископаемое от массива, погружают отбитую горную массу на доставочное средство и перемещают ее до ближайшей транспортной выработки. Некоторые основные элементы лавы: *забой* — поверхность разрабатываемого полезного ископаемого; *выработанное пространство* — вынута часть массива полезного ископаемого; *рабочее пространство* — площадь между плоскостью забоя и выработанным пространством, поддерживаемая крепью.

Камера — подземная горная выработка с большой площадью поперечного сечения и сравнительно небольшой длиной. Очистная камера имеет угол наклона, соответствующий углу падения разрабатываемого пласта. Наряду с очистными в шахте имеются *служебные камеры*: например, центральная подземная электростанция, центральная насосная камера, электровозное депо, камеры опрокидывателя, подземного диспетчера. Все служебные камеры — горизонтальные.

Сечения горизонтальных выработок зависят от применяемой крепи, размеров транспортирующего оборудования (вагонов) и в двухпутевых выработках могут превышать 15 м².

В качестве крепежных материалов в выработках используют дерево, металл, вяжущие вещества и материалы на их основе (бетон, железобетон, искусственные камни, синтетические материалы).

Деревянная крепь используется преимущественно в выработках с ограниченным сроком службы при небольшой площади их поперечного сечения. В выработках с длительным сроком службы и с большой площадью поперечного сечения применяют более прочные крепежные материалы. Металлическая крепь обладает высокой способностью противостоять различным видам механических нагрузок (на сжатие, изгиб, срез и т.д.), что позволяет с ее помощью придавать выработкам любую форму поперечного сечения. В отличие от других крепей, она годна для ремонта и повторного использования. Металлическая крепь изготавливается из различных типов проката, включая специальные профили.

В качестве вяжущих веществ используют цемент, известь, глину. Для крепления горных выработок служит смесь цемента с песком в отношении 1:3 по массе при обычных условиях и 1:1 — при значительном горном давлении. Бетон готовится из смеси цемента, песка, щебня и воды с расходом цемента 350-400 кг/м³ бетона. Для повышения удобоукладываемости в бетонную смесь вводят пластифицирующие добавки.

Железобетон применяют для монтажа крепи, работающей под большими нагрузками на изгиб и растяжение. Крепь из сборного железобетона собирают из деталей заводского изготовления, что позволяет значительно разнообразить ее конструкции.

К искусственным камням относятся кирпич, бетонные блоки.

Все большее применение для изготовления отдельных элементов крепи находят синтетические материалы — стеклопластики, стекловолокно, быстротвердеющие составы на основе полимерных смол. Они легки и прочны, но их распространение сдерживается относительно высокой стоимостью.

4.1.2.4. Основные производственные процессы очистной выемки

Можно выделить три основных производственных процесса очистной выемки:

- 1) отбойку полезного ископаемого (отделение его от основного массива);
- 2) погрузочно-транспортные операции (доставку) отбитой массы от забоя до откаточного горизонта;
- 3) поддержание выработанного пространства.

Отбойку ведут буровзрывным способом и проходческими комбайнами.

В первом случае в горной массе бурят шпуров диаметром 30-35 мм или скважины диаметром до 200-300 мм, закладывают в них взрывчатые вещества и подрывают. *Шпуровую отбойку* чаще применяют при разработке месторождений ограниченной мощности, *отбойка скважинами* используется при разработке мощных месторождений. Шпуров проходят бурильными молотками (перфораторами), а скважины — бурильными молотками или, чаще, буровыми станками. Сравнительно редка *минная отбойка* с закладкой зарядов большой мощности в специальные горные выработки.

Проходческие комбайны осуществляют как отбойку полезного ископаемого, так и погрузку отбитой массы в транспортные средства. Это более прогрессивный метод, чем буровзрывной способ с последующим использованием погрузочных машин.

По типу исполнительного органа проходческие комбайны делятся на *буровые* и *избирательного действия*.

Буровые комбайны обрабатывают одновременно всю площадь забоя исполнительным органом, выполненным в виде единого ротора или нескольких многолезцовых режущих дисков.

Исполнительный орган комбайна избирательного действия обрабатывает одновременно только часть забоя и в процессе работы последовательно перемещается по нему.

Для отгрузки взорванной породы используют погрузочные машины. Применяют машины *циклического* и *непрерывного действия*, в частности с нагребными лапами, захватывающими и перемещающими материал на перегрузочные конвейеры. Погрузочные машины с постоянно закрепленными на них буровыми установками называются *буропгрузочными*.

Основные достоинства ковшовых машин: простота конструкции, надежность, длительный срок службы, возможность погрузить крупнокусковую массу, высокая маневренность. Недостатки: ограниченный фронт работ, большие габариты по высоте.

Достоинства машин непрерывного действия: надежность и высокая производительность. Недостатки: быстрый износ деталей исполнительных органов, особенно нагребных лап.

В некоторых случаях применяют погрузочно-доставочные машины, сочетающие функции погрузочных и транспортных машин. В их качестве используют бункера или большегрузные ковши с мобильным механизмом передвижения, как правило, пневмоколесным с дизельным двигателем. Это обеспечивает автономность машины и разгрузку в любом необходимом месте.

На пути от забоя до поверхности эксплуатируют специальный транспорт: конвейерный, конвейерно-рельсовый, рельсовый, автомобильный, скиповый подъем по вертикальному стволу.

Рассмотренные выше способы отбойки являются основными, однако иногда применяют гидродобычу с использованием гидромониторов. Отделение полезных ископаемых в этом случае ведется струей воды под большим давлением, образующаяся пульпа (взвесь твердого в жидкости) транспортируется по трубам на поверхность.

Поддержание выработки является заключительной операцией в цикле основных производственных процессов очистной выемки. Применяют несколько технологических приемов поддержания выработанного пространства, в частности с помощью *целиков* и *закладок*.

Поддержание выработанного пространства целиками полезного ископаемого используется при выемке тел с устойчивой вмещающей породой. Целики (невыбранные участки полезного ископаемого) выпол-

няют функцию крепи. Чаще оставляют временные целики, которые в дальнейшем выбирают той или иной системой разработки. Они могут располагаться бессистемно (при частом включении пустых пород и бедного полезного ископаемого) или регулярно. Бессистемно расположенные целики не вынимают. Размеры целиков принимают на основании данных практики. Общепринятых способов расчета размеров целиков и промежутков между ними еще нет.

Для поддержания выработанного пространства закладкой применяют либо закладку без крепи, либо с крепью (при малой устойчивости руды и боковых пород). В качестве закладочного материала используют пустую породу, гранулированные шлаки металлургических заводов, хвосты обогатительных фабрик, твердеющие (со связующими) закладки и т.д.

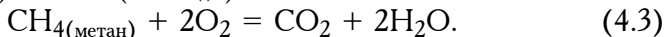
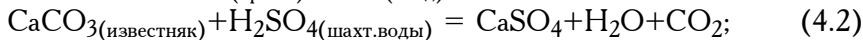
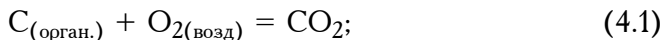
Способы закладки классифицируют на гидравлическую, пневматическую, механическую, мокрую, сухую, самотечную при мелкозернистой породе, сухую ручную.

4.1.2.5. Экологические проблемы

В экологическом плане подземные горные работы относятся к числу наиболее опасных. Опасность выражается в загрязнении атмосферы рудников и шахт газовыми выделениями, пылью, в возможности взрывов и пожаров, затопления шахт и рудников.

В воздух, поступающий в горные выработки, выделяется ряд вредных и ядовитых газов из окружающих горных пород, либо образующихся при проведении технологических работ и эксплуатации двигателей оборудования. Обычно это диоксид углерода (углекислый газ), монооксид углерода (угарный газ), диоксид серы (сернистый газ), диоксид азота, сероводород, метан, водород и др. Рассмотрим генезис (происхождение) некоторых из них.

Основной источник поступления углекислого газа в выработки — выделения из горных пород, окисление части угля, крепежного леса и других органических веществ, разложение пород типа известняков и мергелей кислыми шахтными водами:

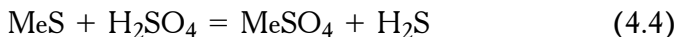


Поскольку углекислый газ тяжелее воздуха, он скапливается у почвы выработки. Содержание его в исходящих из участков и лав вентиляционных струях не должно превышать 0,5%.

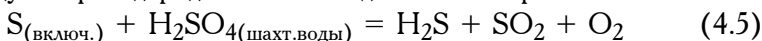
Угарный газ образуется при взрывных работах, подземных пожарах, взрывах метана и угольной пыли, при работе двигателей внутрен-

него сгорания. Он горит и взрывается при концентрации в рудничной атмосфере 12,5-75% объемных. Допустимое содержание его в воздухе подземных выработок 0,0017% объемных.

Сероводород в шахтах выделяется при гниении древесины, разложении сульфидов металлов, при размывании шахтными водами серосодержащих пород:



Наряду с сероводородом может выделяться и сернистый газ:



Допустимое содержание сероводорода в рудничном воздухе не превышает 0,0007%.

Метан выделяется из угля и вмещающих пород и является в угольных шахтах наиболее опасным. Различают три вида выделения метана: обыкновенное, суфлярное и внезапное.

Под *обыкновенным* понимается медленное, но непрерывное выделение метана из микротрещин и пор.

Суфлярное выделение (souffler — дуть, франц.) — это периодическое сильное выделение свободного метана из трещин и пустот. Давление суфлярных выделений метана достигает 2 МПа, а их длительность составляет от нескольких часов до нескольких месяцев.

Внезапное выделение метана — это практически мгновенный концентрированный его выброс, как правило, сопровождающийся выбросами угля (часто вместе с породой), иногда на всю длину горных выработок.

Интенсивность метановыделения характеризуется абсолютной и относительной газообильностью.

Абсолютная газообильность (метанообильность) — количество метана (м^3), выделившегося в горные выработки в единицу времени.

Относительная газообильность — количество выделившегося метана, отнесенное на количество добытого за это время угля ($\text{м}^3/\text{т}$).

В зависимости от относительной метанообильности, шахты делятся на пять категорий: 1 — до $5 \text{ м}^3/\text{т}$; 2 — от 5 до $10 \text{ м}^3/\text{т}$; 3 — от 10 до $15 \text{ м}^3/\text{т}$; 4 — сверхкатегорийные ($15 \text{ м}^3/\text{т}$ и более), опасные по суфлярным выделениям шахты; 5 — шахты, опасные по внезапным выбросам газа, угля, породы.

Метан при его содержании 5-6% способен гореть, при концентрации от 5-6 до 14-16% образует с воздухом взрывоопасную смесь. Температура воспламенения метана обычно равна $650-700^\circ\text{C}$.

Взрывы метано-воздушной смеси вызываются обычно открытым огнем, электрической искрой или инициируются проведением взрывных работ. Поэтому в метаноопасных шахтах запрещается использование

открытого огня, электрических установок без взрывоопасного исполнения, должны использоваться только ВВ, допущенные к применению в таких шахтах.

Содержание метана постоянно контролируется и не должно превышать: в его местных скоплениях в очистных, подготовительных и других выработках — 2%, в струе, подаваемой в очистные выработки, забой тупиковых выработок и камеры — 0,5%.

Вместе с тем метан шахт может представлять не только серьезную угрозу безопасному ведению подземных горных работ. Известны достаточно технически обоснованные предложения по созданию на его выделениях техногенных месторождений углеводородов (кн. 3, разд. 2.4).

Водород выделяется из пород и углей высокой степени метаморфизма. Он легко воспламеняется и взрывается при содержании в воздухе 4-74%. Концентрации водорода менее 0,5% безопасны.

Источником повышенной угрозы наряду с горючими газами является пыль, образующаяся при отделении полезных ископаемых и пород от массива и при транспортировке горной массы. Пыль различного минерального состава создает повышенную загрязненность рудничной атмосферы, нередко превышающую предельно допустимую концентрацию. Вредность для здоровья представляет пыль с диаметром частиц 2-10 мкм.

Пыль подземных разработок по действию на организм человека делится на ядовитую (свинцовая, ртутная и др.) и неядовитую (угольная, породная и т.д.). Неядовитая пыль, попадая в организм человека, может вызвать легочные заболевания, называемые *пневмокониозами*. Пневмокониоз, обусловленный вдыханием пыли, содержащей свободный диоксид кремния, называют *силикозом*, а угольную пыль — *антракозом*, асбест — *асбестозом*.

По санитарным нормам запыленность воздуха в подземных выработках не должна превышать 1 мг/м³ при содержании в породной пыли более 70% свободной SiO₂, 2 мг/м³ при наличии в пыли до 10% свободного диоксида кремния и 10 мг/м³ при пыли, не содержащей свободного диоксида кремния.

Пыль некоторых полезных ископаемых, например каменного угля или сульфидных руд, находясь во взвешенном состоянии, может образовывать с воздухом взрывчатую смесь. Взрывоопасность пыли зависит от содержания в ней летучих веществ, зольности, влажности, тонкости и ее концентрации. Взрывчатой считается угольная пыль, содержащая более 10% летучих, имеющая зольность и влажность ниже 40%, размер частиц менее 0,1 мм, при концентрации 10-3000 г/м³. Опасность усугубляется также скоплениями метана, понижающего нижний предел взрывной концентрации пыли. Непосредственные при-

чины взрыва: открытое пламя, вспышка, взрыв газа, взрывные работы, неисправность в электрических сетях и установках, разряды статического электричества.

Основными способами борьбы с пылью на угольных шахтах являются предварительное увлажнение угольного массива, орошение источников пылеобразования, пылеулавливание и пенное подавление. Однако по-прежнему на большинстве угольных предприятий используются физически изношенные угольные комбайны и другая угледобывающая техника, концентрации угольно-породной пыли при бурении, погрузке и транспортировании превышают ПДК для воздуха рабочей зоны в 2-130 раз, эффективные средства борьбы с пылью практически отсутствуют.

Подземные пожары разделяют на *экзогенные* (от внешних причин) и *эндогенные* (вследствие самовозгорания горючего материала).

Главной причиной экзогенных пожаров являются неисправности в электрических сетях, ведущие к локальному перегреву, повышенное трение движущихся частей механизмов, неправильное ведение огневых и сварочных работ, вспышка, горение или взрыв метана, угольной пыли.

Эндогенные пожары возникают из-за окисления угля кислородом воздуха, что сопровождается выделением тепла. В тех случаях, когда лимитирующей стадией процесса окисления является отвод тепла, например в плотной массе разрушенного угля, ее температура повышается, что в конечном итоге приводит к вспышке.

Тушение подземных пожаров производят активным или пассивным способами. При активном способе пожар стараются потушить, не прибегая к изоляции горящего участка. Если таким образом пожар не удастся ликвидировать, переходят к пассивным способам тушения. Тогда в определенных местах горных выработок возводят перемычки, изолирующие участок пожара, и воздействуют на очаг горения различными инертными материалами, которые подают по пробуренным с поверхности или из горных выработок скважинам.

Постоянную угрозу предприятиям подземной добычи полезных ископаемых создают поступающие из горных пород воды, которые необходимо непрерывно откачивать. Приостановка этих работ обуславливает полное затопление горных выработок и практически выводит предприятие из строя действующих. Откачка воды — важнейший элемент жизнеобеспечения шахт и рудников.

Экологические катастрофы при подземных разработках приводят не только к существенным материальным, но и к невозможным человеческим потерям. Статистические данные показывают, например, что каждые 2-3 млн т добытого в начале 21 в. российского угля оплачиваются одной шахтерской жизнью. Профессиональная заболеваемость в угольной промышленности традиционно наивысшая в России.

ской Федерации. В 2001-2003 гг. она составляла 40-60 человек на 10 тыс. работающих (средний уровень по России 2,2).

Отметим также, что подземная разработка полезных ископаемых представляет не только опасность для непосредственно занятых на шахтах и рудниках, но и является весьма существенным промышленным фактором деградации почв (кн. 2, разд. 5.3.2.1).

4.1.3. Геотехнологические методы

Эти методы совмещают в одной технологической цепи добычу и переработку полезных ископаемых. Они предполагают их превращение с помощью физических, химических, биохимических процессов в жидкие или газообразные продукты непосредственно под землей. Извлечение последних на поверхность в большинстве случаев ведется через скважины или специальные выработки, прокладываемые как с поверхности, так и с горных проходов рудников и шахт.

В частности, находящиеся под землей водорастворимые или легкоплавкие вещества можно перевести в жидкое состояние, закачивая в пласт перегретую под давлением воду. При этом соли растворяются, на поверхность выливается их рассол, а легкоплавкие вещества (сера, асфальты и т.п.) переходят в жидкотекучее состояние и вместе с водой поднимаются на поверхность. Таким образом добывают, например, самородную серу в странах СНГ и Италии, рассолы поваренной соли для производства каустической и кальцинированной соды.

Геотехнологические методы получили распространение при подземном выщелачивании окисленных сульфидных руд, отработанных месторождений и их забалансовых участков, бедных глубокозалегающих месторождений. Особенно широко применяют подземное выщелачивание для извлечения меди (США, Португалия, Австралия, с 2005 г. Россия) и урана (Франция, Канада, Япония). Стоимость меди в этом варианте в 3-4 раза ниже, чем в классической схеме с подземной добычей руды, обогащением и последующей переработкой концентратов на медеплавильных заводах.

В качестве растворителей при подземном выщелачивании применяют подземные и поверхностные воды, природные воды с добавлением газовых ускорителей (кислород, воздух, диоксид углерода, хлор), кислые растворители, в том числе с введением окислителей, растворы каменной соли и т.д.

Перспективы подземного выщелачивания существенно улучшаются по мере разработки биотехнологических методов, предусматривающих извлечение металлов в растворы, содержащие бактерии, серную кисло-

ту и другие компоненты, которые вводят через скважины в места залегания полезных ископаемых. Это направление биотехнологии, детальное рассмотрение которой дано в главе 12, по оценкам некоторых специалистов, в будущем может стать одним из доминирующих. Его использование в значительной степени устраняет основное препятствие на пути широкого распространения наземного и подземного выщелачивания — малую скорость растворения минералов. Бактерии позволяют интенсифицировать этот процесс. Установлено, в частности, что они окисляют сульфиды меди, цинка, свинца, никеля, сурьмы, висмута, молибдена, железа, закисное железо и т.д. Наибольшее распространение получили так называемые автотрофные бактерии. Для поддержания своей жизнедеятельности они используют энергию, выделяющуюся при окислении ими серы или ее восстановленных соединений, а в некоторых случаях — железа, и фиксируют свободную углекислоту для построения своего тела.

Полагают, что из различных видов бактерий в выщелачивании сульфидов участвуют тионовые бактерии *T ferrooxidans*. Под их действием ускоряется окисление сернокислого закисного до сернокислого окисного железа. Различие химического и бактериологического процессов состоит в том, что в первом случае требуется вводить окислитель в процесс, а во втором он генерируется самими бактериями.

Одним из направлений использования геотехнологических методов является подземная газификация угля (ПГУ), идея которой принадлежит Д.И.Менделееву.

Подземная газификация — термохимический процесс превращения угля в горючие газы, пригодные для использования в энергетических и химико-технологических целях, при его сжигании под землей.

Станция подземной газификации угля состоит из наземной части и подземного газогенератора. Наземная часть (воздуходувки, компрессоры и др.) постоянна в течение всего периода существования станции. Затраты на ее создание составляют 85-90% общих затрат, остальные 10-15% приходятся на подземный газогенератор, который представляет совокупность подземных горных выработок, проведенных в толще угольного пласта. Принципиальная схема ПГУ представлена на рис. 4.4. По падению пласта угля проводятся две параллельные выработки, которые в нижней части сбивают горизонтальной выработкой. Ограниченная выработками часть пласта (панель) является подземным газогенератором. В начальный момент с помощью зажигательных патронов и легковоспламеняющихся материалов разжигают уголь в горизонтальном канале (огневом штреке). В результате образуется *огневой забой*, постепенно перемещающийся по восстанию пласта. По мере продвижения огневого забоя образуется пространство, заполненное

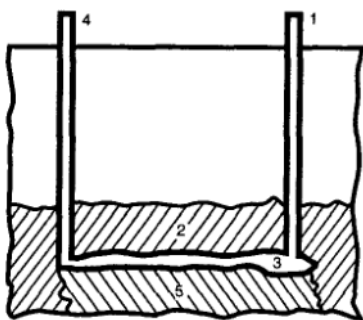


Рис. 4.4. Принципиальная схема подземной газификации угля:

- 1 — воздухоподающая скважина; 2 — угольный пласт; 3 — огневой штрек; 4 — газоотводящая скважина; 5 — зона шлака

ные выработки (шахтные стволы, штреки) выполняют обычным шахтным способом, во втором ограничиваются бурением воздухоподающих и газоотводящих скважин, соединяя их *огневой сбойкой*. Этот вариант значительно дешевле первого.

Из угля получают газ сложного состава (CO , CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2 , O_2 и др.). Из-за высокого содержания азота и наличия диоксида углерода газ имеет небольшую теплотворную способность ($3,14 \text{ МДж/м}^3$ на бурых углях и $3,46\text{-}4,2 \text{ МДж/м}^3$ за счет обогащения воздушного дутья кислородом до 50% и более). Такой газ пригоден и как сырье для химического синтеза.

Принципиально новые возможности открывает применение мембранных технологий, на основе которых можно разделять компоненты газа с получением целого ряда ценных технических продуктов (жидкий азот, водород, углекислота, смесь азота и водорода для синтеза аммиака) и высококалорийного топливного газа.

Подземная газификация способствует рациональному использованию низкосортных, многозольных видов топлива, снижает затраты на его транспортировку и сжигание. Вместе с тем ПГУ угрожает загрязнением подземных вод. В целом она конкурентоспособна по отношению к традиционным технологиям добычи угля при использовании на пластах, залегающих на глубине не менее 200 м для бурых и не менее 600 м для каменных углей.

шлаком и обрушившейся кровлей. Необходимый для горения угля воздух подают по одной из выработок. Полученный газ по второй выработке выдается на поверхность земли, охлаждается, очищается от пыли и нежелательных примесей и направляется в газгольдеры (емкости для хранения), из которых по трубопроводам поступает к потребителю.

Подземный газогенератор действует 1-2 года, в течение которых он выгазовывается. Затем включается в работу следующая подземный генератор.

По характеру подготовительных работ различают *шахтные* и *бесшахтные* методы газификации. В первом случае подготовитель-

В общем случае геотехнологические схемы требуют значительно меньших затрат, чем добыча твердых ископаемых, однако применяются сравнительно мало. Они требуют очень хорошего знания деталей структуры пород в районе месторождения и эффективны при отсутствии трещин, через которые добываемые растворы, расплавы или газообразные продукты могут уйти в нежелательном направлении и вызвать не только бесполезные расходы, но и опасное загрязнение окружающей среды.

4.2. Жидкие и газообразные полезные ископаемые

4.2.1. Методы разработки

При добыче *нефти* применяют способы разработки месторождений с поддержанием пластового давления и без его поддержания.

При *разработке без поддержания пластового давления* с поверхности земли бурят только скважины, открывающие доступ к полезному ископаемому.

Различают *фонтанную, скважинную и шахтную* системы добычи нефти без поддержания пластового давления.

При фонтанном способе добычи начальное пластовое давление превышает атмосферное и нефть выходит на поверхность в виде фонтанной струи. В фонтанной нефти присутствует газ. Чем его больше, тем легче нефть и благоприятнее условия ее фонтанирования.

Для уменьшения потерь нефти и газа при фонтанировании устья скважин перекрывают особой фонтанной арматурой, при помощи которой регулируют дебет (поступление) скважины. Фонтанную нефть направляют в специальную установку (трап) для отделения газов. После этого нефть в трапе подвергают обессоливанию и обезвоживанию путем длительного отстаивания. Содержание воды и солей в нефти после этих операций не должно превышать соответственно 0,5% и 100 мг/л.

Фонтанная эксплуатация скважин — наиболее распространенный в России способ добычи нефти. Он прост и экономичен. Однако в этом варианте большую опасность представляют пожары. Воспламенение может, в частности, произойти от трения о стенки скважин твердых частиц, выносимых нефтегазовой смесью. Тушение пожаров весьма трудоемко, для этого необходимо перекрыть скважины и прекратить выход газа на поверхность.

Помимо естественных пожаров, следует учитывать возможность возникновения пожаров-поджогов как результат террористических актов и боевых действий в непосредственной близости от нефте-

промыслов. В 1991 г. в ответ на вооруженную операцию «Буря в пустыне» воинского контингента ООН против Ирака последний поджег большую часть нефтепромыслов (несколько сотен скважин) оккупированного им Кувейта. Это создало реальную угрозу региональной и, возможно, даже более крупной экологической катастрофы. Лишь совместные усилия ряда стран, пришедших на помощь Кувейту, помогли ликвидировать пожары в сжатые сроки (за несколько месяцев).

Нельзя также считать нормальным, что значительная (более 85%) часть газа, попутно добываемая с фонтанирующей нефтью, теряется или сжигается. Потери сжиженных нефтяных газов, содержащих пропан, этан, бутан и т.д., оцениваются в 30 млн т ежегодно. Такое положение почти повсеместно на богатейших тюменских нефтепромыслах.

Скважинный способ добычи нефти реализуется по мере того как пластовое давление выравнивается с атмосферным. Устанавливают специальные насосы, откачивающие нефть, поступающую из вмещающих пород. По мере ее отбора вокруг скважины образуется депрессионная воронка. Ее размер зависит от мощности пласта, пористости и трещиноватости вмещающих пород, свойств нефти (вязкости и наличия примесей). С увеличением депрессионной воронки приток нефти к скважине прекращается. После прекращения отбора нефть из окружающих пород вновь подходит к скважине.

Шахтный способ отработки залежей используют, если нефть отличается высокой вязкостью и малой скоростью фильтрации, а давление в пласте невелико. В этом случае проходят серию горных выработок и из них нефтеносный пласт разбуривают скважинами. По ним нефть стекает в горные выработки, по специальным канавам попадает в колодцы и откачивается из них на поверхность.

Способы разработки с поддержанием пластового давления применяют для увеличения площади съема нефти и повышения производительности скважин. Чтобы поддержать давление, бурят дополнительные скважины, по которым в пласт нагнетают воду или газ, вытесняя нефть и направляя ее к откачивающим скважинам. Объем нагнетаемой воды или газа соответствует объему выкачиваемой нефти.

Разработаны три системы заводнения пластов нефтяных месторождений: законтурное, приконтурное и внутриконтурное.

Законтурное заводнение пластов используют на сравнительно небольших по размерам залежах нефти, при ширине их до 5 км. Закачка осуществляется в ряд нагнетательных скважин, расположенных за внешним контуром нефтеносности.

Приконтурное заводнение также применяют на сравнительно незначительных по размерам залежах нефти, в тех случаях, когда про-

ницаемость пласта в законтурной области существенно снижена или затруднена связь нефтеносной части пласта с законтурной областью.

Внутриконтурное заводнение применяется обычно для крупных по размерам залежей нефти. Нагнетательные скважины бурят между эксплуатационными с тем, чтобы одна нагнетательная скважина обслуживала 4-5 откачивающих.

При использовании системы поддержания пластового давления с закачкой газа необходимо иметь в виду, что капитальные затраты на нее обычно выше, чем на системы с закачкой воды.

По технологии внутриконтурного и законтурного заводнения в России добывается до 90% нефти.

Добыча газа имеет много общего с нефтепромыслом. Как уже отмечалось, он может извлекаться попутно с нефтью. Ее газонасыщенность достигает 170 м³/т. В нефтегазовых месторождениях вода занимает нижнее положение, нефть располагается над водой, а газ в виде газовой шапки находится в самых высоких местах (куполах). В пластах чисто газовых месторождений содержатся только газ и вода. Давление газов в них доходит до 20 МПа.

При эксплуатации месторождений газ из скважин поступает в сепараторы, где происходит его очистка от механических примесей и воды. Из сепаратора он попадает в сборный коллектор промысла, а из него поступает на компрессорную станцию магистрального газопровода.

Необходимость поддержания пластового давления в залежах природного газа возникает при сравнительно высоком содержании в добываемом газе конденсата (в газоконденсатных месторождениях).

Для поддержания пластового давления в газоконденсатных месторождениях используют *сайклинг-процесс* (рециркуляцию сухого газа). На первом этапе разработки из добываемого продукта извлекают жидкие углеводороды (газовый конденсат). Сухой газ через систему нагнетающих скважин вновь закачивается в пласт, чтобы поддержать давление и избежать пластовых потерь газового конденсата. На втором этапе разработку месторождений ведут при режиме естественного истощения.

Сайклинг-процесс позволяет увеличить конденсатоотдачу пласта до 80-84%, т.е. до уровня чисто газовых месторождений. Метод применяют в США. Недостаток метода — относительно длительная консервация в залежи запасов газа.

В нашей стране разработка всех газовых и газоконденсатных месторождений ведется на истощение.

4.2.2. Перспективные методы повышения нефтеотдачи пластов

При современных методах разработки даже в сравнительно благоприятных условиях нефтеотдача пластов при заводнении составляет 50-60%, в редких случаях достигая 70%. Особо низка она (не более 15-20%) у пластов, содержащих тяжелую высоковязкую нефть (десятки и сотни Па х с в пластовых условиях).

Увеличение нефте- и газоотдачи пластов является основным направлением повышения экономической эффективности соответствующих отраслей промышленности. Выделим новые, более перспективные методы ее увеличения (по сравнению с заводнением):

1. Совершенствование процесса заводнения.
2. Закачка растворителей (естественное вытеснение).
3. Тепловое воздействие на пласт.

К первой группе относится заводнение нефтяных пластов с добавками к воде различных веществ: ПАВ, щелочей, CO_2 , высоковязких полимеров, пенных систем и др., изменяющих в необходимом направлении некоторые физико-химические характеристики системы нефть-газ-вода. Область применения этой группы методов ограничивается залежами с повышенной динамической вязкостью нефти (от 10 до 20 Па х с).

Использование ПАВ увеличивает нефтеотдачу за счет лучшего вытеснения нефти водным раствором, имеющим пониженное поверхностное натяжение, т.е. обладающим лучшей смачивающей способностью по отношению к поверхности пор. В качестве ПАВ применяют 0,2-0,3-молярный раствор хлористого натрия или сульфонатов (молекулярная масса 375-475) органических кислот. Прирост нефтеотдачи пластов составляет 6-8%.

Щелочное заводнение также основано на повышении смачиваемости пласта и, кроме того, на развитии процесса эмульгирования нефти.

Углекислый газ хорошо растворяется в углеводородной жидкости и воде, снижая вязкость нефти в несколько раз. Одновременно примерно на 20% увеличивается вязкость воды. В результате существенно улучшается соотношение подвижности нефти и воды в пользу первой, что приводит к увеличению охвата пласта вытесняющей водой.

Углекислота при давлении 5-10 МПа создает сжиженную или газообразную оторочку (объем), проталкиваемую водой. Объем оторочки составляет 0,1-0,2 объема пор пласта. Использование оторочки CO_2 эффективно, но требует значительного расхода газа. Он снижается при применении карбонизированной воды. В воде может раство-

ряться до 5% диоксида углерода. Прирост нефтеотдачи пласта при использовании карбонизированной воды составляет 14-15%.

Добавка *высоковязких полимеров* позволяет улучшить процесс вытеснения нефти как жидкости с наименьшей вязкостью. Используют полиакриламиды, полисахариды и этиленполиоксиды с концентрацией 0,01-0,1% при вязкости растворов 10-100 Па·с. Прирост нефтеотдачи пласта достигает 10%.

Пенные системы при закачке в пласт способствуют повышению нефтеотдачи за счет частичной растворимости в них нефти.

Вторая группа методов повышения нефтеотдачи пластов (закачка растворителей) основана на достижении смешиваемости (взаимной растворимости) нефти и вытесняющего агента. Смешиваемость достигается только при плотности дегазированной нефти менее 0,8 г/м³. Поэтому закачку растворителей обычно применяют на залежах легкой нефти с небольшой вязкостью, приуроченных к пластам с низкой проницаемостью или с глинистыми включениями, которые разбухают при закачивании в пласты воды и тем самым резко снижают их проницаемость. Использование растворителей позволяет увеличить конденсато- или нефтеотдачу пластов после завершения разработки конденсатных или нефтяных месторождений в режиме естественного истощения.

Как правило, технологии второй группы реализуются закачкой оторочки растворителя, проталкиваемой от нагнетательных скважин к эксплуатационным вытесняющим агентом (газ, вода). Растворителями служат легкая нефть, газовый конденсат, сухой газ высокого давления, сжиженный газ, спирты (изопропиловый, бутиловый, метиловый) в количестве 4-13% порового объема пласта.

В качестве сухого газа используют СО₂, природный газ, газы сжигания (все в диапазоне давлений 14-25 МПа). Газы сжигания в девять раз превосходят по объему используемый для сгорания метан, что позволяет существенно экономить природный газ.

Оторочку сжиженного газа закачивают при давлении 15-20 МПа и расходе, не превышающем 2-9% порового объема пласта.

Третья группа методов повышения нефтеотдачи применяется, главным образом, на залежах с высоковязкой нефтью (20-30 Па·с). Под влиянием нагрева снижается вязкость нефти, что создает благоприятные условия для ее вытеснения. Источником тепла являются теплоносители или процессы внутрислоевого горения.

Закачка теплоносителя считается обязательной при внутрислоевом заводнении залежей с высокопарафинистой нефтью, так как температура начала кристаллизации парафина близка к начальной пластовой. В таких случаях необходимо поддерживать не только пласто-

вое давление, но и начальную температуру пласта. В качестве теплоносителя используют горячую воду или пар.

Применение перегретого водяного пара при температурах 300°С и более дает значительный технологический эффект. Прокачка пара в количестве двух объемов пор пласта может увеличить его нефтеотдачу до 80-85% против 20-40% при вытеснении холодной водой. Однако горячая вода с температурой около 200°С экономически более выгодна, хотя нефтеотдача возрастает в меньшей степени, чем при применении пара (на 10% по сравнению с холодной водой).

Использование теплоносителей эффективно при глубине залегания пластов до 500-700 м и их толщине 10-15 м и более. С возрастанием глубины резко увеличиваются потери тепла по стволу скважин, которые могут достигать 50% и выше. При большой толщине пласта уменьшаются относительные потери тепла из него. Расстояние между нагнетательными и эксплуатационными скважинами обычно ограничивают 100 м.

При *внутрипластовом горении* в нефтенасыщенном пласте бурят через каждые 100-400 м нагнетательные скважины, в которые подают воздух давлением 1-7 МПа (сухое внутрипластовое горение) или воздух и воду (влажное внутрипластовое горение) и организуют процесс частичного сжигания углеводородов.

Положительный эффект внутрипластового горения основан на вытеснении нефти паром, горячей водой, газообразными продуктами горения. В последних содержится порядка 10-15% объемных CO_2 , что обеспечивает частичное смешение нефти и газа и усиливает эффект вытеснения. Режим влажного горения имеет преимущество перед «сухим». При влажном горении вода (пар), имеющие высокое теплоемкое содержание (более 2500 КДж/т пара), интенсивно переносят тепло из фронта горения в область перед ним, повышая тепловой коэффициент полезного действия (КПД) процесса.

При внутрипластовом горении конечная нефтеотдача пласта возрастает до 50-60% в сравнении с 10-20% при обычных методах разработки залежей с высоковязкой нефтью, однако его эффективность ограничивается глубиной залежей до 1500-1800 м при толщине пласта до 50 м.

Все рассмотренные методы увеличения нефтеотдачи пластов прошли промышленные испытания на месторождениях, но широкого распространения, за исключением заводнения пластов, в отечественной практике нефтедобычи не получили. Так, реальный коэффициент нефтеотдачи на большинстве тюменских промыслов находится на уровне 15-30% (в среднем 23%).

4.2.3. Хранение и транспортировка нефти и газа

4.2.3.1. Технологии

Нефть и газ из устьевых скважин поступают на поверхность, отделяются друг от друга, очищаются от солей, воды и направляются на хранение с последующей транспортировкой потребителю.

Хранят нефть в нефтепромысловых емкостях, называемых резервуарами. Наиболее распространены стальные цилиндрические вертикальные сварные резервуары объемом 1-50 тыс м³. Их монтируют с применением листовой рулонной стали на песчаных фундаментах резервуарных парков.

Для сбора и хранения газа используют естественные резервуары — подземные хранилища. Они позволяют сглаживать значительные сезонные, погодные и другие колебания спроса на газ. Так, его расход летом примерно в 2 раза ниже, чем в холодные месяцы года.

Все подземные хранилища газа делятся на созданные в пористой среде и в *кавернах* горных пород.

Наибольшее распространение получили хранилища в пористой среде, так как они могут иметь очень большую емкость, исчисляемую миллиардами кубометров. Их создают в *истощенных газовых месторождениях* и *водоносных пластах*.

Хранилища на базе истощенных залежей более предпочтительны. Они обходятся обычно в 1,5-2,0 раза дешевле, чем в водоносных пластах, и могут быть введены в действие быстрее. Хранилища в водоносных пластах создают тогда, когда нет истощенных залежей, но имеются пористые водонасыщенные пласты, которые могут служить ловушкой для газа. Образование хранилища в этом случае сводится в принципе к вытеснению пластовой воды закачкой газа в купольную часть коллектора. Хранилища окупаются за 2-3 года.

Для хранения газа в кавернах горных пород используют шахты, пещеры, тоннели, но наиболее пригодны для этой цели специально размываемые каверны в отложениях каменной соли. Емкость отдельных соляных каверн достигает 300 тыс м³. На растворение 1 м³ соли расходуется примерно 8 м³ воды. Создаются такие емкости около 3-5 лет и обходятся в 2-3 раза дороже пористых. Однако преимущества соляных каверн состоят в том, что исключаются утечка газа в породу и его обводнение, доступна разработка емкости с поверхности земли. Газ в кавернах может храниться при большом давлении, что увеличивает их емкость и снижает эксплуатационные расходы. В связи с этим каверны предпочтительнее делать на больших глубинах, доходящих до 1500-2000 м.

Известен также опыт использования камуфлетных емкостей, созданных с применением ядерных взрывов (мощностью 12 кТ) в отложениях каменных солей (Астраханское газоконденсатное месторождение, 1980-1984 г.). Объем полостей достигал 30 тыс. м³, глубина заложения превышала 1000 м. Часть емкостей была заполнена газовым конденсатом. Исследования незаполненных емкостей уже в 1986 г. выявили тенденцию к прогрессирующему уменьшению их объема, который к 1992 г. снизился до 0,6 тыс. м³. Зафиксирован также эффект «всплытия» соляной емкости: кровли на 16, дна на 17 м (Лопатин...). Явление всплытия обсуждается в кн. 2, разд. 8.4.1.

Транспортировка нефти и газа потребителю осуществляется по трубопроводам, часто на значительные расстояния, исчисляемые тысячами километров (Тюменская область — Западная Европа, Аляска — США и др.).

Магистральные нефте- и продуктопроводы, в зависимости от диаметра, подразделяются на 4 класса:

Класс	1	2	3	4
Диаметр, мм	1000-1400	1000-500	500-300	<300

Газ по трубопроводам передается под давлением. В зависимости от его величины, газопроводы делятся на 2 класса:

Класс	1	2
Давление, МПа	2,5-10	1,2-2,5

Протяженность мирового нефтепроводного транспорта значительна и составляет 500 тыс. км. По нему ежегодно прокачивается более 2 млрд т нефти и нефтепродуктов. Россия имеет 60 тыс. км магистральных нефтепроводов, США — 319 тыс., Западная Европа ~12 тыс. км. По российским трубопроводам перекачивается свыше 90% промысловой нефти. Средняя дальность ее транспортирования достигает при этом 2133 км, а в европейских странах — 200-300 км.

В конечной точке транспортирования нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам располагаются объекты их хранения и перевалки. В частности, в морском порту г. Калининграда в 2001 г. пущен терминал для хранения и перевалки экспортных нефти и нефтепродуктов. Он, единственный в мире, предусматривает их хранение под барьером из инертного газа (азот) между атмосферой и нефтью в резервуаре. Система пригодна для приема из разных транспортных средств (танкеров, железнодорожных и автоцистерн) нефти, бензина, дизтоплива, флотского топлива и др. с последующим их хранением и отгрузкой.

Газовая промышленность России включает 68 разрабатываемых газовых и газоконденсатных месторождений, 111 установок комплексной

подготовки газа, три газоперерабатывающих завода, 16 станций подземного хранения природного газа с активной мощностью ~50 млрд м³. Протяженность магистральных газопроводов составляет почти 150 тыс км, что больше, чем суммарно в Германии, Франции, Великобритании, Италии. Свыше 60% трубопроводов имеют диаметр 1220-1420 мм. Их работу обеспечивают 672 компрессорных цеха, включающих 4 тыс. газоперекачивающих агрегатов общей мощностью 40,3 млн кВт. Газораспределительная сеть, дополняющая систему магистральных газопроводов, насчитывает ~167 тыс км. В целом по трубопроводам России транспортируется 100% природного газа.

Вместе с тем в громадном газовом хозяйстве страны содержатся значительные резервы совершенствования, поскольку, по оценкам, до 40-45% газа расходуется нерационально.

Потребители используют нефть и газ во всех отраслях народного хозяйства как энергетическое топливо, как исходное сырье в промышленности органического синтеза, для удовлетворения бытовых нужд и т.д. Одновременно нефте- и газодобывающая промышленность России относится к числу наиболее экспортоориентированных отраслей. Так, в начале 21 в. экспортная доля различных товаров в общем объеме их производства достигала, %: нефть — 45; нефтепродукты — 5,7; природный газ — 22; уголь > 10. Экспортная ориентированность этих отраслей стабилизирует их работу в условиях перехода народного хозяйства страны к рыночной экономике. В частности, газодобывающая промышленность, расширившая, наряду с экспортом, использование природного газа в бытовом секторе экономики, обеспечившая замену им в ряде случаев нефти, мазута, угля в качестве топлива производственных отраслей, единственная в России избежала снижения объема добычи, поддерживая его в течение последних десятилетий на уровне 600 млрд м³ газа в год.

4.2.3.2. Загрязнение и защита окружающей среды

Нефть

Добыча, подготовка, хранение и транспортировка нефти сопряжены с существенным загрязнением окружающей среды. По опасности воздействия на последнюю нефтедобывающая промышленность занимает третье место среди 130 отраслей современного производства, уступая лишь угледобыче и цветной металлургии.

Процесс загрязнения ОС нефтью на стадиях подготовки скважин, обустройства месторождений и добычи не имеет принципиальных от-

личий от наблюдаемого при геологических изысканиях и подготовке нефтяного месторождения к эксплуатации (разд. 3.5).

Основными веществами, формирующими техногенные потоки в районах нефтепромыслов, являются пластовая жидкость, состоящая из сырой нефти, газа и нефтяных вод, извлекаемая из недр эксплуатационными скважинами; газ «газовых шапок» нефтяных залежей; контурные воды нефтяных пластов; нефть, газ и сточные воды, полученные в результате сепарации пластовой жидкости и первичной подготовки нефти; подземные воды, используемые для поддержания пластового давления в нефтяных пластах, буровые растворы для «смазки» и промывки стволов скважин во время бурения; химические реагенты для обработки скважин с целью увеличения нефтеотдачи, различные присадки, ингибиторы коррозии и осаждения солей, нефтепродукты. Количество химических реагентов и материалов весьма велико в мировой практике (около 4 т на одну тонну добываемой нефти) и незначительно в нашей стране (1,7 т/на 100 т). Общее число реагентов, использованных в нефтедобывающей промышленности за все время ее существования, достигло 800 (Льков...).

Сфера загрязнения при нефтедобыче не ограничивается только территорией месторождения. Она значительно расширяется при транспорте нефти. Это связано с постоянными технологическими утечками углеводородов через неподвижные и подвижные соединения транспортных систем (фланцы, запорно-регулирующая аппаратура, предохранительные клапаны и др.). Так, в СНГ ежегодно происходит до 700 крупных разрывов нефтепроводов, при этом потери достигают, по разным источникам, 7-20% извлекаемой нефти.

В то же время 1 т пролитой нефти загрязняет 6 км² водной поверхности, превращая ее в мертвую зону. На полное окисление 1 л нефти требуется кислород, растворимый в 400 м³ воды. Концентрация нефтепродуктов, равная 1,2 мг/л воды, смертельна для икры и личинок рыб (Быков). Один отказ магистрального трубопровода приводит, по данным многолетних наблюдений, к загрязнению 4 га сельскохозяйственных полей, 350 м³ водоемов промыслового значения. Особый вред наносится ОС при несоблюдении элементарных правил производства строительных работ на пересечениях трубопроводами рек и ручьев (Экологическое...).

Столь большие потери объясняются изношенностью трубопроводов. В настоящее время сроки эксплуатации магистральных трубопроводов составляют, в долях от их общей протяженности: более 30 и 20-30 лет — по ¼, 10-20 лет — 0,12. На внутрипромысловых нефтепроводах ежедневно происходит 70-80 разрывов (Лунев). Вместе с тем статистика показывает, что после 20-25 лет эксплуатации риск аварий, обу-

словленный ухудшением технического состояния трубопроводов, заметно возрастает из-за накопления и развития усталостных и коррозионных повреждений металла труб (Техническое...). Как следствие, на магистральных трубопроводах с 1991 по 2001 гг. произошло 545 аварий без устойчивой тенденции к их снижению (Мокроусов). На внутрипромысловых трубопроводах ежегодно наблюдается 40-43 тыс. аварийных случаев. В результате только за 2001 г. на рельеф вылилось более 65 тыс. м³ нефти и пластовых вод. В 70-90% случаев причиной разлива является коррозия труб.

Положение усугубляется совершенно недостаточным объемом функционирования капитального ремонта нефтепроводов. В 2003 г., например, заменено только 675 км труб. При таких темпах для ремонта 60 тыс. км магистральных нефтепроводов потребуется почти 90 лет.

Особо тяжелы последствия крупных аварий трубопроводов. В частности, на магистральном трубопроводе Нижневартовск-Нижнекамск (1989 г.) они привели к взрыву паров утечки широкой фракции легких углеводородов с последующим пожаром. Погибло 605 человек, 659 получили ожоги различной степени тяжести. Площадь пожаров превышала 250 га (Мокроусов).

В 1994 г. в Усинском районе республики Коми произошло несколько аварий на межпромысловом нефтепроводе «Возей-Головные сооружения». Это привело к сбросу более 100 тыс. т нефтесодержащей жидкости. Добыча нефти была остановлена на нескольких сотнях скважин. Только после комплекса мер по локализации и сбору аварийной нефти, замене труб нефтепровода, рекультивации 750 га земель в 2003 г. добыча нефти вышла на доаварийный уровень (Экологические...). В ряде случаев для восстановления многих свойств почвы (состава поглощающего комплекса, гумусового профиля и др.), загрязненной минерализованными водами и нефтью, требуются десятки и, возможно, сотни лет.

Вклад нефтедобывающей отрасли в загрязнение воздушного бассейна незначителен (около 8%). Однако степень улавливания загрязнителей атмосферы самая низкая в промышленности России (в целом по отрасли 1,7%). Доминантными среди них являются углеводороды и оксид углерода. Значительная масса загрязнений поступает в атмосферу при сжигании попутного нефтяного газа в факелах.

В настоящее время загрязнение нефтью актуально не только для районов ее добычи, транспортировки и хранения, но и являет собой серьезную угрозу Мировому океану.

Межконтинентальная транспортировка нефти и нефтепродуктов, осуществляемая нефтеналивными судами, составляет почти половину общего объема морских перевозок. Каждый 50-й рейс танкеров ока-

зывается аварийным, и на каждый миллион тонн нефти образуется в среднем 160 т ее разливов. Крупнейшие из них потерпели «Амоко Кадис» с 270 тыс. т нефти на борту, севший на камни в Бискайском заливе в 1978 г. и переломившийся у надстройки, а также «Кастильоде-Бельвер» с 250 тыс. т нефти, взорвавшийся на траверзе Кейптауна в 1983 г. В настоящее время одна треть океанической поверхности покрыта нефтяной пленкой.

Общее поступление нефтяных углеводородов в морскую среду оценивается в 3,2 млн т ежегодно. Из наиболее существенных их источников отметим следующие, млн т: 1,1 — транспорт нефти; 0,7 — бытовые стоки; по 0,3 — поступления из атмосферы и дизельное топливо; 0,2 — неочищенные промышленные воды.

Методы очистки от нефти и нефтепродуктов достаточно многочисленны, однако какого-либо универсального способа нет. Применение того или иного из них определяется свойствами загрязненной среды, ее температурой, составом и свойствами нефти и нефтепродуктов, масштабом загрязнения, его расположением относительно населенных пунктов, предприятий народного хозяйства и многими другими факторами.

При ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов в водной среде на первой стадии обычно прибегают к локализации площади загрязнения с помощью боновых заграждений различной конструкции или пневмобарьеров. Ограничив распространение разливов, далее применяют различные средства для их удаления с поверхности воды, используя специализированные суда-нефтесборщики.

Наряду с механическими известны также физико-химические методы удаления нефти. Метод, основанный на использовании ПАВ, превращает разливы в эмульсии, которые биологически быстрее разлагаются. Применяют также способы очистки с помощью естественных (солома, торф) и искусственных (полиуретановый пенопласт, каучуковый порошок, вспученная слюда и т.д.) сорбентов. В ряде случаев пригодны технологии желатинизации нефти для предотвращения ее дальнейшего растекания и облегчения сбора механическими средствами.

Определенное значение в борьбе с нефтяными загрязнениями вод имеют биохимические методы с использованием бактерий, плесневых грибов и дрожжей, которые могут разлагать углеводороды.

В некоторых случаях при благоприятных условиях (свежеразлитая или слегка эмульгированная нефть, сравнительно спокойная водная поверхность, слабый ветер) эффективно сжигание нефти и нефтепродуктов.

Почвы, загрязненные нефтью и нефтепродуктами, saniруют механическими, физико-химическими, термическими и биохимическими методами, а также биовентиляцией. Так, эффективной может оказаться обработка твердых поверхностей сжатым воздухом с абразив-

ными частицами. Относительно вязкие нефтепродукты, не проникающие в почву, удаляют бульдозерами и захороняют в специально вырытых траншеях. Простым способом очистки является экстракция загрязнений горячей водой или паром. Экстракция пропаном дает результаты, подобные сжиганию, но при существенно меньших затратах. Использование термических методов выжигания нефти и нефтепродуктов уничтожает биологическую активность почв, но она восстанавливается добавлением компоста и минеральных веществ. Биохимические методы особенно эффективны при дополнении их биоаэробным (продувкой почвы воздухом).

Газ

При промышленной добыче, переработке, хранении и транспортировке природного газа наибольший вред окружающей природной среде наносят выбросы вредных веществ в атмосферу. Наиболее серьезные проблемы возникают при разработке высокосернистых месторождений Астраханской и Оренбургской областей. Степень улавливания выбросов предприятиями отрасли невелика, составляя 25-30%, в том числе твердых веществ — 13, диоксида серы — 73, оксида углерода — 19%.

Наиболее существенными источниками поллютантов атмосферы являются компрессорные станции (КС), аварийные выбросы газа и других углеводородов при их транспортировке, газовые факелы.

Вблизи ряда действующих КС уровни содержания в воздухе основных загрязнителей составляют 40-50 ПДК на расстоянии до 500 м от источников выбросов. Зона воздействия таких объектов на ОС прослеживается до 1-6 км. Положение усугубляется тем, что при существующей технологии добычи и обработки углеводородов часть газа сжигается на установках комплексной подготовки газов (УКПГ) и газоперекачивающих агрегатах (ГПА). Сжигание 1000 м³ газа дает в атмосферу 0,02-0,03 кг пыли и сажи, 1,4-4,1 — оксида азота, 0,6-0,9 кг оксида углерода.

Работающие ГПА КС создают также шумовое загрязнение среды обитания, значительно превышающее действующие санитарные нормы. Это создает неблагоприятные условия для обслуживающего персонала, а также влияет на популяцию промысловых животных и птиц, вынужденных откочевывать, сокращая ареал своего обитания.

При аварийных ситуациях или плановых остановках линейная часть газопровода является источником выбросов природного газа, состоящего в основном из метана и, кроме того, тяжелых углеводородов, соединений азота, углекислого газа и ряда других веществ. Пары тяжелых углеводородов, части газового конденсата, обладают токсическими

свойствами и, будучи в два раза легче воздуха, накапливаются в его приземном слое, могут мигрировать на значительные расстояния. Гидравлические переиспытания действующих магистральных газопроводов также сопровождаются негативными воздействиями на ОС. Во многом это также связано с выбросами природного газа и сливом отработанной воды в поверхностные водотоки.

В газовых факелах Западной Сибири ежегодно сгорает до 19 млрд м³ попутного газа. Это приводит к загрязнению окружающей среды продуктами горения, в том числе ПАУ, диоксидами углерода и азота, некоторыми тяжелыми металлами. Так, с указанным количеством сжигаемого попутного газа в атмосферу может выделяться до 0,1 т ртути. Как правило, в радиусе 200-250 м от факела полностью уничтожается растительность, а в пределах 3 км деревья болеют и сбрасывают листву. Кроме того, сгорание попутного газа приводит к тепловому загрязнению атмосферы. По некоторым оценкам, количество тепла, выделяющегося в факелах Западной Сибири, сопоставимо с годовым радиационным балансом территории.

Общая оценка выбросов загрязняющих веществ по основным подотраслям газовой промышленности (добывающей, газотранспортной и перерабатывающей) показывает, что доминантное техногенное давление на природную среду обусловлено газотранспортом (до 70% выбросов РАО «Газпром»).

Воздействие загрязнителей на водные объекты связано с потреблением воды для заводнения месторождений, для компрессорных станций и буровых установок. В последнем случае для одной установки требуется 25-120 м³/сут воды, суточные объемы стоков на ней составляют 20-40 м³.

Общий сброс в водные объекты на крупных газодобывающих комплексах бывает весьма значительным. Например, на начальных этапах освоения месторождения «Медвежье» он составлял около 3 тыс. м³/сут, Уренгойского — 4,5-5,0 тыс. м³/сут. Сточные воды УКПГ этих промыслов были интенсивно загрязнены нефтепродуктами, легкоокисляемыми органическими веществами, диэтиленгликолем, метанолом и др. Промысловые жидкости буровых скважин обычно обогащены диспергированной глиной, нефтепродуктами, смазочными маслами, различными химическими реагентами.

Наиболее распространенный загрязнитель СВ — нефтепродукты. Основная их часть попадает в природные воды при потере углеводородного сырья (газоконденсата в местах добычи газа), а также со сточными водами УКПГ и КС. Потери конденсата могут быть значительными, особенно там, где отсутствует или недостаточна его утилизация. Иногда он, особенно в прошлые годы, сжигается в ямах.

Обычно конденсат стораёт не полностью, загрязняя почву и в конечном счёте попадая в водные объекты.

В целом сброс СВ в различные водохозяйственные системы распределяется следующим образом, %: на рельеф — 50, в подземные горизонты — 7, в накопители и поля фильтрации — 30, другие — 13 (Лыков...).

Многообразны последствия воздействия газовой промышленности и на литосферу: изменение ландшафта под влиянием земляных работ, систем очистки промывочных растворов, застройки; вырубка лесов, загрязнение почвы нефтепродуктами, разрушение пластов недр и т.п. Даже современные методы прокладки трубопроводов приводят к серьёзным экологическим проблемам, обусловленным ускорением ветровой и водной эрозии, воздействием на растительный и животный мир, возможностью химического загрязнения среды обитания. Нарушенные при строительстве территории имеют низкую степень восстанавливаемости. Вокруг «теплых» трубопроводов развиваются ареалы протаивания, достигающие 20 м и более за период эксплуатации. Это снижает устойчивость магистралей. Вокруг «холодной» трубы формируется «мерзлый зуб», зачастую выклинивающийся на поверхность и препятствующий стоку поверхностных и грунтовых подмерзлотных вод в весенне-летний период. В результате происходит заболачивание или обводнение территории, часто образуются своеобразные озера.

Степень изношенности газопроводов, в связи с более поздним развитием газовой промышленности, несколько меньше, чем нефтепроводов. Сроки эксплуатации газопроводов составляют, %: более 30 лет — 13, 20-30 лет — 20, 10-20 лет — 34. При проектном их ресурсе в 15-17 лет около 45% газопроводов физически устарело, что является источником постоянной утечки газов и угрозы взрывом. Только в одном 2003 г. системы аварийной остановки технологического оборудования срабатывали более 250 раз (в 2002 — 236 раз). Особую опасность представляют скважины Оренбургского и Астраханского газоконденсатных месторождений, характеризующиеся высоким содержанием сероводорода в пластовом флюиде и наличием зон аномально высокого пластового давления.

Обогащение и окускование полезных ископаемых

5.1. Общие сведения

Обогащение и окускование обычно являются подготовительными (промежуточными) между технологиями добычи полезных ископаемых и их глубокой химической, физико-химической или биохимической переработкой с получением конечной товарной продукции. Необходимость подготовительных процессов обусловлена тем, что полезные ископаемые, добытые из земных недр, редко можно направить в непосредственную переработку. В экономическом плане этому препятствует обычно недостаточно высокое содержание извлекаемых компонентов и (или) присутствие вредных примесей. По мере исчерпания запасов богатых полезных ископаемых и развития технологических процессов в переработку вовлекается все более бедное сырье. Так, если в начале 20 в. добывали медные руды, содержащие в основном 3-5% меди, то в настоящее время используют руды с 1,0% меди и менее. Применяется все большее количество углей с повышенным содержанием серы, каждый 0,1% которой в коксе снижает производительность доменных печей на 0,7-1,2% и увеличивает расход кокса на 0,8-1,5%.

С целью улучшения качества исходного сырья и показателей его последующей глубокой переработки прибегают к обогащению полезных ископаемых. Оно позволяет отделить значительную часть пустой породы и примесей, повысив в сырье концентрацию ценных компонентов. Химический состав минеральной части при этом обычно не изменяется в отличие от последующих процессов переработки, в которых минеральное сырье претерпевает коренные химические и физические превращения.

Содержание ценных компонентов в сырье в ряде случаев может увеличиться весьма значительно, например с 1% в медных рудах до 30-40% в концентрате. Поэтому обогащение полезных ископаемых существенно повышает техническую и экономическую эффективность их использования, улучшает качество готовой продукции, ведет к сокращению транспортных расходов, позволяет применить более дешевую валовую добычу исходного сырья комплексно-механизированными способами.

Масштабы обогатительных процессов в настоящее время соответствуют объему добычи полезных ископаемых, поскольку практически все металлургическое и значительная часть сырья для химической промыш-

ленности подвергаются этим операциям. Ежегодно только на территории СНГ масса обогащаемого сырья достигает 150 млн т по железным рудам и сопоставимого количества — по рудам цветных металлов.

В результате обогащения руд получают несколько продуктов: концентраты, хвосты и промежуточные продукты.

Концентраты — продукты обогащения, в которых содержание полезных компонентов выше, а вредных примесей ниже, чем в исходном сырье. Концентраты получают название по преобладающему в них ценному компоненту, например: железорудные, угольные, пиритные и т.д. Если они содержат несколько ценных компонентов примерно в одинаковых количествах, то их названия включают наименования обычно двух, реже трех ведущих компонентов, например: медно-свинцовые, медно-свинцово-цинковые концентраты. Такие концентраты называют *коллективными* в отличие от содержащих один преобладающий ценный компонент, называемых *селективными*.

Хвосты — продукты обогащения, в которые переходят пустая порода, вредные примеси и часть полезных ископаемых. Содержание последних в хвостах мало для того, чтобы дальнейшая их переработка с целью извлечения ценных элементов на данной стадии развития науки и техники себя экономически оправдала. Однако хвосты — отходы конкретного технологического цикла — могут быть в ряде случаев использованы в других отраслях производства в качестве исходного сырья. Так, хвосты обогащения руд черных и цветных металлов, в зависимости от химического и гранулометрического состава, могут быть востребованы как щебень, песок, мелкие и крупные заполнители при производстве бетона, для получения керамики, других строительных материалов.

Промежуточные продукты имеют содержание основных компонентов меньшее, чем в концентрате, но большее, чем в руде. Их качество всегда ниже требований к концентратам и выше допустимого для хвостов. При малых количествах, качестве, близком к концентратам или хвостам, и при экономической целесообразности дополнительной переработки промпродукты объединяют с концентратами или хвостами. В ряде случаев промпродукты подвергают дополнительному обогащению с целью разделения на кондиционные концентраты и хвосты.

Технологический процесс фабрик обогащения характеризуется рядом показателей, основные из которых перечислены ниже.

Выход концентрата γ и хвостов τ — их количество, выраженное в абсолютных весовых единицах, в долях единицы или, чаще, в процентах от исходного продукта.

Извлечение ε — выраженное в процентах отношение количеств компонента в каком-либо продукте и в исходной руде. Сумма извлече-

ний компонента во все продукты технологического процесса или операции составляет 100%.

Распространение процессов обогащения полезных ископаемых, сопряженных с дроблением и измельчением исходных материалов, привело к появлению значительного количества мелких концентратов и рудной мелочи. Однако ряд технологических процессов или использование готовой продукции возможны и эффективны лишь при наличии материала с размером зерен не менее 5-10 мм. Зачастую вся шихта или отдельные ее компоненты должны быть предварительно окускованы. Это касается прежде всего доменной плавки в черной металлургии, шахтной плавки в цветной металлургии (производство свинца, меди, никеля), химической промышленности (получение фосфора, минеральных удобрений), подготовки сырьевых смесей в технологии вяжущих веществ (портландцемента) и т.д. Во многих из этих случаев необходимый процесс может быть реализован только в высоком *проницаемом* слое (столбе) шихты, что возможно лишь при наличии кускового материала. Часто непригодны для непосредственной переработки и дисперсные отходы, подлежащие утилизации: пыли и шламы различных производств, прокатная окалина, пиритные огарки, коксовая мелочь и т.п.

Окускование дисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых осуществляют высокотемпературными (производство агломерата, обожженных окатышей) и низкотемпературными (безобжиговые окатыши и брикеты) методами на агломерационных фабриках, фабриках окатышей, брикетов. Их годовая производительность, как и обогатительных фабрик, может достигать 10-20 млн т по исходному сырью.

Подготовку полезных ископаемых проводят как непосредственно по месту добычи, так и у потребителя сырья. Выбор варианта определяется экономическим анализом. Строительство фабрик обогащения и окускования по первому варианту сокращает транспортные расходы, так как пустая порода остается на месте, отходы могут быть использованы для закладки горных выработок и карьеров. В рассматриваемой ситуации фабрики входят в состав горно-обогатительных комбинатов (ГОК), включающих и предприятия по добыче полезных ископаемых. Сооружение фабрик обогащения и окускования у потребителей, например на производственной площадке металлургического комбината, позволяет более компактно и эффективно сочетать технологии подготовки полезных ископаемых с их глубокой переработкой, сокращает затраты на промышленную инфраструктуру (энергетические сети, водопровод, канализация и т.д.), долю условно-постоянных расходов в структуре себестоимости.

5.2. Подготовка к обогащению

Добытое полезное ископаемое в большинстве случаев представлено кусками различной крупности с тесно сросшимися минералами. Чтобы облегчить разделение последних, руду зачастую необходимо предварительно подготовить к обогащению, в частности уменьшить размер ее кусков с исходных 1200-1500 до 0,1 мм и менее («вскрыть» минералы).

Подготовка к обогащению включает операции дробления и измельчения полезных ископаемых, сочетаемые с процессами грохочения и классификации.

5.2.1. Дробление и измельчение

Дробление и измельчение осуществляют с помощью машин, называемых дробилками и мельницами. В основе их действия лежат силы раскалывания, удара, раздавливания, истирания, изгиба. Дробление и измельчение связаны с большими затратами энергии, возрастающими по мере уменьшения крупности материала. Поэтому обогатители руководствуются принципом «не дробить ничего лишнего».

Выделяют несколько стадий дробления и измельчения, в зависимости от крупности исходного и конечного материалов.

Стадия	Начальная крупность, мм	Конечная крупность, мм	K
Крупное дробление	400-1500	150-250	3-6
Среднее дробление	150-400	20-100	3-8
Мелкое дробление	20-100	6-15	3-8
Грубое измельчение	20-40	0,3-1,0	20-60
Тонкое измельчение	0,3	0,1 и менее	20-100

Под степенью K дробления и измельчения понимают отношение размеров наибольших кусков руды и продуктов дробления, измельчения. Дробление и измельчение может быть сухим и мокрым.

5.2.1.1. Дробление

Для дробления применяют щековые, конусные, валковые дробилки, работающие по принципу раздавливания, и ударные дробилки (молотковые, роторные, дезинтеграторы) (рис. 5.1).

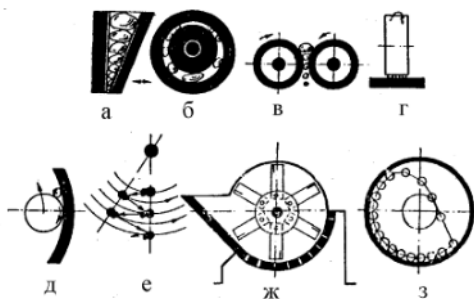


Рис. 5.1. Схемы дробильных аппаратов:

- а — щековая дробилка; б — конусная дробилка; в — дробильные валки; г — бегуны; д — мельница; е — дезинтегратор; ж — молотковая мельница, з — шаровая мельница

Щековые дробилки периодически раздавливают материал между металлической неподвижной и качающейся поверхностью (щеками). Неподвижная щека устанавливается вертикально, а подвижная — под углом к ней. Такой тип дробилок применяется для крупного, реже — для среднего дробления. Их производительность достигает 1000 т/ч при размере пасти (загрузочного отверстия) 1500 × 2100 мм. Получают развитие технологии получения на модернизированных дробилках кубовидного щебня, обладающего более

высокими эксплуатационными характеристиками (Гриджин...).

Конусные дробилки используют на стадиях крупного, среднего и мелкого дробления. Дробящие поверхности их выполнены в виде двух усеченных конусов, меньший из которых расширяющейся верхней частью входит в сужающуюся верхнюю часть большого конуса и эксцентрично движется (но не вращается) в последнем. Максимальный размер загрузочных отверстий конусной дробилки 2000 мм.

Конусные дробилки по высоте (7-10 м) значительно превышают щековые (3-5 м) и требуют более высокого здания. Их конструкция сложнее. Однако они более производительны (до 4500 т/ч руды), менее энергоемки, хорошо приспособлены к дроблению плитняка, который через прямоугольное сечение рабочего пространства щековой дробилки может проскочить без разрушения.

Валковые дробилки применяют для среднего и мелкого дробления. В них материал раздавливают между двумя вращающимися навстречу друг другу гладкими, рифлеными или зубчатыми цилиндрическими валками с зазором между ними от 1 до 100 мм. Скорость вращения валков варьирует от 0,5 м/с в тихоходных конструкциях до 4-6 м/с — в быстроходных при диаметре валков до 1500 мм и производительности до 250 т/ч. Валки предпочтительнее при дроблении хрупких пород, так как дают минимальное переизмельчение материала. Их используют для дробления агломерата, кокса, марганцевых руд.

Ударные дробилки молоткового типа разрушают полезное ископаемое ударами молотков, находящихся на валу вращающегося со скоростью 800-1000 мин⁻¹ барабана. Молотки закреплены шарнирно и при ударе по куску отклоняются. Молотковые дробилки применяют для крупного дробления хрупких и пластичных материалов (известняк, мергель, гипсовый камень, сухая глина, уголь, агломерат и др.).

В ряде случаев практикуют жесткое закрепление молотков, что обеспечивает вложение кинетической энергии всего ротора в дробление материала. Дробилки такого типа называют *роторными*.

Максимальные технические характеристики ударных дробилок: диаметр ротора до 1200-1450 мм, его окружная скорость до 55-70 м/с, крупность загружаемых кусков до 800-1000 мм, производительность до 400-500 т/ч.

Наряду с дробилками ударного действия известны *ударно-центробежные аппараты* для среднего и мелкого дробления. Принцип их действия: в центр вращающегося ротора подается исходный материал, который центробежной силой направляется в разгонные каналы. На выходе из них он с высокой скоростью ударяется об отражательную стенку. Это позволяет достигать высокой степени измельчения всех кусков с получением продукта с более ровным гранулометрическим составом (Левданский...).

Дезинтеграторы состоят из двух роторов типа беличьего колеса большего (до 1500 мм) и меньшего диаметров. Роторы вставлены друг в друга и соосно вращаются в противоположных направлениях со скоростью до 3000 мин⁻¹. Эти аппараты используют для среднего и мелкого дробления хрупких и сравнительно мягких материалов. Ободы дезинтегратора стягивают горизонтально расположенные элементы (пальцы) из прутков круглого сечения или клиновидных. Последние разработаны эстонской фирмой «Дезинтегратор», основанной А.Хинтом, и испытаны на различных типах полезных ископаемых (известняк, железные руды и др.) при производительности до 25 т/ч. Установлено, что наряду с удовлетворительными результатами дробления хрупких и сравнительно мягких материалов дезинтегратор Хинта нетехнологичен даже при работе в режиме механической активации, когда речь идет о железорудных и им подобных материалах (быстрый износ пальцев, в том числе при наличии износостойких наплавов, возможность использования лишь для воздушно-сухих материалов, высокий расход электроэнергии).

Помимо дробления с помощью механических средств, нашли применение специальные способы, основанные на различных физических явлениях, в частности разрушение материалов с помощью электрогидравлического эффекта, сжатой средой, декрипацией и др.

Электрогидравлический эффект основан на использовании высоковольтного разряда в жидкости. Значительная тепловая мощность, выделяемая при разряде, приводит к нагреву вещества до десятков тысяч градусов, его испарению и ионизации. Продукты разряда ведут себя подобно газообразным продуктам взрыва. Это приводит к появлению сверхвысоких гидравлических ударных волн, кавитации, ультразвукового излучения, резонансных эффектов, разрушающих материал. В качестве источника электрического разряда служат генераторы импульсов тока с емкостными накопителями энергии.

В настоящее время электрогидравлический эффект применяют в металлообработке (формование трубчатых и полых изделий, деталей из малопластичных материалов), горном деле (бурение, дробление и измельчение), сельском хозяйстве, пищевой промышленности, в процессах химической технологии, в алмазодобывающей и других отраслях промышленности.

Разрушение сжатой средой (взрывом) состоит в создании избыточного давления в кусках дробимого материала, последующей их выдержке под ним и его резком сбросе.

При высоком давлении газообразная среда (пар, воздух) проникает в поры и трещины куска, уже на этой стадии разупрочняя материал за счет адсорбционных процессов в порах, трещинах, плоскостях срастания минералов и образования микротрещин в более слабых участках. При последующем резком сбросе давления газ, расширяясь, разрушает материал.

В используемых для дробления сжатой средой установках Снайдера исходный материал загружают в камеру, связанную трубопроводом, имеющим клапан, со второй камерой, которую вакуумируют. В первой камере поднимают давление, затем сбрасывают его и одновременно открывают быстродействующий клапан. Разрушаемый материал вследствие разницы давлений в первой и второй камерах разгоняется по трубопроводу и на выходе из него в вакуум-камеру ударяется в отбойную плиту, увеличивая степень дробления, достигающую за один цикл 1,5-3,0.

Взрывной способ используют для разрушения таких материалов, как уголь, асбест, руда, изумрудовмещающие породы, дерево. Производительность установки может быть увеличена до 90 т/ч при крупности исходного питания до 50 мм за счет организации циклической работы нескольких (2-8) камер высокого давления.

Декриптация — избирательное раскрытие, основанное на способности отдельных минералов разрушаться по плоскостям спайности при нагревании и последующем быстром охлаждении или только при нагревании. Декриптация обусловлена наличием кристаллизационной воды, газово-жидких включений, низкой теплопроводностью отдельных минералов, ярко выраженной спайностью. При нагревании эти свойст-

ва приводят к значительным внутренним напряжениям в минералах, разрушающим последние. Резкое охлаждение полезных ископаемых, например в воде, усиливает их разрушение.

К декриптирующим минералам относятся барит, кальцит, каменная соль, флюорит, некоторые виды слюд и другие с температурой разрушения 400-1100°С. Способ декриптации получил широкое распространение при переработке сподуменовых (литиевых) руд (температура 1100-1200°С).

5.2.1.2. Измельчение

Для измельчения применяют мельницы (барабанные, вибрационные, струйные) и бегуны. Более распространены барабанные конструкции.

В *барабанных мельницах* измельчение происходит при горизонтальном вращении барабана, внутрь которого загружают материал и мелющие тела — обычно стальные шары, короткие цилиндры (цельпесы) или стержни. Внутреннюю поверхность барабана футеруют стальными или чугуновыми износостойчивыми плитами.

При вращении барабана мелющие тела поднимаются на некоторую высоту и падают, разбивая куски материалов. Для хорошей работы мельницы необходимо правильно выбрать частоту вращения. При слишком большой (*критической*) скорости вращения дробящие тела центробежной силой прижимаются к стенкам барабана и вращаются вместе с ним, не измельчая полезные ископаемые. При недостаточном числе оборотов мелющие тела перекатываются в нижней части барабана при незначительном эффекте измельчения. Оптимальная скорость составляет 75-80% критической.

Известны классификации барабанных мельниц по нескольким признакам.

В зависимости от *вида измельчающей нагрузки*, их подразделяют на *стержневые, шаровые, галечные и самоизмельчения*. Стержневые мельницы используют на стадии грубого, а шаровые — тонкого измельчения. В галечных мельницах дробящим телом является кремневая галька. Она применяется тогда, когда недопустимо даже небольшое загрязнение измельчаемого материала железом от истираемых шаров или стержней. В мельницах самоизмельчения специальные мелющие загрузки отсутствуют, а материал разрушается при падении и перекатывании его кусков. Крупность материала, образующегося при самоизмельчении, весьма неоднородна, и мельница должна работать в замкнутом цикле. При этом руда крупностью 300-900 мм в одну стадию может быть измельчена до 70-80% кл-74 мкм.

По форме барабана мельницы делятся на конические и цилиндрические. Цилиндрические шаровые мельницы длиной, в 3-6 раз превышающей диаметр, называют *трубными*. Последние могут быть одно-, двух и многокамерными. Увеличение числа камер повышает равномерность и степень измельчения материала. Первая, со стороны загрузки, камера заполняется наиболее крупными шарами, следующие — все более мелкими.

В зависимости от *среды*, в которой проводят измельчение, различают барабанные мельницы *сухого* и *мокрого помола*. Мокрый помол проводят в жидкой среде (обычно водной). Это предупреждает агрегацию тонких частиц, пыление материала и обеспечивает более равномерный гранулометрический состав готового продукта. Смесь твердых частиц с водой называют *пульпой*, густоту которой характеризуют отношением масс жидкого и твердого (ж:т), обычно равным 0,40-0,75, или массовым процентом твердого. Воду в мельницу подают через полую цапфу на одном из торцов барабана, а на противоположном конце через цапфу сливают пульпу. При сухом измельчении материал из мельницы разгружают по ее периферии через решетку. Желаемая степень измельчения в обоих случаях достигается регулированием производительности мельницы и массой мелющей загрузки.

По *схеме измельчения материала* мельницы разделяют на работающие в *открытом* и *замкнутом* циклах. В последнем случае производится классификация измельчаемого материала по крупности, и недоизмельченная его часть возвращается в мельницу. Замкнутый цикл обеспечивает большую степень и равномерность помола материала, но снижает производительность оборудования.

Современные барабанные мельницы отличаются крупными габаритами и высокой единичной мощностью. Диаметр и длина барабанов стержневых мельниц достигают 4×11 м, шаровых трубных — 4,5×16 м, шаровые мельницы при сухом измельчении и воздушной классификации материала имеют диаметр до 8,5 м. Производительность стержневого агрегата в открытом цикле — до 9 тыс т/сут. Скорость вращения мельницы большого диаметра не превышает 12 мин⁻¹. Мелющая загрузка равна 40-50% объема аппарата и представлена обычно стержнями и шарами диаметром соответственно 75-100 и 30-120 мм.

К достоинствам барабанных конструкций относятся высокие степень и легкость регулирования помола, однородность готовой продукции, простота и надежность. Их недостатки — большие расходы энергии и габариты, металлоемкость, значительный уровень шума во время работы. Используемые уже более 100 лет, они отличаются низким КПД (около 1,0%) и при мощности привода, достигающей

15 тыс. кВт, потребляют до 10% мирового производства электроэнергии (Левданский...).

Вибрационные и струйные мельницы предназначены для сверхтонкого помола материалов (до нескольких микрон и менее).

Принцип действия *вибромельницы* заключается в том, что материал и мелющие тела загружают в барабан, которому сообщают колебательные движения с ускорением, значительно превосходящим ускорение силы тяжести. Оно передается мелющим телам, что значительно интенсифицирует разрушение материала. Частота колебаний составляет $25-50 \text{ мин}^{-1}$, их амплитуда равна 2-4 мм.

Принцип действия *струйных мельниц* состоит в самоизмельчении частиц материала, движущегося с большой скоростью (до нескольких сотен метров в секунду) в воздушном потоке по пересекающимся или встречным направлениям. Их используют в тех случаях, когда недопустимо загрязнение конечного продукта металлическими примесями.

Наиболее распространены *противоточные струйные* мельницы. В них сжатый воздух (или перегретый пар) поступает по трубопроводу в эжектор, захватывает материал, разгоняет его в трубе и с большой скоростью вдувает в камеру навстречу другому потоку. Измельченный материал передается в сепаратор, из которого мелкая фракция уносится в осадительные устройства и используется, а крупная возвращается на домол. Производительность струйной противоточной мельницы достигает 300 кг/ч.

Измельчение материалов в *бегунах* является одним из наиболее давних способов. Оно реализуется за счет раздавливающих и истирающих нагрузок, возникающих при качении тяжелых жерновов по твердой кольцеобразной плите.

Бегуны используют для измельчения, с одновременным растиранием и перемешиванием, вязких и мягких пластичных масс (сухой и увлажненной глины, шамота, распушки асбеста, приготовления формовочных смесей и т.п.) и для грубого помола (не тоньше 0,1 мм) других материалов. Они могут работать в сухом и мокром вариантах измельчения, непрерывно и периодически, но, как правило, в открытом цикле. Самые мощные бегуны мокрого измельчения имеют катки диаметром и шириной 1800×800 мм, чаши диаметром до 3,6 м в виде кольцевого желоба, скорость вращения $10-15 \text{ мин}^{-1}$, производительность до 43 т/ч.

Следует отметить, что, как и при дроблении, при измельчении, помимо механических средств, используют специальные способы, основанные на различных физических явлениях, в частности на электрогидравлическом эффекте, разрушении взрывом, декриптации и др.

5.2.2. Грохочение и классификация

При дроблении полезных ископаемых степень измельчения материалов различна. Она зависит от твердости, хрупкости и первоначальной формы куска. После каждой стадии дробления часть материала может оказаться мельче заданного размера и будет лишней нагрузкой для очередной дробильной машины. Поэтому перед дроблением и между остальными его стадиями материал сортируют по размерам на классы, применяя для этого просеивающие аппараты. Разделение крупных и средних по размерам кусков производится на грохотах, мелкого — на грохотах и в классификаторах, тонкого — преимущественно в классификаторах.

Материал, не прошедший через отверстия грохота, называют *верхним классом (надрешетным продуктом)* и обозначают знаком «плюс». Соответственно материал, прошедший через отверстия грохота, называют *нижним классом (подрешетным продуктом, просевом)* и обозначают знаком «минус». Грохочение обычно применяют для разделения продуктов крупностью 1 мм и более, хотя есть случаи его использования для выделения более тонких классов (до 0,06 мм).

Различают *предварительное* (перед дроблением), *контрольное* (на промежуточных стадиях) и *окончательное* (сортировку) грохочение. Цикл с контрольным грохочением и возвратом отсева в дробилку считают *замкнутым*, а без контрольного грохочения — *открытым*. Продукт, возвращаемый в дробилку, называют *циркуляционной нагрузкой*, величина которой может достигать 50-100% от основного питания дробилки. Замкнутый цикл более сложен и дорог, но обеспечивает равномерный по крупности продукт. В открытом цикле около 20-30% кусков крупнее заданного размера щели.

Работа грохота характеризуется *коэффициентом эффективности*, представляющим отношение массы отделенного нижнего класса к его массе в исходном материале, поступившем на грохот.

Просеивающие поверхности имеют различные конструкции. Для грохочения крупных кусков размерами 200-500 мм обычно используют набор колосников — массивных параллельно установленных стержней (рельсов, труб). Для среднего грохочения (50-200 мм) чаще применяют штампованные решета (металлические листы с отверстиями). Для мелкого грохочения (1-50 мм) и тонкого просеивания (0,04-1 мм), как правило, используют плетеные и струнные сита из проволоки или нитей.

Площадь живого сечения грохота, т.е. отношение площади отверстий к площади всего сита, составляет для штампованных сит 25-50%, плетеных — до 75%.

Конструкции грохотов чрезвычайно многообразны.

Колосниковые грохота наиболее просты и дешевы. Они состоят из наклоненных под углом параллельных колосников, расстояние между которыми (*прозор*) обычно не меньше 25 мм. Этот тип грохотов может быть подвижным и неподвижным.

В *неподвижном исполнении* угол установки грохотов ($45-50^\circ$) превышает угол естественного откоса материала, поэтому последний свободно скользит вдоль колосников под действием собственного веса, и мелкая часть его проваливается между колосниками. Коэффициент полезного действия неподвижных грохотов около 60%.

Подвижные колосниковые грохота имеют приводы, сообщаемые колосниковым решеткам колебательные движения, обеспечивающие продвижение материала и при небольшом уклоне, а также более интенсивное (на 90-95%) отделение нижнего класса. Их часто используют в качестве питания для равномерной загрузки дробилок материала при производительности до 300 т/ч. Колосниковые грохота применяют обычно до и после крупного дробления.

Виброгрохот представляет собой металлическую сетку, натянутую на раму, установленную под углом меньше угла естественного откоса. Колебания ему придают различного типа механизмы. Частота колебаний составляет $15-50 \text{ сек}^{-1}$ при амплитуде от 25 до 0,5 мм, интенсивность его работы значительно выше, чем интенсивность работы колосников (ускорение до 9g). Виброгрохота устанавливают после стадий среднего и мелкого дробления.

Барабанный грохот — это сортировочная сетка в виде барабана, вращающаяся вокруг оси и составляющая небольшой угол с горизонталью. Для одновременного выделения нескольких классов крупности концентрически устанавливают несколько сеток с ячейками разного размера. Барабаны могут иметь форму цилиндра, конуса, призмы, усеченных конуса или пирамиды.

Барабанные грохота уравниваются, вращаются медленно, в меньшей степени передают вибрацию на опоры, поэтому их можно устанавливать на межэтажных перекрытиях и на бункерах. Вместе с тем они громоздки, так как в каждый момент времени используется не более 20% общей площади просеивающей поверхности. Производительность барабанного грохота достигает 100 т/ч.

Валковые грохота представляют собой набор параллельно расположенных друг за другом валков, имеющих эксцентрические диски или винтовые выступы и вращающихся в одном направлении. При вращении материал переносится с одного валка на другой и просеивается.

При длине и диаметре валков 2500×1500 мм, границе разделения ± 250 мм, коэффициенте эффективности 85-90% производительность валкового грохота может достигать 2000 т/ч.

Грохочение мало пригодно для тонких (измельченных) материалов, так как они агрегируют (комкуются), снижая коэффициент эффективности грохота, легко распыливаются. Эти материалы разделяют по крупности в воздушной (воздушная сепарация) или в водной (гидравлическая классификация) средах с использованием соответствующих аппаратов.

Сепараторы с вертикальным и горизонтальным перемещением газов относят к числу гравитационных, в центробежных сепараторах реализуется спиральное движение воздушного потока.

Сепаратор с вертикальным воздушным потоком состоит из камеры, в которую снизу по трубе подается пылевоздушная смесь со скоростью, превышающей скорость *витания* (оседания) наиболее мелких частиц. Поскольку площадь поперечного сечения камеры в несколько раз больше, чем сечение трубы, то скорость восходящего потока во столько же раз снижается и становится недостаточной для удержания крупных частиц. Они осаждаются и разгружаются через низ камеры. Мелкие частицы продолжают движение с воздушным потоком и выносятся через верх камеры в осадительное устройство.

Сепаратор с горизонтальным воздушным потоком имеет несколько рядом расположенных камер, над которыми движется пылевоздушная смесь, поступающая из трубопровода. Крупные частицы попадают в ближний бункер, мелкие — в последующие, а наиболее дисперсные выносятся из камеры и осаждаются в специальных устройствах.

В *центробежном дисковом сепараторе* материал из бункера по трубе поступает на быстровращающийся диск и под действием центробежных сил веером разбрасывается с него. При этом более крупные частицы попадают в удаленные от оси вращения концентрические желоба, а мелкие — в ближайšie и отдельно из них удаляются.

Современные конструкции таких сепараторов имеют диаметр до 4 м и производительность до 10 т/ч. Их применение экономически целесообразно для частиц менее 100 мкм. Поэтому их широко используют в замкнутом цикле с напольными агрегатами, особенно в сочетании с подсушкой сепарируемого продукта, что достаточно распространено, например в технологии вяжущих веществ и строительных материалов. Коэффициент эффективности работы сепараторов составляет 65-80%.

Гидравлическая классификация получила весьма широкое распространение в обогащении руд черных и цветных металлов, в химической промышленности. Как и воздушные сепараторы, гидравлические классификаторы по характеру действующих сил можно разделить на гравитационные и центробежные.

Принцип работы *гидравлических классификаторов гравитационного действия* основан на том, что пульпа поступает в емкости той или иной формы (корыто, чан), в которых крупные частицы (*пески*) оседают, а тонкие (*шламы*) уходят через борт емкости (*слив*). Разделение на слив и пески можно производить как в горизонтальном, так и в вертикальном потоках.

Наиболее распространены речные, спиральные и конусные классификаторы.

Речной классификатор имеет наклоненное под углом 10-15° прямоугольное стальное корыто с плоским днищем. Пульпа подается по желобу с одного конца корыта и сливается с противоположного через порог, высоту которого можно изменять. Пески, осевшие на дно корыта, постепенно перемещаются гребком к приподнятому его концу, частично обезвоживаются и выгружаются. Ширина и длина классификаторов достигают 3 × 8,5 м, крупность слива может составлять 0,59-0,074 мм при соответствующем проценте твердого в нем, равном 33-10, и скорости гребков 1 м/мин. Обычная эффективность классификации 85-95%.

Спиральный классификатор отличается от речного полукруглым сечением корыта. Для удаления песков служит шнек (*спираль*). Спиральный классификатор проще и более надежен в работе, чем речной. При диаметре спирали 300-1000 мм суточная производительность однонального классификатора составляет 6-190 т по сливу и 25-465 т по пескам, а двухнального — соответственно 1100 и 18500 т.

Конусный классификатор представляет собой конус, обращенный вершиной вниз. Пески собираются в вершине конуса и выгружаются через затвор. Питание подается на зеркало пульпы по оси конуса, слив уходит в кольцевой желоб. Диаметр основания конуса составляет 1,0-2,5 м. Основные преимущества конусных классификаторов — простота и отсутствие энергопотребления, недостатки — налипание материалов на стенках, грубое разделение материалов по крупности, потребность в значительной высоте.

В ряде случаев на смену классификаторам гравитационного действия приходят *центробежные классификаторы (гидроциклоны и центрифуги)*, значительно более производительные и компактные, по устройству аналогичные аппаратам пылеулавливания, очистки сточных вод и в данном курсе не рассматриваемые.

Гидроциклоны используют для классификации частиц размером 10-500 мкм. При диаметре корпуса 1 м и конусности 20° они обеспечивают производительность по пульпе до 600 т/ч.

Центрифуги изготавливают с большим диаметром конического барабана и его длиной соответственно 1000 и 1500 мм при производительности по пульпе 150 м³/ч, по твердому — 55 т/ч.

Следует отметить, что оборудование, применяемое на обогатительных фабриках для дробления, измельчения, классификации, носит межотраслевой характер и широко используется для выполнения аналогичных операций во многих других отраслях народного хозяйства (добыча полезных ископаемых, черная и цветная металлургия, производство цемента, строительных материалов, химическая промышленность и т.д.).

5.3. Методы обогащения

Все методы обогащения можно разделить на химические, в частности термические, механические (точнее — физические) и комбинированные.

Химические методы имеют ограниченное применение и в основном используются в сочетании с традиционными физическими способами в *комбинированных* технологиях. В последних извлекаемые компоненты переводят в форму, удобную для дальнейшего использования или обогащения (раствор, расплав, газовая фаза, пульпа) *физическими* методами — ведущими в обогащении. В них ценные компоненты и пустую породу разделяют в твердом состоянии за счет различий в физических свойствах: плотности, магнитных, электрических, смачиваемости, цвете и др. Наибольшее распространение получили гравитационные, магнитные, электрические и флотационные способы.

5.3.1. Гравитационное обогащение

Гравитационные методы построены на различиях в скоростях падения или передвижения по наклонной плоскости минеральных зерен неодинаковой плотности в какой-либо жидкой или газообразной среде. Последний случай менее распространен и нами не рассматривается, поскольку в этом варианте процессы близки по своей сущности к воздушной сепарации. Эффективность гравитационного обогащения (обогащения по плотности) возрастает при увеличении разницы в ее значениях для минералов и жидкости.

Из многочисленной совокупности данных методов наибольшее распространение получили отсадка, обогащение на концентрационных столах и в тяжелых средах. Отсадка осуществляется в вертикальной, а концентрация на столах — в горизонтальной струе воды. В основе обогащения в тяжелых средах лежит процесс седиментации.

На *отсадку* поступает предварительно классифицированный по размерам материал, что повышает ее эффективность. Диапазон крупности зерен, пригодных для этого случая, достаточно широк и, например, для углей составляет 100-0,5 мм, для руд черных и цветных ме-

таллов — 50-0,25 мм. При меньшей крупности материала отсадка недостаточно эффективна. Для реализации данного способа применяют отсадочные машины, в которых используют вертикальное движение водяной струи с переменным его направлением. Последнее достигается либо изменением направления перемещения самой воды по отношению к неподвижному решету, на котором осуществляется отсадка, либо движением решета вверх-вниз (рис. 5.2).

В машине первого типа рабочее пространство разделено перегородкой на два отделения: поршневое и отсадочное. При движении поршня вниз вода через сито движется вверх и увлекает за собой частицы минералов. При этом более легкие из них поднимаются выше, при обратном движении воды не оседают на сетку и перемещаются в верхние слои. Как следствие повторяющихся движений поршня, материал на решетке расслаивается по плотности с преобладанием более легких частиц в верхних слоях. Самые легкие из них (обычно — хвосты) удаляются с током воды через сливной порог. Время от времени продукты отсадки послонно снимаются с сита через окно в стенке решетного отделения или через отверстия решета, на которое укладывается искусственная постель из более крупного, чем эти отверстия, материала.

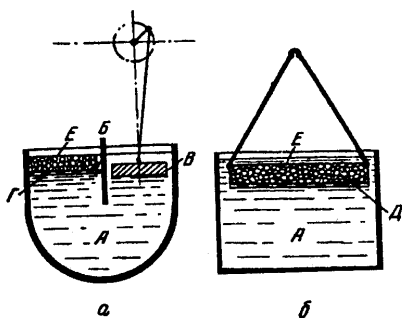


Рис. 5.2. Схемы отсадочных машин с неподвижным а и с подвижным решетом б:

А — отсадочное корыто; Б — перегородка между решетным и поршневым отделениями; В — поршень; Г — неподвижное решето; Д — подвижное решето; Е — обрабатываемый материал

Производительность отсадочных машин, в зависимости от размера частиц и их обогатимости, составляет $5-15 \text{ т/м}^2 \times \text{ч}$ площади решета. Частота пульсации не превышает 600 мин^{-1} .

На концентрационных столах обычно обогащают материал крупностью -3 мм с большой плотностью извлекаемого минерала (оловянные, вольфрамовые, золото- и платиносодержащие руды).

Рабочую поверхность концентрационного стола (деку) покрывают линолеумом, холстом, резиной или цементом. Дека имеет продольные нарифления из деревянных планок и устанавливается с поперечным наклоном до 9° к горизонту.

Пульпа обогащаемого полезного ископаемого через боковой загрузочный ящик плоской струей

непрерывно вытекает на деку стола, которому сообщается возвратно-поступательно движение в продольном направлении в виде односторонних резких толчков с амплитудой 12-30 мм и частотой 220-280 мин⁻¹. Таким образом, каждая частица сносится потоком воды в направлении, перпендикулярном оси деки, а также под влиянием толчков продвигается вдоль стола. Чем больше плотность частицы, тем дальше она при каждом толчке перемещается вдоль стола. В результате обогащения материал располагается на столе веером, причем минералы с разной плотностью сходят со стола в различных его участках (наиболее тяжелые — в дальних от загрузочного ящика).

Производительность столов зависит от крупности материала и при размере -2 мм достигает 100 т/сутки. При отсадке и при обогащении на концентрационных столах в качестве жидкой среды, в которой происходит разделение минералов, используют воду (плотность 1 г/см³). Результаты обогащения удовлетворительны при различиях в плотности воды и минералов не менее 1 г/см³.

При обогащении в *тяжелых средах* последние имеют гораздо большую, чем вода, плотность. Ее подбирают так, чтобы она была выше, чем у легкого минерала, но ниже, чем у тяжелого. В такой среде зерна легкого минерала поднимаются на поверхность, а тяжелые частицы оседают на дно. В качестве тяжелой среды в начальный период развития этого метода применяли водные растворы некоторых химикалий, например хлористого кальция с плотностью до 1,4 г/см³, для обогащения углей. Это позволило снизить содержание золы в них до 1% и менее.

Однако тяжелые жидкости дороги, диапазон их плотности невелик, поэтому они могут быть использованы для обогащения ограниченного числа материалов (углей, доводки алмазных концентратов и т.п.). Более широкое применение получили *тяжелые суспензии* — системы, состоящие из смеси тонкоизмельченных тяжелых минералов или сплавов с водой. В качестве дисперсной фазы (*суспензоида*), служащего утяжелителем, обычно применяют галенит PbS (плотность 7,5), магнетит Fe₃O₄ (4,2), барит BaSO₄ (4), ферросилиций (6,5-6,8) с содержанием кремнезема 15-18% и др. Степень измельчения суспензоида должна быть как можно более высокой и в этом плане ограничивается лишь экономическими факторами, составляя, например, для ферросилиция более 60% кл -40 мкм. Объемное содержание твердого в суспензии достигает 25%, что позволяет довести ее плотность до 3,0-3,5 г/см³.

Основные достоинства метода — пригодность для разделения минералов с весьма малой (до 0,1 г/см³) разницей в плотностях и необязательность классификации материала перед обработкой. Кроме того, обогащение в тяжелых средах обеспечивает более высокие технологические показатели по сравнению с отсадкой, просто в аппаратурном

оформлении и эксплуатации. Недостатки метода — необходимость регенерации утяжелителя, часть которого захватывается продуктами обогащения, возможность применения только для относительно крупновкрапленных руд с границами по размерам частиц: верхним — 40-50 мм, нижним — 2,5 мм.

Для обогащения в тяжелых суспензиях используют различные типы конусных, речных и спиральных классификаторов с расходом суспензоида 150-800 г/т обогащенного материала. Производительность аппаратов при обогащении железных руд — $40 \text{ т/ч} \times \text{м}^2$ зеркала сепаратора.

5.3.2. Магнитное обогащение

Магнитное обогащение основано на различном поведении минералов в постоянных магнитных или электромагнитных полях. Сила притяжения разных минералов к магнитам неодинакова. Наиболее магнитно чистое железо. Если силу его притяжения принять за 100, то для других сильномагнитных минералов она составит от 40 (магнетит) до 6,7 (ильменит, пирротин), для среднемагнитных — 0,40-1,82 (гематит, лимонит, сидерит и др.), а для слабомагнитных не превысит 0,37 (кварц, пирит, доломит и т.п.). Поэтому в настоящее время магнитная сепарация является одним из основных методов обогащения руд черных металлов, особенно магнетитовых. Она применяется также для сортировки металлического лома, извлечения железной фракции из бытовых и промышленных отходов.

Аппараты для магнитного обогащения называют *магнитными сепараторами*. Их конструкции, предназначенные для крупнокусковых (120-150 мм) материалов, работают в воздушной среде, и обогащение в них называют *сухой магнитной сепарацией*. Сепараторы для мелких материалов (крупность менее 6-8 мм) используют для обогащения как в воздушной, так и в водной (*мокрая магнитная сепарация*) средах. Мокрая магнитная сепарация для мелких материалов дает лучшие результаты и имеет преимущественное применение, так как в этом случае исключается слипание фракций магнитных и немагнитных частиц между собой и подавляется пылевыведение.

Магнитное обогащение проводят в различных типах сепараторов. Для сильномагнитных железных руд применяют преимущественно *барабанные сепараторы* сухого и мокрого вариантов обогащения. В первом случае аппарат состоит из латунного вращающегося барабана, внутри которого помещают неподвижные электромагниты. При прохождении руды через магнитное поле сепаратора частицы с более высокими магнитными свойствами перемещаются по траекториям, отличным

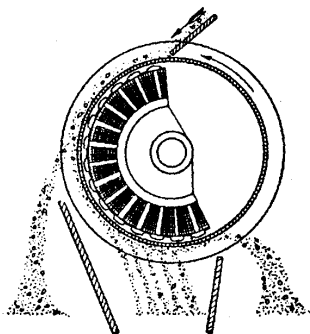


Рис. 5.3. Барабанный магнитный сепаратор

В конце 20 в. практическое значение приобрели разработки принципиально нового поколения сепараторов, основанных на явлении низко- и высокотемпературной сверхпроводимости (разд. 1.4.4.2). В этом случае возможно создание значительно более сильных магнитных полей в сравнении с традиционными постоянными магнитами.

С 1986 г. с применением низкотемпературной сверхпроводимости на каолиновых предприятиях США работает соленоидный сепаратор Powerflux периодического действия фирмы «Eriez Magnetic».

Другая конструкция отличается возвратно-поступательным движением кассеты с матрицей размером до 1 м. Она вводится в магнитное поле при подаче питания и, с одновременным отключением магнитного поля, выводится для смыва магнитного продукта (сепаратор RCS). Индукция магнитного поля достигает 5-8 Тл, что повышает производительность на единицу площади кассеты в 8-10 раз. Криогенный охладитель обеспечивает температуру 8-12 К. Сепаратор RCS производится фирмами Финляндии («Outokumpu Technology Ltd») и Великобритании («Carpco Division Slough»). Наиболее крупной машиной такого типа является криофильтр HCMS 5T/1000. Более 25 таких экземпляров к концу 1999 г. были поставлены в США, Великобританию, Германию, Чехию и Австралию.

Открытие соединений с температурой перехода в сверхпроводимость 92 К создало возможность конструирования устройств, использующих жидкий азот в качестве криогена. При этом капитальные и эксплуатационные расходы сокращаются в 10 раз.

Созданы также парамагнитные сепараторы, в которых сверхпроводниковая магнитная система может работать в непрерывном режиме,

от траекторий менее магнитных зерен, благодаря чему происходит разделение частиц (рис. 5.3). При мокром обогащении отделению пустой породы способствуют струи (ванна) воды, помогающие смыванию менее магнитной пустой породы с барабана (ленты).

Удельная производительность магнитных сепараторов на крупном материале с наибольшей магнитной проницаемостью может достигать 60 т/ч на 1 м ширины сепаратора.

а криомагнитная не требует включения-выключения. Известны и другие конструкции криомагнитных сепараторов.

Криогенная сепарация позволяет разделить парамагнитные минералы даже при малых размерах частиц и успешно удалять примеси тяжелых металлов субмикронных размеров при очистке сточных вод. Это имеет важное значение при решении ряда экологических проблем (Proceedings... Stadtmuller.. Watson.. Gillet...).

5.3.3. Электрическая сепарация

Электрическую сепарацию применяют для сыпучих материалов крупностью до 5 мм, переработка которых другими методами малоэффективна (компоненты близки по плотности, магнитным или иным физическими свойствам). В настоящее время ее используют для обогащения и доводки гравитационных концентратов руд черных и цветных металлов, в алмазной, стекольной, керамической промышленности, при обогащении углей, формовочных песков и в других случаях. Методами электрической сепарации обогащают только сухие материалы, поэтому данные способы особенно перспективны в маловодных районах.

Эти методы основаны на разнице в поведении заряженных частиц в электрическом поле или на заряженном электроде, обусловленной их различием в электропроводности. Как известно, все тела по электропроводности делятся на проводники тока, полупроводники и непроводники (диэлектрики). В случае движения по заряженному электроду в целом электронейтральные электропроводящие частицы отдают ему заряд противоположного знака и сохраняют одноименный с электродом заряд. Последнее приводит к отталкиванию частицы от электрода. Диэлектрик, напротив, взаимодействует с электродом частицами противоположного знака, прилипает к нему.

Обычно электрод имеет форму заземленного вращающегося барабана, лежащего в основе конструкции *электростатического барабанного сепаратора*. Схема разделения частиц в нем сходна с применяемой для магнитных сепараторов. При загрузке, например сверху, на вращающийся барабан частицы-проводники отталкиваются от него и попадают в ближний бункер. Минералы-диэлектрики прилипают к нему и вращаются вместе с ним до скребка на противоположной стороне барабана, где отделяются и поступают в дальний бункер. Полупроводниковые частицы скапливаются в среднем бункере.

Основной принцип действия электрических сепараторов дополняют приемами, усиливающими эффективность их работы. Один из них — снабжение частиц зарядом, противоположным знаку заряда в барабане,

еще до попадания на последний: электризация трением (*трибоэлектризация*) на конвейерах, в кипящем слое и др. Для улучшения разделения и увеличения траектории отклонения проводящих частиц барабан окружают электродом-сегментом с противоположным зарядом. Это приводит к ионизации воздуха и зарядке частиц за счет коронного разряда. Такая конструкция получила название *коронно-электростатического барабанного сепаратора*. Для увеличения производительности барабаны можно располагать один над другим (каскадно).

Помимо барабанов, электроды имеют форму пластин, камер, труб, лент, что в сочетании с коронирующим электродом дает соответствующие названия электрическим сепараторам: *пластинчатый коронный, камерный коронный, трубчатый коронный и ленточный коронный*.

Наибольшее распространение получили коронно-электростатические барабанные сепараторы с производительностью по исходному питанию до 20 т/ч, частотой вращения до 500 мин⁻¹ и напряжением на электродах 20-50 кВ.

5.3.4. Флотация

Флотация — широко распространенный метод обогащения полезных ископаемых, особенно в цветной металлургии и при обогащении углей. Она основана на различиях в смачиваемости тех или иных минералов, суть которой как явления рассмотрена в разделе 2.4.2.

Процесс флотации протекает по следующей схеме. Тонкоизмельченные полезные ископаемые в виде пульпы с небольшим количеством специальных реагентов насыщают воздухом. При этом поверхность смачиваемых частиц покрывается водой, а на поверхности несмачиваемых частиц закрепляется пузырек воздуха, вытесняющий с нее воду. Прилипшие к пузырькам частицы поднимаются (флотируются) на поверхность и образуют пенный продукт, а смачиваемые частицы остаются в пульпе и поступают на дальнейшую переработку или в отвал (хвосты).

Флотация материала пузырьками воздуха называется *пенной флотацией*. Однако флотацию можно осуществлять также капельками масла (*масляная флотация*) и пленками несмачивающих жидкостей (*пленочная флотация*). Наиболее распространена пенная флотация, рассматриваемая далее.

Разделение минералов флотацией не зависит от их плотности. Так, медный минерал халькопирит плотностью 4,2 г/см³ флотирует, а кварц плотностью 2,6 г/см³ оседает и переходит в хвосты.

Процесс флотации можно регулировать, воздействуя на поверхность частиц веществами, делающими ее более гидрофильной или гид-

рофобной, усиливающими устойчивость пены, меняющими другие свойства системы. В зависимости от выполняемых функций, эти вещества (*флотационные реагенты*) делят на собиратели, пенообразователи, депрессоры, активаторы и регуляторы.

Собиратели действуют на границе раздела минеральная частица — вода, повышая гидрофобность поверхности флотируемых минералов. Они делятся на *анионные* (ксантогенаты), *катионные* (высшие алифатические амины) и *аполярные* (масляные). Аполярные собиратели в настоящее время имеют ограниченное применение, но используются в качестве пенообразователей.

Пенообразователи действуют на границе раздела жидкость — воздух и относятся к ПАВ, уменьшающим поверхностное натяжение (разд. 2.9). Это облегчает образование более мелких воздушных пузырьков в пульпе, замедляет их слияние в более крупные, т.е. способствует появлению прочной и устойчивой пены. Наиболее распространены масляные пенообразователи (сосновое и пихтовое масло) и высшие алифатические спирты.

Собиратели и пенообразователи редко позволяют выделить какой-либо один минерал и обычно способствуют *коллективной флотации* группы минералов. Чтобы получить ценный минерал в виде отдельного продукта, дополнительно применяют другие реагенты в рамках *селективной флотации*.

Депрессоры (подавители) избирательно увеличивают смачиваемость поверхности определенного минерала и препятствуют воздействию собирателей на эту поверхность. В качестве подавителей наиболее распространены цианиды (цианистый калий и натрий, цианплав), известь.

Активаторы, например медный купорос и серная кислота, восстанавливают флотируемость депрессированных материалов.

Регуляторы применяют для создания среды с определенными физическими и химическими свойствами, прежде всего оптимальной рН, при которой возможно наилучшее действие флотационных реагентов. Обычно для регулирования щелочности или кислотности пульпы применяют известь, соду и серную кислоту.

Один и тот же реагент может принадлежать нескольким из указанных групп, выполняя, например, одновременно роль собирателей и пенообразователей (многие масла и органические растворимые соединения). Известь может быть и подавителем, в частности для пирита, и регулятором.

Флотацию осуществляют в аппаратах, называемых *флотационными машинами*. В зависимости от способа образования пузырьков и перемешивания пульпы, флотационные машины можно разделить на механические (наиболее распространенные), пневматические и комбинированные (пневмомеханические).

В механических флотационных машинах воздух засасывается импеллером через полую трубу, разбивается на мелкие пузырьки и равномерно распределяется по всему объему пульпы машины.

В пневматических флотомашинах воздух подается в пульпу под давлением через пористое днище ванны машины или через ряд узких трубок, опущенных в пульпу открытыми концами.

В пневмомеханических флотомашинах воздух подводят снизу под импеллер, который разбивает его на мелкие пузырьки и равномерно распределяет по ванне.

Наиболее распространенные в России механические машины «Механобр» имеют объем камеры до $6,3 \text{ м}^3$, производительность по потоку до $12 \text{ м}^3/\text{мин}$. Длина машины, состоящей из ряда камер, достигает 30-40 м.

Основное направление развития конструкций современных флотомаши́н за рубежом — переход от многорядных малогабаритных флотационных ванн к единичным цилиндрическим флотокамерам реакторного типа объемом $100\text{-}300 \text{ м}^3$, с механическими аэраторами. Более выраженную глубину имеют так называемые флотационные колонны с пневматическими аэраторами. Последние поколения колонных машин имеют объемы $10\text{-}80 \text{ м}^3$ при высоте 4-6 м (Castul K.).

Из практики флотации известно, что оптимальная плотность пульпы составляет 25-35% твердого, крупность измельченного материала 0,3-0,5 мм, расход собирателей и пенообразователей 10-200 г/т полезного ископаемого, активаторов 50-1000 г/т, депрессоров и регуляторов 10-10000 г/т.

В результате флотации получают концентраты, содержащие несколько извлекаемых минералов (*коллективный концентрат*) или по преимуществу только один (*селективный концентрат*). Соответствующие схемы получили название коллективной и селективной флотации.

5.3.5. Другие методы

Ряд методов обогащения, рассматриваемых ниже, имеет более ограниченные области применения.

Разборка является методом, при котором разделение минералов осуществляется по их внешнему виду (цвету, блеску и другим признакам). Она может быть ручной и механической.

Ручную разборку чаще всего применяют для материала крупностью 40-250 мм, однако при очень ценных минералах (алмазах, драгоценных камнях) используют и для более мелких фракций. Как правило, отбирают тот минерал, количество которого меньше. Минеральную массу после предварительного удаления мелочи подают на рудоразборные устройст-

ва, обычно ленточные конвейеры, движущиеся со скоростью 9-12 м/мин, с которых вручную отбирают куски, резко отличающиеся по внешнему виду от остальных. Ручная разборка позволяет обогатить значительную массу материала. Так, по некоторым данным, в Великобритании отбирали вручную до 10 млн т угля и до 1,6 млн т породы.

Установки *механизированной разборки* применяют для обогащения крупных классов урановых и других руд, угля, для доводки алмазосодержащих концентратов. Действие большинства этих установок основано на различии в отражательной, проникающей и излучательной способности рудных минералов и породы. Куски, проходя перед фотоэлементами, радиосчетчиками и другими приборами, вызывают соответствующий импульс, который преобразуется в изменение направления движения материала на конвейере.

Промывку полезных ископаемых используют тогда, когда они представлены рыхлой смесью или россыпью, в которых ценные компоненты и пустая порода резко отличаются по крупности или удельному весу. Разрыхление мягких и глинистых пород ведется водой и различными механическими устройствами с последующим удалением пород в виде шламов на стадиях грохочения или классификации. Выполняют промывку обычно в бутарах или корытных мойках.

Бутара представляет собой роликовый барабанный грохот, внутрь которого подают воду. Шламы проходят через отверстия бутары, а крупный материал удаляется через ее разгрузочный конец. Размер кусков в бутаре может достигать 200 мм.

Корытная мойка сходна со спиральным классификатором. В нее загружают материал не крупнее 50-75 мм. Вдоль продольной оси корыта располагаются 1-2 вала с металлическими лопастями, которые перемещают крупные фракции загруженного в нижнюю часть материала к разгрузочному (верхнему) концу и одновременно разрыхляют его. Вода для промывки подается в верхнюю часть корыта, избыток ее вместе со шламами и тонкими песками уходит в слив в нижнем его конце.

Известны также методы обогащения по *форме* (для слюд и асбестового сырья), по *твердости*, по *трению*, по *упругости*, обогащение *оттиркой* и др.

5.4. Обезвоживание продуктов обогащения

5.4.1. Теоретические представления

В большинстве случаев продукты обогащения содержат значительное количество воды и поэтому непригодны для транспортировки и металлургической обработки. Так, содержание влаги в наиболее тонких флотационных концентратах может достигать до 85-90%. Выделение воды из продуктов обогащения необходимо и для возвращения ее в процесс в качестве оборотной.

Удаление воды из продуктов обогащения называют *обезвоживанием*. Выбор его конкретного эффективного способа определяется крупностью и физико-химическими свойствами материала, от которых зависит количество тех или иных форм содержащейся в нем влаги. В свою очередь, эти формы обуславливают особенности и сложность удаления воды.

Различают свободную, гигроскопическую, адсорбированную, капиллярную и химически связанную влагу.

Свободная влага образует самостоятельную жидкую фазу, свойства которой определяются ее объемными характеристиками, а вклад в свойства поверхностного слоя и сил межфазного и химического взаимодействия с другими веществами незначителен.

Гигроскопическая влага - равновесная с атмосферной влажность материала, близка по величине к физической адсорбированной влаге.

Адсорбированная влага включает в себя как физически, так и химически адсорбированные ее формы (разд. 2.9.3). В технических измерениях к ней приближаются максимальная молекулярная влагоемкость (ММВ) и наименьшая капиллярная влагоемкость (НКВ).

Капиллярная влага по физическим свойствам относится к обычной свободной воде, но находится в капиллярах и удерживается в ней силами капиллярного давления (разд. 2.4.2.). Влажность, при которой все капилляры пористого (сыпучего) тела заполнены водой, называется максимальной капиллярной влагоемкостью (МКВ).

Химически связанная влага удерживается в материале силами химического взаимодействия с ним и делится на межслоевую и кристаллизационную. *Межслоевая влага* размещается между слоями кристаллической решетки твердого материала и связана с ним обычно силами межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия (разд. 2.5.3). *Кристаллизационная влага* входит непосредственно в кристаллическую решетку твердого вещества.

Формы связи воды с материалами определяют ее поведение в процессах обезвоживания. Свободная влага уходит из материала под действием силы тяжести. Отжиманием можно извлечь из него, наряду со свободной, капиллярную влагу до величин НКВ. Остальные формы влаги удаляются только при нагревании.

Последовательность выделения воды из материалов при повышении температуры выглядит следующим образом. До температуры порядка 105°C испаряются свободная и капиллярная влага, в интервале $120-140^{\circ}\text{C}$ — физически адсорбированная, химически адсорбированная вода удаляется при $140-200^{\circ}\text{C}$, межслоевая — обычно при $150-300^{\circ}\text{C}$, а кристаллизационная — при $300-600^{\circ}\text{C}$, иногда при более высоких температурах.

Соотношение между различными формами влаги определяется физико-химическими свойствами материала. В лиофильных материалах возрастает доля ее адсорбированных и химически связанных форм. Повышение дисперсности твердых частиц увеличивает долю и этих форм, и капиллярной составляющей. Так, в концентратах железных и марганцевых руд плотнокристаллического строения с относительно невысокой удельной поверхностью ($120-170\text{ м}^2/\text{кг}$ при крупности порядка 100% кл.- 74 мкм) МКВ составляет $18-20\%$, а НКВ равна $6,5-8,0\%$. Материалы с большей удельной поверхностью ($200\text{ м}^2/\text{кг}$ и выше), представленные, например, шламами металлургического производства, имеют МКВ до 60% и НКВ, равную $20-30\%$.

Существующие в настоящее время четыре основных способа обезвоживания (дренирование, или свободное стекание, сгущение, фильтрация, сушка) целесообразны лишь для удаления определенных форм влаги.

5.4.2. Технологические методы

Дренирование используют для относительно крупных (более $3-5\text{ мм}$) материалов. Его осуществляют на складах и в бункерах с дренирующим (имеющим отверстия) дном. Вода под влиянием силы тяжести стекает с крупных кусков полезных ископаемых и через дренирующие отверстия отводится за пределы складированного. Дренирование можно производить также на имеющих отверстия для дренажа транспортерах, в ковшах экскаваторов, на грохотах. Этот способ целесообразен для удаления свободной влаги.

Сгущение, как и дренирование, предназначено для удаления свободной влаги. Его проводят в резервуарах большой емкости, в которых частицы твердого вещества оседают под действием силы тяжести и удаляются. Сгущенный продукт содержит до $25-50\%$ воды. Седи-

ментацию ускоряют введением коагулянтов, в качестве которых используют электролиты (серную кислоту, известь, железный купорос и др.) или органические высокомолекулярные вещества природного (крахмал, полисахариды) и синтетического (полиакриламид и т.п.) происхождения.

Сгустители могут быть периодического (отстойники, конусы) и непрерывного (с центральным и периферийным приводом) действия. Более распространены последние.

Сгустители непрерывного действия представляют собой цилиндрические чаны из дерева или железобетона диаметром до 100 м. При диаметре до 15-18 м они имеют центральный привод, а при больших размерах — периферический.

Сгустители с центральным приводом (рис. 5.4) снабжены питательной воронкой, в которую непрерывно подают исходную пульпу, заполняющую чан до уровня желоба, проходящего по его краю. В желоб также непрерывно стекает осветленный верхний слив. Твердые частицы оседают на слегка наклоненном к центру коническом днище сгустителя. Их перемещают к разгрузочной воронке с патрубками и задвижками с помощью гребков, закрепленных на центральном вале с крестовиной и вращающихся с частотой 2-8 мин⁻¹.

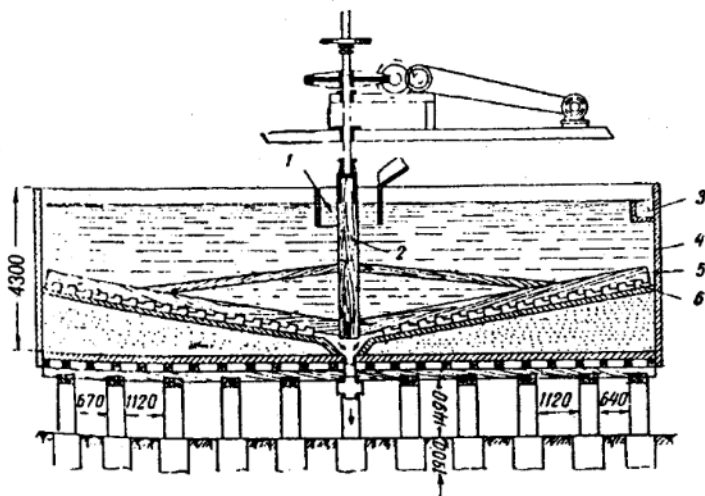


Рис. 5.4. Сгуститель с центральным приводом

- 1 — загрузочная воронка; 2 — вал; 3 — сливной желоб; 4 — корпус;
5 — крестовина; 6 — гребки

В *сгустителях с периферическим приводом* центральный вал заменяют неподвижной колонной, а крестовину фермой, которая перемещается вокруг колонны кареткой, катящейся по краю сгустителя.

Производительность аппарата при работе на флотационных концентратах составляет до 2,1 т твердого вещества на 1 м² площади сгустителя в сутки.

После сгущения дальнейшее обезвоживание материала осуществляют на *фильтрах*, ставя целью удаление из него всей свободной и, частично, капиллярной влаги.

Фильтрация — процесс отделения твердых частиц от воды пропусканием пульпы через пористую перегородку, например фильтровальную ткань, которая пропускает воду и задерживает на своей поверхности твердый материал. В качестве фильтрующей ткани применяют холст, парусину, полотно, капрон, нейлон, перлон и др. Для ускорения процесса фильтрацию проводят под разрежением (*вакуум-фильтры*) или под внешним давлением на пульпу (*фильтр-прессы*). Для этой же цели используют центрифугирование. Широко известны аппараты получили вакуум-фильтры. Сконструированные их образцы являются аппаратами периодического и непрерывного действия, из которых последние наиболее распространены.

Из конструкций *непрерывного действия* чаще всего используют *барabanные и дисковые вакуум-фильтры*. Они представляют собой барабан или ряд полых дисков, вращающихся на горизонтальном валу и частично погруженных в корыто с фильтруемым материалом. В корыте, для предотвращения осаждения твердого вещества в пульпе, на дне имеется качающаяся мешалка. Поверхность барабана или диска покрывается тканью, внутри создается разрежение (рис. 5.5). При вращении барабана или дисков вода благодаря разрежению проходит

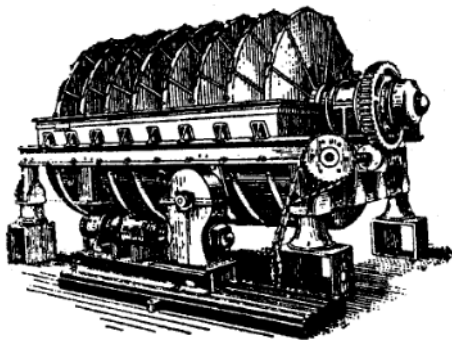


Рис. 5.5. Дисковый вакуум-фильтр

через поверхность фильтрующей ткани, погруженной в пульпу, а твердое на ткани осаждается. При дальнейшем вращении осадок выходит из пульпы, и оставшаяся часть воды отсасывается из него (зона обезвоживания или сушки осадка). Затем осадок (*кек*) ножом отделяется от поверхности ткани и отправляется на дальнейшую переработку. Обычно

в эту часть фильтра изнутри подводят сжатый воздух (производят *отдувку* фильтра), что облегчает отделение осадка и очищает поры ткани. Фильтрат откачивается на выброс или, при наличии значительного количества твердых частиц, возвращается в сгуститель. Величина вакуума — 300-650 мм.рт.ст. Влажность кека меньше МКВ и в ряде случаев приближается к НКВ, составляя для железорудных концентратов около 8,0%, а в более дисперсных флотоконcentратах руд цветных металлов повышаясь до 20%.

Фирма Outokumpu в 90-х годах 20 в. разработала дисковые установки с керамическими фильтрующими элементами. Их преимущества: в 1,5-2,0 большая удельная производительность; выше на 2-3% степень обезвоживания; срок службы фильтрующих элементов не менее 3 лет (тканевых около 20 сут); термостойкость фильтров позволяет обезвоживать суспензии с высокой температурой и обрабатывать их паром или горячим воздухом с максимальным удалением влаги. Кроме того, в несколько раз снижается расход электроэнергии, так как движущей силой фильтрации является не столько разрежение, сколько капиллярные явления в порах керамики. С 2001 г. фильтровальные установки фирмы Outokumpu используются Норильским горно-металлургическим комбинатом и создаются их отечественные аналоги (Красный).

Сушка — процесс удаления жидкости путем ее испарения. Она может обеспечить элиминацию воды до любой заданной влажности. Скорость сушки увеличивается с повышением температуры. Удаление паров с поверхности ограничивается диффузией и поэтому может быть значительно интенсифицировано перемешиванием материала, уменьшением его слоя, возрастанием скорости газового потока, обтекающего высушиваемые частицы.

Различают сушку *естественную*, проводимую при температурах окружающей среды, и сушку с *подогревом* (термическую, искусственную). Сушку с подогревом реализуют в аппаратах периодического (подовые) и непрерывного (баранных, кипящего слоя, взвешенного состояния) действия. Наиболее распространен последний вариант. Агрегаты для сушки в кипящем слое и во взвешенном состоянии используют, например, для тонких концентратов и углей. В них сушка протекает со значительно большими скоростями, обусловленными резким увеличением поверхности материала, непосредственно взаимодействующей с газовым потоком.

Обычно сушку производят продуктами сжигания топлива и нагретым воздухом. В баранных, туннельных и им подобных устройствах направление движения газов может совпадать с движением материалов (*прямоточная сушка*) и быть противоположным ему (*противоточная сушка*). Противоток позволяет эффективно удалять влагу дейст-

вию наиболее горячих и сухих газов. Прямоточное движение предпочтительнее в тех случаях, когда необходимо предотвратить термическое разложение компонентов высушиваемого материала.

Барабанная сушилка противоточного типа состоит из цилиндрического барабана диаметром до 3 м и длиной до 30 м, установленного с наклоном 1-2° и вращающегося на роликах с частотой 2-8 мин⁻¹ (рис. 5.6). Один его конец примыкает к топке, а с противоположной стороны соединяется с дымовой камерой. Высушиваемый материал при вращении барабана перемещается от загрузочного к его разгрузочному концу. Для увеличения поверхности соприкосновения материала и газов внутренняя поверхность барабана имеет радиальные или иные насадки, способствующие пересыпанию массы. Наружная поверхность барабана для уменьшения потерь тепла изолируется кожухом или покрывается теплоизоляцией. Параметры сушки: температура поступающих газов 500-900°С, скорость их на выходе из барабана 2 м/с при температуре 100-120°С, продолжительность сушки 20-40 мин, коэффициент использования тепла 80%.

Сушильное оборудование обогатительных фабрик является типовым и широко используется для выполнения аналогичных операций в других отраслях народного хозяйства (металлургии, химии, литейном производстве, промышленности строительных материалов и т.д.).

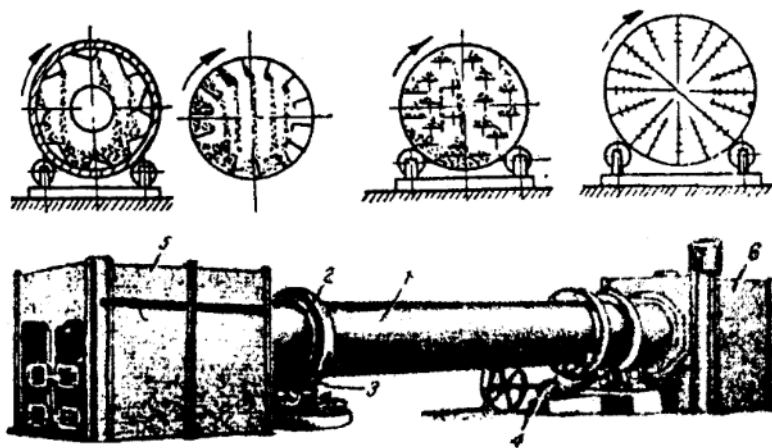


Рис. 5.6. Сушильная печь и формы внутренних насадок:
1 — труба; 2 — бандаж; 3 — ролики; 4 — привод; 5 — топка; 6 — загрузочная головка

5.5. Воздействие на окружающую среду

Обогащение полезных ископаемых относится к отрасли народного хозяйства с относительно небольшими выбросами в атмосферу, в основном пылей стадий дробления, измельчения и грохочения. В то же время оно по количеству образующихся на различных операциях твердых и пульповых отходов уступает только массе вскрышных пород горнодобывающей промышленности. Хранят отходы преимущественно в хвостохранилищах и накопителях твердых отходов. В первые поступают сливы мокрых стадий обогащения, во вторые — хвосты сухих способов обогащения.

В хвостохранилищах и накопителях обогатительных фабрик цветной и черной металлургии имеется более 12 млрд т отходов, степень использования которых составляет всего 3-20%, в том числе на закладку выработанного пространства. Ежегодно для складирования отходов отторгается более 60 тыс. га земель, включая пахотные. Их рекультивация и возвращение в хозяйственное пользование значительно отстают от темпов отчуждения. Хвостохранилища многих горнообогатительных комбинатов уже заполнены сверх проектных отметок. Это приводит к экологическим катастрофам, связанным с разрушением плотин хвостохранилищ как в нашей стране, так и за рубежом, что даже в единичных эпизодах не только обуславливает загрязнение окружающей среды отходами, объем которых достигает миллионов кубометров, но и может вызвать сотни человеческих жертв.

Общая сумма необходимых капитальных вложений в строительство новых хвостохранилищ железорудных предприятий в 1990 г. оценивалась в 3,0-3,5 млрд р. (в ценах 1984 г.). Введение платы за землю, отводимую под складирование отходов, еще более обостряет эту проблему.

В целом места складирования отходов обогатительных фабрик являются одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды.

Более развернутая информация о хранении отходов, их влиянии на окружающую среду и последствиях аварий на хвостовых хозяйствах обогатительных фабрик дана в кн. 2 (разд. 5.3.2.3. и 7.3.1).

Технологии переработки отходов обогащения рассмотрены в кн. 3 (гл. 2).

5.6. Окускование концентратов и мелочи полезных ископаемых

Как уже отмечалось (разд. 5.1), различают высокотемпературные (агломерация, обжиг окатышей) и низкотемпературные (безобжиговые) методы окускования. Несмотря на их использование в разных отраслях народного хозяйства, наиболее масштабны они в черной металлургии — при подготовке шихты к доменной плавке. Последняя диктует наиболее жесткие требования к окускованным материалам. Они, в частности, кроме определенных размеров, должны иметь достаточную прочность, чтобы не разрушаться на пути от фабрик окускования к печи, при загрузке в нее и в самом процессе до начала плавления шихты. Высота ее слоя может достигать нескольких десятков метров. Им необходима также хорошая восстановимость, они, по возможности, не должны содержать вредных примесей, особенно серы и фосфора.

Поскольку доменный процесс предъявляет наиболее жесткие требования к окускованному сырью, постольку процессы окускования в данном курсе рассматриваются, в основном, применительно к ним.

5.6.1. Высокотемпературные методы окускования

5.6.1.1. Агломерация

Агломерация как основной способ окускования шихт получила распространение после разработки в 1909-1911 гг. американскими инженерами Дуайтом и Ллойдом агломерационной конвейерной машины непрерывного действия, носящей их имя и не изменившейся принципиально до наших дней. Агломерация состоит в том, что мелкие зерна шихты нагреваются до температуры, при которой происходит их размягчение и частичное плавление. При этом зерна слипаются, последующее быстрое охлаждение приводит к их кристаллизации и образованию пористого, но довольно прочного кускового продукта, пригодного для металлургического передела.

Агломерационная шихта для доменной плавки включает: железорудный концентрат или мелкую железную руду; *возврат* — мелкий некондиционный агломерат от предыдущего спекания (20-40%); мелкий кокс (*коксик*) в количестве 4-6%, применяемый как твердое топливо; флюсы (обычно до 10% известняка); некоторые утилизируемые отходы, в частности колошниковую пыль доменных печей, прокатную окалину из первичных отстойников, красные шламы алюминиевых за-

водов. Максимальный размер рудных частиц и возврата не должен превышать 6-8 мм, а коксовой мелочи и известняка — 3,0 мм.

Практически единственным широко распространенным методом в настоящее время является *агломерация просасыванием*.

Компоненты агломерационной шихты перемешивают, увлажняют, иногда для улучшения газопроницаемости слоя окомковывают и загружают на колосниковую решетку слоем 200-400 мм. С помощью *экстауртера* (вентилятора, работающего на отсос) под колосниковой решеткой поддерживается разрежение до 20 кПа, благодаря которому через слой просасывается воздух. Одновременно в течение примерно одной минуты производится так называемое «зажигание агломерационной шихты», т.е. разогрев ее верхнего слоя до высоких температур (1200-1300°С), обеспечивающих воспламенение и устойчивое горение твердого топлива в шихте, или создание зоны горения. Засасываемый в слой воздух, проходя через раскаленную при зажигании зону готового агломерата, нагревается до высоких температур, а затем передает тепло шихте нижних зон. В результате шихта прогревается до температур воспламенения топлива. В каждый момент времени в верхних слоях зоны горения оно выгорает, а в нижних воспламеняется. Как следствие, относительно узкая (20-40 мм) зона максимальных температур (1300-1500°С), где происходит размягчение, плавление материала, формирование агломерата, со скоростью примерно 20 мм/мин непрерывно перемещается вниз по высоте слоя шихты, оставляя за собой «пирог» готового охлаждающегося агломерата.

Конвейерная агломерационная машина непрерывного действия (рис. 5.7) состоит из следующих частей: каркаса, направляющих движение спекательных тележек, привода машины, вакуум-камер, спекательных тележек — паллет. Медленно вращающееся зубчатое колесо (диаметр 4-6 м) в головной части машины захватывает внизу подкатившуюся паллету и поднимает ее на верхнюю ветвь направляющих, где она прижимается к предыдущей паллете и далее толкает как ее, так и все предыдущие. Каждая паллета проходит последовательно под загрузочным устройством и зажигательным горном. При дальнейшем движении над вакуум-камерами через расположенный на паллетах слой непрерывно просасывается воздух и зона горения опускается вниз. Скорость движения паллеты выбирается такой, чтобы при подходе к разгрузочному концу ленты зона формирования агломерата достигла колосников. Для предохранения от прогорания и проваливания шихты на последние укладывается *постель* из крупного возврата размером 6-15 мм. При переходе на круговой участок направляющих паллета наклоняется, слой готового агломерата выпадает из нее, а пустая паллета переходит на нижнюю ветвь направляющих и, благодаря неболь-

шому наклону их, под действием силы тяжести подкатывает к зубчатому колесу в головной части машины, после чего цикл повторяется. Горячий (700-800°C) агломерат, выпавший из паллеты, дробится в одновалковой зубчатой дробилке, проходит грохочение, выделенную мелочь (возврат кл.6-0 мм) накапливают в бункере и подают на агломерацию. Годный агломерат охлаждают продувкой или прососом воздуха на чашевых, кольцевых, линейных охладителях. Удельный расход воздуха для охлаждения одной тонны агломерата от 800 до 100°C составляет 2000-6000 м³, время охлаждения 20 мин – 1,5 ч.

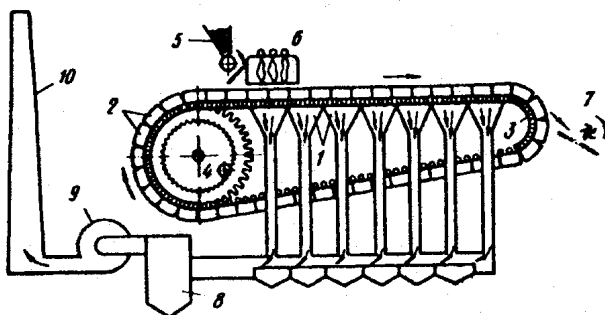


Рис. 5.7. Схема конвейерной агломерационной машины:

- 1 — вакуум-камеры; 2 — паллеты; 3 — направляющие движения паллет; 4 — привод; 5 — загрузочное устройство; 6 — зажигательный горн; 7 — дробилка агломерата; 8 — пылеуловитель; 9 — эксгаустер; 10 — труба

В России распространено охлаждение агломерата в хвостовой части аглоленты, через которую сверху вниз просасывают холодный воздух. Из охлажденного агломерата повторно отделяют мелочь, годный агломерат крупностью более 15 мм отправляют в доменный цех.

При агломерации, наряду со спеканием материала, протекают химические реакции, наиболее важной из которых является 98-99%-е удаление серы за счет ее окисления кислородом воздуха до сернистого ангидрида.

Весь агломерат, получаемый на отечественных аглофабриках, является *офлюсованным*, т.е. пригодным для плавки в доменной печи без дополнительного введения флюсов.

Основные технико-экономические показатели агломерации: площадь просасывания до 600 м², ширина паллет 2-4 м, длина ленты до 150 м, производительность по агломерату 1,3-1,5 т/м²×ч, или до 5 млн т/год и более. На спекание 1 т годного агломерата затрачивается

20-50 кВт·ч электроэнергии и в среднем 6,5% твердого топлива. В 1990 г. производство агломерата в СССР достигало 160 млн т.

В мировой практике (Япония) известно функционирование полностью автоматизированных аглофабрик (НКК...)

В цветной металлургии агломерацию применяют при окучковании свинцовых и никелевых руд.

На свинцовоплавильных заводах перед шахтной плавкой свинцовые сульфидные концентраты окучковывают на ленточных агломерационных машинах. Процесс является автогенным, так как тепла от сжигания серы концентратов хватает для поддержания процесса горения без введения дополнительного топлива (коксика). Удельная производительность машин по выжигаемой сере при температуре спекания 800°C составляет около 1 т/м²·сут., степень десульфурации равна 75%.

В металлургии никеля агломерируют окисленные рыхлые руды восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки. Температура процесса достигает 1250-1400°C, расход топлива (коксика) — 140-150 кг/т агломерата.

Как правило, все агломерационные фабрики находятся на одной заводской площадке с плавильными цехами, поскольку механическая прочность агломерата недостаточна для его транспортировки на значительные расстояния и погрузочно-разгрузочных операций.

Исследования по агломерации цементной сырьевой смеси отмечены в разд. 8.1.2.

5.6.1.2. Обжиг окатышей

Интерес к этому способу возник в 40-е годы 21 в., когда в больших масштабах начали получать железорудные мелкодисперсные концентраты глубокого обогащения с размером частиц менее 100 мкм. При их окучковании производительность агломерационных машин оказалась примерно в 1,5 раза ниже, чем при спекании рудной мелочи. Одновременно выяснилось, что материалы такой крупности хорошо окомковываются, особенно при введении в шихту 0,5-2,0% пластичной связующей добавки — *бентонита* (особого сорта высококачественной глины). С целью получения офлюсованных окатышей в шихту вводят также необходимое количество известняка. За короткое время годовое производство окатышей в мире достигло 350 млн т, а в СССР — 70 млн т (1990 г.), причем, начиная с 70-х годов, ни в СССР, ни в США не построено ни одной новой агломерационной фабрики.

Производство окатышей осуществляется следующим образом. Бентонит, известняк и другие добавки измельчают до крупности концентрата

та, тщательно перемешивают с последним, увлажняют до 8-9% и направляют на окомкование в тарельчатых или барабанных грануляторах.

Тарельчатые грануляторы — это плоские диски диаметром до 7,5 м и с бортом высоты примерно 0,1 d. Диски (чаши) устанавливаются под углом 40-60° к горизонту и вращаются вокруг оси с линейной скоростью 1,5-2,0 м/с (частота вращения 5-9 мин⁻¹). Увлажненная шихта непрерывно загружается в нижнюю часть чаши, вращающимся диском поднимается вверх, а затем под влиянием силы тяжести частицы подобно снежному комочку скатываются вниз, увеличиваясь в размерах, окомковываясь. Цикл подъема и скатывания повторяется многократно, комки (окатыши) укрупняются до необходимых размеров и переваливаются через борт тарели, выталкиваемые с нее нижележащими слоями еще неокомкованной шихты. Производительность гранулятора достигает 100 т/ч. Окатыши получаются достаточно ровными по размерам, циркуляционная нагрузка на окомкователь отсутствует.

Барабанные грануляторы имеют длину и диаметр соответственно 8 и 3 м, частоту вращения 8-12 мин⁻¹ и наклон к горизонту 2-8°. Сыпучий материал поднимается на некоторую высоту и затем под действием силы тяжести скатывается вниз. Многократное повторение этого приводит к окомкованию шихты. Одновременно вследствие наклона барабана окатыши перемещаются вдоль его оси к разгрузочному концу. Выгружаются они через грохот с возвратом 100-400% отсева (циркуляционной нагрузки) в гранулятор. Его производительность достигает 100 т/ч.

Кондиционные сырые окатыши имеют размер 8-18 мм. Сцепление частиц в них обеспечивают в основном капиллярные силы. Поскольку окатыши имеют прочность на сжатие только 8-15 Н, выдерживают падение с высоты не более 1 м, то они непригодны для прямого использования в плавке. Их упрочнения достигают обжигом при 1250-1300°С, что повышает прочность на сжатие до 200-500 кг/окатыш. Для обжига обычно используют оборудование трех видов: конвейерные машины, комбинированные обжиговые установки «решетка — трубчатая печь» и шахтные печи.

Преобладающая доля окатышей в мире (более 50%) и почти все окатыши в странах СНГ производятся на конвейерных машинах, аналогичных агломерационным. На колосники решеток укладывают постель толщиной около 100 мм из готовых обожженных окатышей. Одновременно, с целью защиты бортовых тележек от разгара, в высокотемпературных зонах укладывается бортовая постель. На нее роликовым укладчиком слоем до 500 мм непрерывно загружаются сырые окатыши, которые последовательно проходят зоны сушки, предварительного подогрева, высокотемпературного обжига, охлаждения. Площадь спекания наиболее

крупных машин достигает 780 м^2 . Сырые окатыши обогрываются и обжигаются сверху горелками, работающими на природном газе или на мазуте. Атмосфера обжига имеет окислительный характер.

Отсутствие твердого топлива в слое окатышей и обогрев их теплом просасываемых продуктов сгорания, образующихся вне слоя, являются существенными отличиями обжига окатышей от агломерации. Другая отличительная особенность состоит в том, что упрочнение окатышей достигается в основном за счет твердофазового спекания при нескольких более низких, чем агломерация, температурах.

Охлаждение окатышей до $800\text{-}850^\circ\text{C}$ производится холодным воздухом в хвостовой части машины, занимающей 30-40% всей ее площади, или в специальных установках-холодильниках.

Основные технико-экономические показатели обжига на конвейерных машинах: производительность порядка $0,9 \text{ т/м}^2 \times \text{ч}$, расход на 1 т окатышей электроэнергии 60-80 кВт·ч, условного топлива (природного газа) 3,5%.

Комбинированные установки *решетка — трубчатая печь* находят все большее распространение в мировой практике (более 30% всего производства обожженных окатышей). Обжиг на них разделен на два этапа. На небольшой облегченного типа конвейерной машине (печи «леполь») производят сушку и подогрев окатышей, а собственно обжиг осуществляется в примыкающей к конвейерной машине («решетке») футерованной вращающейся трубчатой печи, обогрев которой ведут с разгрузочного конца форсунками или газовыми горелками. Продукты сгорания покидают печь при 1000°C , их направляют в головную часть и в зоне сушки-нагрева конвейерной ленты просасывают через слой окатышей в направлении сверху вниз (схема Днепровского ГОКа).

Обжиг окатышей в шахтных печах составляет более 15% мирового производства, но в странах СНГ не используется. По этому способу рядом с шахтой располагают две камеры горения, в которых сжигают природный газ. Продукты сгорания вводят в шахту на уровне $1/4$ высоты сверху. Верхняя часть печей является зоной подогрева, средняя — обжига, нижняя — охлаждения. К печам пристраивают охладительные камеры. Недостатки способа: неудовлетворительное регулирование теплового и температурного режима, переоплавление и сваривание окатышей. Наибольшая производительность печи достигает $1000\text{-}1100 \text{ т/сут}$.

Механическая прочность окатышей достаточно высока, чтобы располагать фабрики обжига на площадках ГОКов, а окучкованное сырье перевозить на металлургические заводы.

В последние годы проводятся значительные исследования по *металлизации* железорудных окучкованных материалов (агломерата и окатышей). Цель исследований — интенсификация доменной плавки и

сокращение удельного расхода дорогого и дефицитного кокса. Положительный эффект видится в уменьшении потребности в углероде, необходимом для восстановления оксидов железа в доменной печи. Считают, что с увеличением степени металлизации (Fe мет. : Fe общ.) шихты на 10% производительность доменной печи возрастает на 5-8%, на столько же уменьшается удельный расход кокса. Оптимальная степень металлизации доменного сырья — на уровне 30-40%.

Восстановление окискованных материалов перед плавкой производят в различных агрегатах: во вращающихся трубчатых и шахтных печах, на конвейерных машинах. Работы ведутся в двух основных направлениях: а) восстановление оксидов железа при упрочнении рудугольных или рудо-флюсо-угольных окатышей; б) восстановление обожженных окатышей и агломерата конвертированным с помощью пара или кислорода природным газом или в слое твердого восстановителя в смеси с флюсом.

Значительный рост производительности доменных печей и снижение расхода кокса при использовании металлизированной шихты не вызывают сомнения, однако общая экономическая эффективность металлизации сырья для доменной плавки остается неясной. Опробованные способы металлизации малопродуктивны и связаны с настолько большими экономическими затратами, что широкое их внедрение, по-видимому, пока экономически нецелесообразно. В то же время построено и работает большое количество предприятий, производящих железорудное сырье со степенью металлизации более 80%. Оно эффективно используется для прямого получения железа и стали, минуя доменное производство (гл. 6).

Помимо крупномасштабного производства окатышей из железорудных шихт, известны сведения об их получении из хромового, марганцевого и фосфоритового сырья.

5.6.1.3. Загрязнение окружающей среды

Высокотемпературные методы окискования являются одним из крупнейших источников загрязнения окружающей среды. Так, доля аглофабрик в выделении пыли составляет около 17, оксидов серы — 46, оксидов азота — 20, оксидов углерода — 55% от общих выбросов черной металлургии. В свою очередь, на долю последней приходится 15-20% всех промышленных выбросов в атмосферу.

Запыленность газов агломерационного производства равна 1-7 г/м³. Состав пылей обычно колеблется в пределах, %: 47-57 Fe; 2-12 CaO; 5-9 SiO₂; 1,0-2,5 Al₂O₃; 0,15-0,60 S; 0,01-0,4 Cu; 0,03-0,10 Zn и Pb; 2-5 C. Они грубодисперсны (до 70% частиц размером 100 мкм и более

и до 20% — крупностью 1-10 мкм). Выход пылей (при их плотности 3,6-4,0 г/см³) достигает 2,0-2,5% от массы агломерата. Состав аглогазов: 5-7% CO₂; 0,7-14% CO; 2-16% O₂; 78% N₂, 0,2-3,0 г/м³ SO₂; 0,4 г/м³ NO_x; 4 мг/м³ HCl и 0,02-0,22 кг/т углеводов. Объем отходящих газов равен 2500 м³/т шихты, а их температура составляет 120-180° С.

Практически все агломашины оборудованы пылеочистительными устройствами. Первоначальная очистка газов от грубой пыли происходит в сборном трубопроводе, установленном под вакуум-камерами, и окончательно завершается в разнообразном пылеулавливающем оборудовании. Мировая тенденция в этой части выражена в его замене преимущественно электрофильтрами (степень пылеулавливания 98,0-99,6%). В России преобладает очистка в батарейных циклонах (степень улавливания 71-83%). В промышленном масштабе реализована также пылеочистка по схеме электрофильтр — рукавный фильтр. Она позволяет улавливать до 99,6% цветных металлов (Cd, Hg, As, Pb, Cu, Sn и др.), снизить выбросы диоксинов и фуранов в пересчете на токсический эквивалент (ТЭ) с 10 до 0,1 нг/м³.

Диоксины и фураны представляют наибольшую опасность в аглогазах. Их общий токсический эквивалент на аглофабриках Европы, в том числе в Германии, по некоторым оценкам, достигает 15 кг/год. Это больше, чем выбросы диоксинов из всех европейских источников тепловой энергии. Так, мусоросжигательные установки выбрасывают ежегодно ~ 600 г ТЭ. Допустимое содержание диоксинов в аглогазах находится на уровне 1,0 нг/м³, к которому приближаются, используя двухслойное спекание, очистку газов в скрубберах со сверхтонким распылением воды (Severt..., Курунов), схему пылеулавливания электрофильтр — рукавный фильтр.

На ряде аглофабрик выполнены технологические мероприятия, которые одновременно с улучшением технических показателей производства снижают начальную концентрацию пыли в газах: увеличены высота агломерационной постели и общая высота спекаемого слоя, внедрены двухслойная загрузка шихты, рециркуляция газов, их отдельный отвод от вакуум-камер агломашин и т.д.

Уловленные пыли агломерационных фабрик обычно возвращают в аглошихту.

Системы очистки аглогазов от газовых примесей находятся в основном на стадии разработки и внедрения. В нашей стране предлагается производить очистку газов от сернистого ангидрида в полых скрубберах, орошаемых известняковой суспензией. Продукты сероочистки предполагается использовать как удобрение для кислых почв и производства гипса.

Сложна также проблема газоочистки от оксидов углерода и азота, которая в нашей стране не решена. За рубежом очистка аглогазов от оксидов азота реализована внедрением восстановления их до N_2 и H_2O на катализаторе (основа — TiO_2). Схема процесса: газ → очистка в электрофилтре → нагрев газа → смешение с аммиаком NH_3 и воздухом → селективное восстановление. ПДК очистки составляет 85% (Система....).

Для повышения эффективности пылегазоочистки предложен раздельный отвод агломерационных газов: из зон низких и повышенных температур спекаемого материала. Оба потока очищаются от пыли, а высокотемпературный проходит также газоочистку по отмеченной выше каталитической аммиачной схеме (Paul...).

Значительный пылевынос (1-2% от массы шихты) сопровождается также производством обожженных окатышей. В наиболее распространенной на территории стран СНГ технологии обжига на конвейерных машинах общая запыленность газов, отсасываемых на них из зон рекуперации и обжига, варьируется в пределах $0,8-11 \text{ г/м}^3$. Очистка их от пыли производится в осадительных камерах (степень улавливания 60%), жалюзийных пылеуловителях (77-87), циклонах (79), батарейных циклонах (91-95), скрубберах (92), электрофилтрах (96). В других точках пылевыделения (перегрузочные устройства, грохота обожженных окатышей, разгрузочная часть обжиговых машин, чашевые охладители) применяют сухие и мокрые циклоны, гравийные фильтры.

5.6.2. Безобжиговые методы окускования

Высокотемпературные методы окускования имеют ряд принципиальных недостатков: 1) экологически весьма грязны; 2) требуют значительных эксплуатационных и капитальных затрат; 3) затруднено окускование шихт, 100% рудной части которых представлено высокодисперсными материалами (пылями, шламами). В связи с этим в последнее время более интенсивно ведется разработка методов безобжигового окускования с получением формованного продукта в виде окатышей и, реже, брикетов.

5.6.2.1. Классификация

Безобжиговое окускование отличается разнообразием применяемых методов и предусматривает введение в шихту вяжущих или использование в этом качестве отдельных ее составляющих. Наша классификация вяжущих и безобжиговых методов окускования представлена на рис. 5.8.

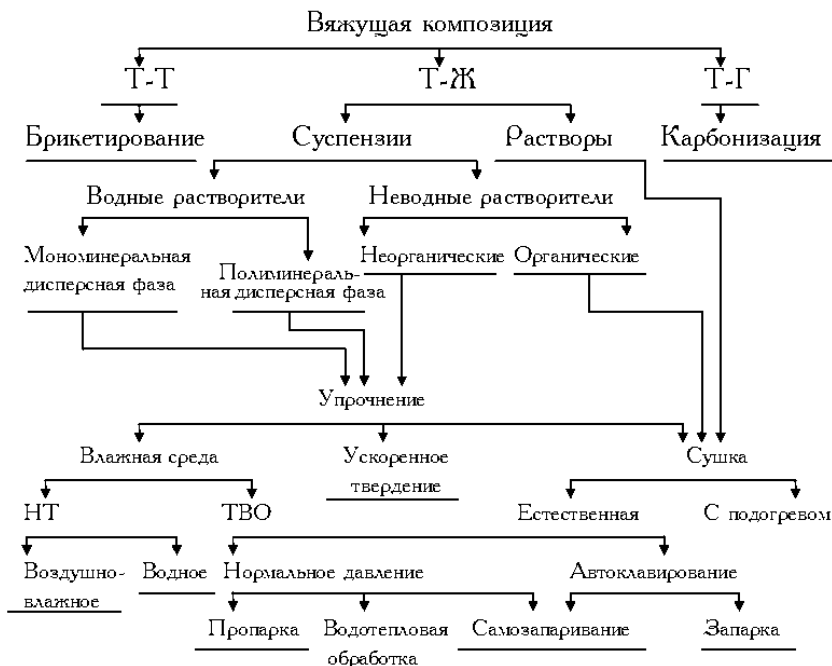


Рис. 5.8. Классификация вяжущих и безобжиговых методов упрочнения

На взаимодействии вяжущих типа Т-Т основаны методы уплотнения и брикетирования пластичных и термолabileльных порошковых твердых тел. Полученные брикеты не подвергают дополнительному упрочнению, а сразу используют в металлургическом переделе. К данной группе методов относятся, например, горячее брикетирование и брикетирование с глинистыми связующими.

На применении вяжущих композиций типа Т-Г базируются различные методы карбонизации. Они предусматривают образование камневидного тела в результате взаимодействия вяжущего, обычно извести, с диоксидом углерода или дымовыми газами при парциальном давлении CO_2 меньше или больше атмосферного, при нормальных и повышенных температурах, с использованием и без использования катализаторов.

Все остальные методы безобжигового окускования основаны на применении вяжущих композиций типа Т-Ж. Они могут быть разделены на методы сушки, упрочнения во влажной среде и комбиниро-

ванные. При сушке влажность окружающей среды далека от насыщения, что создает благоприятные условия для испарения воды из окискованного материала. При этом рост прочности достигается за счет выпадения новообразований из пересыщенного раствора и (или) удаления цеолитной влаги из межслоевого пространства и сближения коллоидных частиц на расстояние действия межмолекулярных сил. Сушку можно осуществлять как при нормальных (естественная сушка), так и при температурах выше комнатных (сушка с подогревом).

Цель упрочнения во влажной среде — создать оптимальные условия для взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды (жидкой фазы). Это взаимодействие осуществляется при нормальных температурах (НТ) и при тепловлажностной обработке (ТВО). ТВО можно проводить при нормальном и выше атмосферного (автоклавная обработка) давлениях паров дисперсионной среды, а нормальное твердение — в воздушно-влажностной и водной средах. При нормальном давлении ТВО можно разделить на способы пропарки, водотепловой обработки и самозапаривания, а автоклавленную обработку — на запарку и самозапаривание. При упрочнении в водной среде и водотепловой обработке изделия помещают в воду, при пропарке и запарке источником тепла является пар, подаваемый во внутреннее пространство агрегата для упрочнения, при самозапаривании температуру поддерживают внешним источником тепла (электроэнергия, дымовые газы и т.п.), нагревающим стенки агрегата для ТВО. Последняя существенно сокращает продолжительность упрочнения, причем спектр композиций, проявляющих вяжущие свойства, при автоклавной обработке выше, чем при обычных давлениях. Однако необходимо отметить, что автоклавная обработка, в отличие от других методов упрочнения, может производиться только в замкнутом сосуде, а потому является периодическим процессом.

Возможны также комбинации методов упрочнения во влажной среде и последующей сушки, впервые предложенные и разработанные автором (ускоренное твердение).

Эффективность безобжигового окискования в значительной степени определяется рациональным сочетанием способа упрочнения и вяжущего. Рассмотрим некоторые из оптимальных сочетаний.

Вяжущие на основе молекулярно-дисперсных растворов (животный клей, крахмал, декстрин и т.п.) целесообразно использовать только при способах сушки. Эти связки относительно немногочисленны и не нашли широкого распространения в металлургии.

Вяжущие на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) наиболее распространены. Из этой группы композиции на основе неводных растворителей органического происхождения (смолы, пеки,

дегты и др.) применяются при сушке. Они, как правило, не обеспечивают необходимой термической стойкости окускованного продукта или невлагостойки. Более всего используются вяжущие, в которых дисперсионная среда представлена водой или водными растворами солей, кислот и гидроксидов, а дисперсная фаза состоит из солей и оксидов или металлов. При этом возможно практически любое сочетание дисперсных фаз и дисперсионных сред.

Эти вяжущие можно разбить на две группы. Первая включает композиции, в которых дисперсная фаза представлена практически одним минералом (известь, обезвоженные кристаллогидраты солей и т.п.). Во второй группе она состоит из нескольких основных минералов (полиминеральные вяжущие). К полиминеральным относятся вяжущие портландцементного типа, жидкое стекло, магнезиальные цементы (оксид магния затворен хлористым или сернистым магнием) и многие другие. Вяжущие на основе воды и водных растворителей используются как в сушке, так и при упрочнении во влажной среде. При этом эффективность применения вяжущего в том или ином способе упрочнения во многих случаях известна заранее. Так, для магнезиальных цементов и вяжущих фосфатного типа обычно предпочтительнее сушка, для связок портландцементного типа оптимальны методы упрочнения во влажной среде (НТ и ускоренные). Поскольку вяжущие свойства извести обычно недостаточны при ТВО и НТ, но существенно возрастают с дальнейшим повышением температуры, то их использование наиболее эффективно при автоклавной обработке.

Рассмотренная классификация является достаточно фундаментальной, так как охватывает все известные в настоящее время вяжущие и методы безобжигового упрочнения. Одновременно она определяет точное место для вновь создаваемых способов и вяжущих.

5.6.2.2. Основные технологии

Наибольшее распространение получили способы производства безобжиговых окатышей с использованием неорганических связующих, в частности нормальное твердение, методы ТВО (ускоренное твердение, автоклавная обработка), карбонизация.

Нормальное твердение реализуют при температуре окружающей среды 15-25°С. Продолжительность упрочнения на связках портландцементного типа составляет 2-4 недели. Для этих методов часто требуется разработка специальных приемов, предотвращающих слипание окатышей при вылеживании. Низкотемпературное упрочнение можно использовать при подготовке к плавке металлургических шихт различного химического состава. В промышленных масштабах оно при-

меняется для получения железорудных доменных окатышей (Швеция, метод «Грэнголд»), окускования пылей черной металлургии (Япония, заводы в Нагоя и Кимицу), используемых затем в доменном и конвертерных производствах, при твердении брикетов из медных сульфидных концентратов на известковой связке (Медногорский медносерный комбинат Оренбургской области, Кировградский медеплавильный завод Свердловской области).

Метод ускоренного твердения разработан автором и является новым принципом безобжигового окускования. В его основе лежат такие решающие факторы интенсификации упрочнения окатышей при нормальном давлении, как: 1) впервые привлеченные в рудоподготовку представления о механической активации шихты перед окомкованием; 2) впервые выполненный процесс гидратационного упрочнения окатышей и брикетов с помощью ТВО; 3) установленный нами эффект послегидратационного упрочнения. Под последним понимается дополнительное твердение композиций с гидравлическими вяжущими при сниженной влажности и повышенной температуре среды после достижения ими во влажной среде постоянной или близкой к ней прочности образцов.

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

С достижением постоянной прочности при ТВО проводят послегидратационное упрочнение окатышей сушкой, обычно при 200-300°C. Продолжительность ее, в зависимости от минерального состава рудной части и связки, а также температуры, изменяется от минут до нескольких часов. При этом окатыши достигают месячной прочности образцов нормального твердения или превышают ее, т.е. продолжительность процесса в некоторых случаях сокращается в несколько сотен раз.

В качестве вяжущего в методе ускоренного твердения используют связки портландцементного типа, известковые, шлаковые, шлакоизвестковые и др.

Ускоренное твердение без стадии сушки реализуется как способ ТВО при нормальном давлении. Этот вариант широко распространен также в промышленности строительных материалов.

Основные достоинства метода ускоренного твердения: небольшая для безобжиговых вариантов продолжительность процесса и проведение его при нормальном давлении окружающей среды. Это позволяет создавать *непрерывные* технологии упрочнения при любом масштабе производства, в устройствах простейшей конструкции (пропарочные камеры, ленточные машины, установки шахтного типа). В промышлен-

ных масштабах метод внедрен в Японии (технология НКК Согас, фирма Nirron Kokan) для окускования марганцевой рудной мелочи с последующей электроплавкой.

Автоклавный способ используют в нашей стране и за рубежом (Швеция) для окускования руд цветных металлов и хромовых. Процесс проводится при температурах 174-191°С во влажной среде под давлением пара 0,8-1,3 МПа в течение нескольких часов. Автоклавирование в принципе является периодическим процессом и более капиталоемко, чем нормальное и ускоренное твердение. Это существенно ограничивает возможности его применения для крупномасштабных производств. Вяжущие автоклавного твердения по номенклатуре мало отличаются от композиций нормального и ускоренного твердения. Метод используется в России для окатышей из медных сульфидных материалов на известковой связке (Медногорский медно-серный комбинат) и для упрочнения хромовых окатышей и брикетов электроплавки (Швеция, Казахстан).

В *методе карбонизации* связка (кальцит) образуется при взаимодействии гидрата оксида кальция и углекислого газа. Наиболее перспективен химико-каталитический вариант этого метода, когда указанное выше взаимодействие реализуется в присутствии катализатора — мелассы (отход свеклосахарного производства). В данном случае карбонизацию осуществляют при 40-60°С и относительной влажности 80-90% дымовыми газами, содержащими до 25% СО₂. Доменные плавки карбонизированных железорудных окатышей, выполненные в нашей стране, показали их пригодность для этого передела. Карбонизированные окатыши из пыли конвертеров получают в КНР.

Методы упрочнения брикетов, в состав которых входят вяжущие, в принципе не отличаются от вышерассмотренных. К достоинствам брикетирования относится возможность окускования более грубых, чем при окомковании, материалов (рудной, коксовой мелочи и т.п.), к недостаткам — отсутствие надежно работающего оборудования в условиях его высокого абразивного износа, пониженную в сравнении с окатышами механическую прочность затвердевших образцов.

К числу существенных недостатков безобжиговых методов окускования обычно относят невозможность десульфурации шихты. Однако с экологической точки зрения выжигание серы в высокотемпературных методах — более недостаток, чем достоинство и неприемлемо при альтернативных возможностях: более полном извлечении серы при обогащении или переводе ее в шлак в процессе доменной плавки, внедоменной десульфурации и т.д.

В целом безобжиговое окускование экономически более эффективно, чем агломерация и обжиг, что особенно выявляется при использо-

вании метода энергетического анализа технологических процессов. Он основан на расчете технологических топливных чисел (ТТЧ), т.е. сквозных затрат энергии (в килограммах условного топлива на единицу продукции) на всех предшествующих и в рассматриваемом переделах за вычетом вторичных ресурсов. Для методов агломерации, обжига окатышей и ускоренного твердения ТТЧ составляют соответственно 157, 114 и 66 кг условного топлива (к.у.т.) на одну тонну окускованного продукта. Еще более существенна разница в ТТЧ, подсчитанных только по текущим затратам передела окускования, без учета рудной части. В этом случае для агломерации, обжига и безобжигового окускования ТТЧ составляют соответственно 122,79 и 30 к.у.т.

Следовательно, сквозные энергетические затраты низкотемпературных методов в 2,5-4,0 раза ниже, чем высокотемпературных, и минимум во столько же раз они экологически более чисты (повышающий коэффициент обусловлен исключением при безобжиговом окусковании выбросов монооксида углерода, оксидов азота и серы, незначительными масштабами пылевых выносов). В условиях, когда удельные энергозатраты в народном хозяйстве страны на единицу валового внутреннего продукта в 5-10 раз выше, чем в передовых странах Запада и в Японии, безобжиговое окускование следует рассматривать как приоритетное направление отечественной рудоподготовки и утилизации вторичных сырьевых материалов типа пылей, шламов, осадков сточных вод металлургических, машиностроительных, химических и аналогичных предприятий.

5.6.3. Специальные методы окускования

Агломерат, обожженные и безобжиговые окатыши, брикеты составляют основную массу окускованных материалов, потребляемых в народном хозяйстве. Однако в некоторых случаях используют и другие способы окускования.

При производстве азотных удобрений (аммиачной селитры, карбамида) применяют *грануляционные башни* (разд. 10.2.2), позволяющие выпускать озерненный материал крупностью в несколько миллиметров.

Грануляторы чешуирования работают по принципу формирования сплошных струй или капель расплава на поверхности «бесконечной» металлической ленты. Устройства снабжены срезающим пленки механизмом и дробилкой для них. Производительность установок достигает 1 т/ч по расплаву при ширине ленты до 1,0 м.

Труболопастные смесители-грануляторы выдают продукт в виде крупки размером 0,8-2,5 мм при их выходе 80% от исходной массы. Эти устройства производительностью до 30 т/ч могут быть использо-

ваны при переработке пылей газоочисток, химических средств защиты растений, мелкомолотых железных руд, красителей, моющих средств.

Шнековые грануляторы производительностью до 1,5 т/ч со сменным инструментом позволяют выпускать гранулы сложной геометрии: трубки, кольца, трилистники, кольца с перегородками.

Прессующие грануляторы формования выдают до 300 кг таблетированного материала (600 тыс. таблеток) в час и применяются в химико-фармацевтической промышленности.

Металлургия

6.1. Общие сведения

Слово «металлургия» — древнегреческого происхождения. Составными частями его являются «металлон» (металл, рудник, соль) и «эргон» (работа), объединяющие представления о добыче рудного сырья, выплавке и обработке металлов.

С развитием производительных сил и техники металлургию стали понимать более узко. Из нее выделились геология и горное дело, занимающиеся разведкой и добычей рудного сырья, обработка металлов. В наше время металлургию понимают как совокупность переделов, необходимых для получения из сырья химическими методами чистого металла или сортового сплава, пригодного для использования в других отраслях промышленности.

Значение металлов и металлургии трудно переоценить. В истории человеческого общества известны такие периоды его развития, как «золотой» и «бронзовый» века. С заменой каменных, деревянных и костяных орудий труда металлами изменилась материальная культура древних народов.

Если в Древнем мире было известно восемь металлов (золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть, сурьма), то к концу 18 в. число их увеличилось до 20, еще через сто лет — до 50, а в настоящее время промышленная номенклатура включает до 75 наименований.

Долгое время металлургия была лишь ремеслом, опиравшимся только на искусное мастерство немногих умельцев, и развивалась главным образом на основе традиций и навыков, передававшихся из поколения в поколение. В наше время металлургия — это промышленность и наука, опирающиеся прежде всего на знания в области химии и физической химии.

Металлургия — крупное и энергоемкое производство, по объему вовлекаемого в переработку сырья превосходящее другие отрасли перерабатывающей промышленности. Около 95% выплавляемого металла составляют железо и его сплавы, мировой выпуск которых к 2005 г. превысил исторический рубеж в 1 млрд т.

Современная техника, особенно связанная с атомной энергией и электроникой, использует металлы высокой чистоты, содержащие иногда только миллионные доли примесей. Многообразие номенклатуры выпускаемой продукции, повышенные требования к ее качеству, мас-

штабность производства обусловили сложность и широкий спектр применяемых в металлургии схем и процессов, значительную степень их механизации и автоматизации, развитие мощных подъемно-транспортных средств, технологический контроль с помощью точной измерительной аппаратуры.

Понятие «металлы» является в достаточной степени неопределенным. Обычно к ним относят тела, обладающие ковкостью (пластичностью), а также имеющие такие физические свойства, как блеск, высокие электро- и теплопроводность, прочность. Однако в ряде случаев этой совокупности свойств недостаточно для четкого разделения простых тел на металлы и неметаллы. Приходится признать, что между ними нет резкой разницы.

Причисляя тот или иной элемент к металлам, обычно руководствуются традицией, его химическими свойствами, характером производства и применения. Признание получила достаточно условная промышленная (техническая) классификация металлов, не имеющая научных основ, но являющаяся традиционной. Она делит все металлы на черные и цветные.

К черным относят железо и его сплавы, хром и марганец.

Все остальные металлы объединяют общим названием «цветные» или, согласно иностранной литературе, «нежелезные» (non-ferrous).

Цветные металлы, в зависимости от физико-химических свойств, масштабов производства и потребления, делят на пять групп:

тяжелые (медь, никель, свинец, цинк, олово);

легкие (алюминий, магний, титан, кальций, натрий, калий);

малые (мышьяк, сурьма, висмут, кобальт, кадмий, молибден, вольфрам, ртуть);

благородные (золото, серебро и металлы платиновой группы — платина, палладий, рутений, родий, осмий, иридий);

редкие.

Тяжелые и легкие металлы составляют основу крупнотоннажных производств цветной металлургии с объемом ежегодного выпуска большинства из них в несколько сотен тысяч тонн на одном предприятии и не менее миллионов тонн — в мировом масштабе (медь, никель, свинец, цинк, алюминий, магний, титан). Плотность тяжелых цветных металлов составляет 7-11 г/см³, а у легких она ниже 4 г/см³.

Малые цветные металлы во многих случаях сопутствуют тяжелым, но масштабы их производства примерно на порядок ниже.

Благородные цветные металлы названы так благодаря устойчивости золота и других элементов этой группы к действию крепких минеральных кислот, к окислению кислородом воздуха, а также в связи с уникальной ролью золота и серебра как валютных эквивалентов.

К группе редких металлов относится около 40 элементов, большинство из которых — типичные металлы. Они обладают разнообразными физическими и химическими свойствами. Общим для них следует считать относительную новизну применения в технике, следовое содержание в земной коре, весьма незначительный тоннаж производства. В настоящее время принята следующая (несколько условная) классификация группы редких металлов:

легкие (литий, бериллий, рубидий, цезий);
рассеянные (галлий, индий, таллий, германий, рений);
тугоплавкие (цирконий, гафний, ниобий, тантал);
редкоземельные (лантан и все лантаниды);
радиоактивные (радий, полоний, уран, все актиниды, включая трансурановые элементы).

Выше отмечена доминирующая роль черных металлов в общем объеме их производства. Они составляют основу конструкционных материалов народного хозяйства любой страны. Все отрасли прямо или косвенно связаны с их потреблением. Не менее важна роль цветных металлов: самолетостроение, машиностроение, автомобильная промышленность, электротехника, приборостроение, радиотехника, электроника. Потребительские свойства черных и цветных металлов существенно расширяются при их использовании в виде сплавов двух или нескольких элементов. Наиболее масштабно применение сплавов железа.

Из сплавов железа простейшими являются его сплавы с углеродом: чугун (1,7-4,5%) и сталь (0,01-1,7). Кроме углерода, в железе присутствуют кремний, сера и фосфор.

Сталь сохраняет пластичность и ковкость железа, но имеет более высокие упругость, твердость и прочность. В значительной своей массе железо используют в виде сталей.

Чугун непластичен, хрупок, является продуктом первоначальной переработки железных руд и в своей большей части служит исходным продуктом для производства стали.

Чугун и сталь часто *легируют*, т.е. вводят в них добавки с целью придания дополнительных нужных свойств. Легирующими компонентами служат другие металлы: марганец, хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, титан, алюминий и т.д. Их добавление позволяет получить либо высокую прочность, либо особые физические и химические характеристики: коррозионную устойчивость, изностойкость, вязкость, жаростойкость, упругость, немагнитность и т.п.

Сплавы железа с другими, помимо углерода, элементами называются *ферросплавами*. Из них наиболее распространены сплавы с 60-65% хрома (феррохром), 70-80% марганца (ферромарганец) и

кремния (ферросилиций). Их используют обычно для легирования, обескислороживания и раскисления (удаление кислорода) сталей.

Важнейшими сплавами цветных металлов являются латуни, бронзы, силумины, дюралюмины, твердые сплавы.

Латуни — сплавы меди (60-90%) с цинком. Они хорошо отливаются, прокатываются, штампуются, легко обрабатываются, прочнее меди, меньше окисляются. В латунь могут быть введены добавки олова, алюминия, кремния, марганца, никеля, железа, что улучшает их антикоррозионную стойкость, снижает истираемость, повышает прочность.

Изделия из латуни (листы, трубы, отливки) широко применяют в химическом машиностроении, автотракторостроении, судостроении, военной технике и других отраслях народного хозяйства.

Бронзы означали первоначально сплавы меди (80-94%) и олова.

В настоящее время выпускают *безоловянные бронзы*, именуемые по главному вслед за медью компоненту, %: алюминиевые (5-11), кремниевые (4-5), свинцовые (25-33), бериллиевые (1,8-2,3), кадмиевые (до 1). По совокупности возможных свойств безоловянные бронзы с добавлением некоторых других неметаллических элементов могут обладать высокими механическими и литейными свойствами, антикоррозионной стойкостью, низкими коэффициентами трения, высокой упругостью, электропроводностью и т.д. Их применяют для изготовления подшипников, пружин, пружинных изделий, троллейных проводов, коллекторов машин постоянного тока, антиквариата, в химическом машиностроении и т.п.

Силумин — сплав алюминия с кремнием, по прочности не уступающий стали, обладающий исключительно высокими литейными свойствами, предназначенный для отливок разнообразных деталей, в частности моторов, поршней, коробок скоростей автомобилей.

Дюралюминий — сплав алюминия с медью (3,5-5,5%) и небольшими количествами марганца, магния, кремния и железа. После закалки он приобретает высокую твердость, легко поддается обработке, широко используется для обшивки самолетов, автобусов и т.д.

Твердые сплавы — очень твердые и износостойкие материалы, сохраняющие эти свойства при нагревании до 900-1000°C. Их, как правило, готовят на основе карбидов вольфрама и титана при различном содержании кобальта (3-15%) методами порошковой металлургии и массово применяют при наплавке бурового и режущего инструмента.

Основное назначение (получение чистого металла или сортового сплава) металлургия реализует через ряд технологических процессов, в которых рудные минералы, а затем и металлы последовательно отделяются от химически с ними связанных пустой породы и вредных примесей. Таким образом, если при обогащении пустая порода удаля-

ется физическими и физико-химическими методами, то металлургический предел ведет к изменению химического состава сырья.

Металлургические процессы проводят либо при высоких температурах, как правило, с участием расплавов или в расплавах (*пирометаллургия*), либо в водных растворах кислот, щелочей, солей (*гидрометаллургия*).

Доминирующими являются пирометаллургические процессы, обеспечивающие весьма высокую производительность технологических агрегатов. Это имеет решающее значение при крупных масштабах потребления металлов. Однако пирометаллургия служит одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Уже отмечалось (разд. 5.6.1.3), что только на долю черной металлургии приходится 15-20% российских промышленных выбросов в атмосферу (1,6 млн т/год пыли, 7,3 млн т/год газообразных веществ, в том числе оксиды азота, серы, углерода) и в водоемы (около 4 млрд т/год — загрязненных механическими и химическими примесями). По этой причине при рассмотрении основных пирометаллургических производств значительное внимание уделено характеристикам сопровождающих их выбросов.

Организационно и технологически к пирометаллургии непосредственно примыкает коксохимическое производство, располагающееся, как правило, на площадях заводов черной металлургии и 90% кокса направляющее в доменное производство для выплавки чугуна. Однако по типу исходного материала (уголь), составу продуктов переработки (кокс и коксовый газ) коксохимическое производство относится к химической технологии органических веществ и рассматривается в гл.11.

6.2. Гидрометаллургия

Гидрометаллургические процессы, как отмечено выше, реализуют в водных растворах кислот, щелочей, солей. Их температура равна положительной температуре окружающей среды или больше ее, достигая 60-80°C. При автоклавной обработке она может быть еще выше (200°C и более).

Гидрометаллургия нашла применение в производстве цветных металлов, например цинка, меди, золота, никеля, алюминия, редких элементов. Некоторые технологические схемы целиком состоят из гидрометаллургических операций, в других случаях эти операции перемежаются с пирометаллургическими или обогатительными стадиями.

Гидрометаллургическим операциям обычно предшествует подготовка исходных продуктов к ним. Добытую руду часто измельчают для вскрытия ценных минералов и увеличения удельной поверхности твер-

дой фазы. Если это необходимо, руду обогащают. В ряде случаев исходные составляющие руды или концентрата обжигом переводят в иные химические соединения, после чего ценные компоненты легче извлекаются, а пустая порода либо остается неизменной, либо переходит в трудновыщелачиваемую форму.

Несмотря на значительное разнообразие гидрометаллургических схем, каждая из них включает сходные этапы:

перевод ценных составляющих руды, концентрата или полупродукта в раствор (выщелачивание);

подготовка раствора к извлечению из него основного компонента;

выделение основного компонента из раствора.

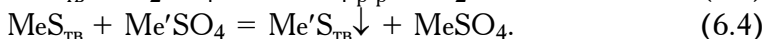
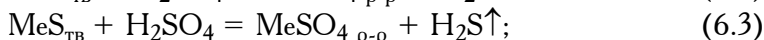
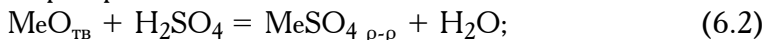
На всех этих этапах, как правило, протекают гетерогенные процессы, лимитируемые диффузией при повышенных температурах и имеющие кинетические затруднения при более низких. Процессы развиваются на границе твердой и жидкой, двух жидких или жидкой и газообразной фаз.

При выщелачивании реализуется ряд процессов избирательного перехода одного или нескольких компонентов из руды, концентрата или полупродуктов в жидкую фазу. Он может быть простым физическим растворением или сопровождаться обменной реакцией.

Простое растворение осуществляется, когда металл находится в твердой фазе в виде водорастворимых соединений, например:



Растворение с обменной реакцией имеет место, когда растворяемое соединение металла взаимодействует с реагентом, образуя растворимую соль. Другим продуктом взаимодействия могут быть вода, газ или еще менее растворимый, чем выщелачиваемое вещество, осадок продукта реакции, например:



Растворитель должен легко взаимодействовать с извлекаемым компонентом, но не с пустой породой, т.е. обладать ярко выраженным селективным действием. В этом плане очевидна, например, нецелесообразность применения растворителей с кислотными свойствами, если пустая порода содержит основные соединения. И наоборот, щелочные растворители неэффективны при наличии кислой пустой породы. В обоих случаях резко увеличится переход пустой породы в раствор и расход растворителя.

Подготовка к извлечению из раствора основного компонента заключается обычно в отделении последнего фильтрованием или отстаиванием.

ванием от нерастворимого остатка пустой породы и в доведении его содержания в растворе до оптимального за счет разбавления или, напротив, концентрирования путем ионного обмена, экстракции, выпаривания и другими физико-химическими методами.

Выделение чистых соединений из растворов осуществляют, реализуя различные химические процессы, которыми извлекаемые компоненты переводятся в осадок в виде малорастворимых соединений (солей, гидроксидов, сульфидов и др.), металлических (процесс цементации) или электролитических компаундов. Осаждение может быть реализовано и физическими методами, в частности охлаждением или выпариванием раствора. В ряде случаев используют физико-химические способы извлечения ценных компонентов.

В настоящее время применяют гидрометаллургические технологии кучного, чанового, автоклавного и геотехнологического выщелачивания.

Кучному выщелачиванию подвергаются бедные забалансовые руды или старые отвалы руд цветных металлов, например медных, золотосодержащих, урановых. Высота куч и отвалов составляет 6-100; ширина — 10-20; длина — 100-800 м и более. Масса руды, закладываемой на выщелачивание, изменяется от сотен до миллионов тонн. Для укладки руды в кучи применяют конвейерный транспорт, передвижные порталные краны, автотранспорт. Площадка для кучного выщелачивания выравнивается, уплотняется, покрывается водоизолирующим материалом (асфальт, полимерный пластик и т.п.). Отвалы и кучи орошаются разбрызгиванием растворителя по их поверхности или через нагнетательные скважины. Сбор раствора осуществляют через перфорированные асбоцементные трубы, защищенные коробами и размещенные рядами через 4-5 м. Интенсификация выщелачивания в ряде случаев достигается аэрацией куч. Скорость фильтрации в них составляет 10-15 м/сут.

Орошение куч ведут до тех пор, пока концентрация выщелачиваемого компонента в растворе не становится ниже заданного предела, например для медных руд не менее 1,0 г/л Cu. В этом случае ее извлечение равно 50-90% при продолжительности выщелачивания до 3-4 лет. Удаление меди из раствора производят цементацией железом, чугуной стружкой, консервными банками и т.п.

Кучное выщелачивание позволяет снизить себестоимость готовой продукции в 2-5 раз, особенно при наличии отработанных кислых или щелочных растворов и стоков сопредельных производств.

Чановое выщелачивание получило распространение применительно к окисленным медным, урановым, золотосодержащим рудам, труднообогатимым продуктам. В отличие от кучного, чановое выщелачивание — более регулируемый и интенсивный процесс, позволяющий ор-

ганизовать фильтрацию раствора через руду в заданном направлении (сверх вниз, снизу вверх, горизонтально).

Различают два варианта чанового выщелачивания: *перколяционное* (с использованием дырчатого днища) и выщелачивание механическое или сжатым воздухом (*в пачуках*).

Длина, ширина и глубина чанов может достигать соответственно 50, 33 и 5,5 м. Они вмещают 5-10 тыс.т материала, изготавливаются из бетона, их внутреннюю поверхность покрывают асфальтом, смолой, листовым свинцом или полимерными материалами. Извлечение меди при ее концентрации в растворе 10-26 г/л составляет 75-90% при расходе кислоты 10-55 кг/т руды. Для выделения меди из этих более концентрированных, чем при кучном выщелачивании, растворов применяют электролиз.

Автоклавное выщелачивание производят в толстостенных герметичных сосудах, способных выдержать давление паров раствора больше атмосферного. Последнее имеет место, если температура раствора превышает точку его кипения при атмосферном давлении. В частности, для водных растворов зависимость давления паров воды от температуры следующая:

Температура, °С	100	140	160	180	200	220	260
P, МПа	1	0,36	0,61	0,99	1,53	2,29	3,30

Температуру выщелачивания в промышленных условиях в ряде случаев доводят до 220-260°С.

В соответствии с правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса (разд. 2.7.3) увеличение температуры выщелачивания резко ускоряет химические реакции и позволяет реализовать процессы, в обычных условиях протекающие крайне медленно.

Герметичность аппаратуры снижает потери реагентов и исключает загрязнение окружающей среды, но одновременно превращает процесс в периодический, что в ряде случаев может обернуться его крупным недостатком.

Автоклавное выщелачивание в большом масштабе используется в никелевой и алюминиевой промышленности (процесс Байера в производстве глинозема).

Значительный импульс развитию гидрометаллургии, существенно расширяющему масштабы ее возможного применения в будущем, придало появление биометаллургических процессов, уже частично рассматривавшихся при описании геотехнологических методов извлечения полезных ископаемых (разд.4.1.3). Биотехнология увеличивает скорость химических превращений при обычных температурах в тысячи раз, значительно повышая эффективность извлечения.

Под *биогидрометаллургией* понимают избирательное извлечение металлов из руд, концентратов, горных пород в растворы под воздействием микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности. Ее методы дают возможность в большей степени использовать разубоженные, забалансовые тонковкрапленные руды, хвосты обогатительных фабрик, шламы, сточные воды, другие промышленные отходы.

Установлено, что микроорганизмы эффективны при извлечении многих цветных металлов, образующих сульфиды. Наибольшее применение процесс нашел при добыче урана и меди. Так, около 30% всей меди США производится этим способом.

Интенсификация извлечения металлов в биогидрометаллургии осуществляется по различным механизмам. Бактерии могут, например, служить катализаторами реакций окисления (в присутствии кислорода) сульфата двухвалентного железа до сульфата трехвалентного железа и элементарной серы до серной кислоты. В некоторых случаях бактерии непосредственно окисляют минералы (сульфиды железа и серы). Ускорение выщелачивания может происходить также под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий. Так, сильным окислителем является выделяемый некоторыми бактериями ион трехвалентного железа.

Технологии бактериального извлечения металлов, как и обычные гидрометаллургические, реализуют в вариантах кучного и чанового выщелачивания при рН 1,3-1,5, используя растворы, содержащие бактерии, серную кислоту. Перемешивание и аэрация способствуют извлечению металлов.

Помимо протекающих в присутствии кислорода аэробных процессов, известно осаждение металлов с помощью анаэробных сульфатредуцирующих бактерий, способных развиваться без доступа воздуха. В процессе жизнедеятельности эти бактерии образуют сероводород, при взаимодействии с которыми металлы переходят в нерастворимые сульфиды и осаждаются. В промышленности эти технологии могут быть использованы для извлечения сульфидов алюминия, кадмия, хрома, меди, магния, марганца и т.д. из промышленных стоков, шахтных вод и других промышленных растворов.

Несмотря на очевидную перспективность, применение биотехнологических методов вызывает определенные опасения, особенно если возможен непосредственный выброс микроорганизмов в окружающую среду. В этом случае необходима всесторонняя оценка возможных последствий их взаимодействия с флорой и фауной.

6.3. Пирометаллургия черных металлов

6.3.1. Сырьевая база

Черная металлургия, как отмечено в разд. 6.1, составляет основу металлургического комплекса. При этом практически 100% металла получают в процессе пирометаллургической переработки, базовой продукцией служат чугуны и сталь. Чугуны используют в литейном производстве и как полуфабрикат для получения стали.

Непрерывными атрибутами пирометаллургического процесса являются шихта, топливо, огнеупоры и соответствующее оборудование, которое рассматривается по мере описания конкретных технологий.

Шихта — это смесь рудных и флюсующих материалов, оптимальных по химическому и минералогическому составу для пирометаллургической переработки с получением товарного металла или сплава и шлаков, состоящих преимущественно из смеси веществ пустой породы и флюсов. В шлаки переходит также большая часть вредных для качества металлов примесей, например серы и фосфора.

Основными составляющими доменной шихты являются железные руды, агломерат, окатыши. Мировой объем добычи железных руд достигает 1,3 млрд т/год.

По химическому составу железные руды в большей части представлены магнетитами, гематитами, бурыми железняками и сидеритами.

Магнетитовые руды (магнитный железняк) содержат одноименный минерал Fe_3O_4 (72,4% Fe), обладают магнитными свойствами. Руда состоит из плотных кусков с мелкокристаллическим строением, включает до 55-60% Fe, 0,2-2,5 S, 0,02-0,7 P. Наиболее крупные месторождения этих руд в СНГ: Соколовское, Сарбайское (Казахстан), Курская магнитная аномалия (КМА), Оленегорское (Мурманская область), Качканарское (Свердловская область).

Гематит Fe_2O_3 (красный железняк) в чистом виде имеет 70% Fe, руда менее прочна, чем магнетитовая, но концентрация Fe достигает таких же значений (55-60%). Наиболее крупные месторождения: Криворожское, Атасуйское (Казахстан).

Бурые железняки представлены водными минералами *лимонитом* ($2Fe_2O_3 \times 3H_2O$) и *гетитом* ($Fe_2O_3 \times H_2O$). Это рыхлая порошковая руда землистых цветов и строения, содержащая обычно 37-40% Fe. Наиболее крупные месторождения: Керченское, Лисаковское и Аятское (оба — Казахстан).

Сидеритовые руды образованы одноименным минералом сидеритом (карбонатом железа $FeCO_3$), имеющим 48,3% Fe (в рудах примерно

30% Fe). Наиболее значительное месторождение сидеритовых руд (Бакальское) находится на Южном Урале.

Ряд руд, кроме железа, содержит и другие металлы, т.е. является комплексным. При доменной плавке таких руд получают специальные и легированные чугуны (хромистые, хромо-никелевые, ванадиевые, марганцевые и т.д.).

Наличие в рудах пустой породы, преимущественно кислых оксидов кремния и алюминия, требует введения в шихту для производства чугуна основных флюсов, обычно известняка. Смесь кислых и основных оксидов при плавке на чугун образует шлаки с хорошей жидкотекучестью при 1450°С.

Современная технология доменной плавки нуждается в богатых по железу и хорошо окискованных материалах. Этого достигают обогащением руд, агломерацией или обжигом окатышей. Значительную часть агломерата и окатышей производят офлюсованными, с основностью, близкой к единице. Лишь в некоторых случаях непосредственно в доменную плавку поступают богатые железные руды и известняк. В состав доменной шихты, помимо рудной части и флюсов, входят топливо (кокс) при расходе его на уровне 400-500 кг/т чугуна, а также ряд отходов производства (колошниковая пыль, конвертерные шлаки и т.п.) и специальных добавок.

6.3.2. Производство чугуна

Чугун в подавляющем числе случаев получают в доменных печах, относящихся к агрегатам шахтного типа. Современные доменные печи представляют весьма крупные сооружения общей высотой до 40 м и более, массой свыше 10 тыс.т, достигают в объеме 5000-5500 м³, рассчитаны на выплавку 10-18 тыс.т чугуна в сутки. Мировое производство чугуна находится на уровне 790 млн т/г. (2005 г.), в том числе КНР — 330, Россия — 48, Япония — 83, США — 36.

6.3.2.1. Устройство доменной печи и схема производства чугуна

В плане доменная печь имеет круглое сечение, ее вертикальный разрез по диаметру представлен на рис. 6.1.

Колошник — верхняя цилиндрическая часть печи, служит для загрузки шихтовых материалов и отвода газов, который осуществляют через боковые входящие трубы. Загрузку шихты производят через запыльный аппарат. Он состоит из большого конуса с воронкой, перекрывающего колошник, и малого конуса с воронкой, вращающейся вокруг

своей оси. Такая конструкция устраняет выбросы газов в атмосферу и обеспечивает равномерное распределение материалов по сечению печи. Колошник для предотвращения разрушения шихтой футерован несколькими рядами стальных защитных плит, имеющих форму сегментов.

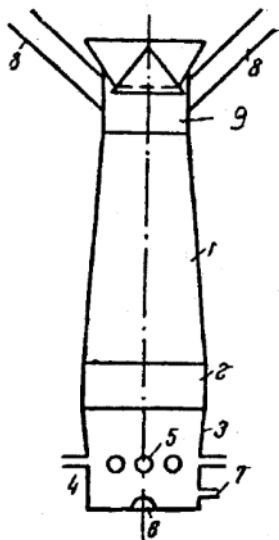


Рис. 6.1. Профиль доменной печи:

- 1 — шахта; 2 — распар;
- 3 — заплечики; 4 — горн; 5 — фурмы; 6 — чугунная летка; 7 — шлаковая летка; 8 — газопровод; 9 — колошник

Шахта — наибольшая по высоте часть печи, конусность которой способствует опусканию материалов, их разрыхлению и созданию оптимального потока газов. Она сопрягается с нижней конической частью — *заплечиками* — через цилиндрическую часть — *распар*. Последний создает более плавное сопряжение, снижающее возможность задержки шихтовых материалов и образование «мертвого пространства» при переходе к заплечикам. Их обратная конусность соответствует уменьшению объема материалов при образовании расплава чугуна и шлака. В своей наиболее широкой части (распаре) диаметр современных доменных печей достигает 10,9-16,5 м. Распар, шахта и заплечики имеют шамотную футеровку и систему охлаждения, позволяющие увеличивать срок службы печи. Лучшая из систем охлаждения (испарительная) разработана в СССР и используется во многих странах.

Горн расположен под заплечиками печи, делится на верхнюю (фурменную) часть и нижнюю (металлоприемную). В нем протекают основные высокотемпературные процессы доменной плавки: горение кокса (топлива), взаимодействие между жидкой фазой, газом и топливом, накапливаются чугун и шлак.

В связи с целевым назначением горна в нем размещают устройства (*фурмы*) для подвода дутья и топливных добавок в печь, *летки* для выпуска шлака из верхней части металлоприемника и летки для выпуска чугуна в нижней части последнего. Количество фурм в печах объемом 3000-5000 м³ составляет 24-28, они подсоединены к кольцевому воздухопроводу с внутренним диаметром до 1500 мм. Количество леток для шлака на крупных печах равно двум, для чугуна их

число достигает 2-4, что обеспечивает бесперебойный и своевременный выпуск этих продуктов. Поскольку температура в металлоприемнике составляет 1500-1600°C, а в верхней части горна она еще более высока, то стенки горна и его нижняя часть (*лещадь*) футерованы углеродистыми блоками и интенсивно охлаждаются плитовыми холодильниками. Высота *лещади* может превышать 5,5 м.

Доменная печь опирается на *фундамент*, наружная часть которого выполняется из жароупорного бетона, а заглубленная в землю часть представляет мощный железобетонный массив.

Основными величинами, характеризующими размеры рабочего пространства доменной печи, являются ее полезная высота и полезный объем. *Полезной высотой* считают расстояние от уровня оси чугунной летки до уровня засыпи на колошнике. Она составляет 88% полной высоты. *Полезный объем* равен объему печи по ее полезной высоте и заполнен перерабатываемыми материалами и продуктами плавки.

Доменная печь — лишь элемент, хотя и весьма важный, огромного и сложного хозяйства доменного цеха, в которое входят также рудный двор, устройство для подачи шихты в печи, воздухонагреватели, системы газоочистки, литейный двор.

Доставку шихтовых материалов с бункерной эстакады рудного двора на колошник и загрузку их в приемную воронку засыпного аппарата производят наклонным *скиповым* подъемником (вагонетками объемом до 14 м³ и более) на тросовой тяге. Разработаны также *конвейерные системы* сквозной подачи материалов из бункерной эстакады на колошник доменной печи.

Воздухонагреватели позволяют поднять температуру дутья, подаваемого в доменную печь, до 1200-1400°C. В них сжигается смесь колошникового и коксового газов, которая направляется в насадку обогревателя, повышая ее температуру. К раскаленной насадке затем подают воздушное дутье для подогрева.

Доменные печи оснащены сложной системой газоочистки (разд. 6.3.2.2).

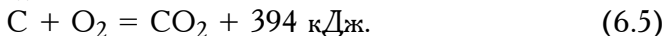
Чугун, выпускаемый из доменных печей (4-8 раз в сутки), по желобам литейного двора попадает в чугуновозные ковши грушевидной формы вместимостью до 140 т. Чугуновозы подают расплав к *миксерам* (емкостям жидкого металла) сталеплавильных цехов или к разливочным машинам, производящим чушковый чугун. Жидкие шлаки доменной печи шлаковозными чашами объемом до 24 м³ транспортируют к *грануляционным установкам*, где их охлаждают водой, или в цехи шлакопереработки.

6.3.2.2. Основные физико-химические процессы и продукты доменной плавки

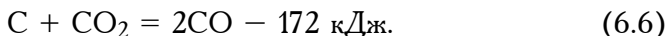
Материалы, поступающие в доменную печь (топливо, рудная часть, флюсы, воздух), претерпевают физические и химические изменения в соответствии с температурными зонами. В последних происходит горение топлива (кокса), восстановление оксидов железа и других элементов, науглероживание железа с образованием жидкого чугуна, формирование и плавление шлака, разложение карбонатов, удаление влаги и другие процессы.

Удаление влаги, включая гидратную, заканчивается в верхней части шахты, при температурах, не превышающих 400-600°C. Карбонаты разлагаются при 900-1000°C (известняк) и 600-800°C (доломит). Эти реакции идут с поглощением тепла и не являются главными. Основной физико-химический процесс доменной плавки, определяющий ее цель, составляет восстановление оксидов железа монооксидом углерода и углеродом.

Загруженное в доменную печь топливо опускается до уровня фурм и там сгорает в подаваемой через них под давлением 3-4 атм струе воздуха, нагретой до 1200-1400°C:

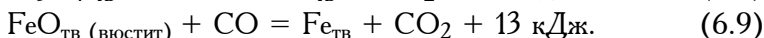
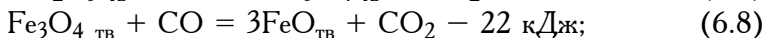
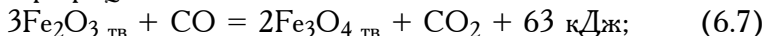


Диоксид углерода далее взаимодействует с углеродом кокса по реакции:



В фокусе горения развивается наивысшая температура доменной печи, достигающая 1850-1900°C.

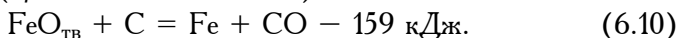
Оксид углерода, поднимаясь в верх печи, восстанавливает содержащиеся в рудной части оксиды в соответствии с правилом последовательности превращений А.А.Байкова:



Суммарный тепловой эффект реакций (6.7-6.9) положителен, поэтому температура газов в области восстановления оксидов железа оксидом углерода снижается незначительно.

Восстановление оксидов начинается уже в верхних горизонтах шахты печи (Fe_2O_3 при 350-400°C, Fe_3O_4 — при 600-800°C, FeO — при еще более высоких температурах) и заканчивается при 700-1000°C в ее нижней части и, в какой-то мере, в заплечиках (расплав вюстита в шлаке при 1200-1400°C).

Реакции (6.7-6.9) относятся к процессам так называемого *косвенного восстановления*. Восстановление вюстита возможно также твердым углеродом (*прямое восстановление*):



Прямое восстановление протекает с большим поглощением тепла и обычно реализуется в распаре и верхней части заплечиков доменной печи при температурах 850°C и более. Температурная зона развития только прямого восстановления лежит выше $1100\text{-}1200^{\circ}\text{C}$.

Соотношение железа, полученного в результате косвенного или прямого восстановления, оценивается примерно в равных долях.

Кроме оксида углерода, газовая фаза доменной печи в небольшом количестве (1,5-2,5%) содержит еще более сильный восстановитель — водород, который ускоряет процесс восстановления оксидов железа.

Наряду с оксидами железа, в доменной печи практически полностью восстанавливаются находящиеся в подчиненных количествах оксиды никеля, свинца, меди, цинка, фосфора, частично, за счет твердого углерода, — оксиды кремния, марганца, хрома, ванадия, титана и др. В значительной мере, за исключением цинка и свинца, эти элементы переходят в чугун. Наиболее вредно на качестве чугуна сказываются фосфор и сера. Первый придает выплавляемой из чугуна стали *хладноломкость* (пониженную прочность при отрицательных температурах). Сера сообщает стали *красноломкость* (пониженные механические свойства при повышенных температурах эксплуатации). Часть ее окисляется в верхних горизонтах доменной печи и удаляется с газами в виде сернистого ангидрида и сероводорода, часть переходит в шлак.

Восстановление рудного сырья заканчивается образованием железной губки, которая при контакте с коксом науглероживается, образуя железо-углеродистый сплав (чугун). Он формируется примерно на уровне распара и стекает по кускам кокса, дополнительно растворяя углерод. Чугун, содержащий 4,3% С, плавится уже при 1130°C .

Невосстановленная часть доменной шихты, представленная преимущественно кислыми (SiO_2 , Al_2O_3) и основными (CaO , MgO) оксидами пустой породы и золы кокса, составляет шлак. Он появляется уже в нижней части шахты, полностью синтезируясь в распаре, заперчихах и стекая в горн, в котором происходит разделение металлической фазы (плотность $6,0 \text{ г/см}^3$) и шлака (плотность $3,3\text{-}3,5 \text{ г/см}^3$).

Чугун содержит более 90% Fe, 1,7-4,5% С, некоторые количества кремния, марганца, фосфора, серы. По назначению чугуны подразделяются на *передельные*, предназначенные для переработки в сталь, и на *литейные*.

Основными компонентами *шлака* являются, мас. %: 35-45 CaO , 32-40 SiO_2 , 10-20 Al_2O_3 , 6-8 MgO , 0,5-1,0 FeO . Различают шлаки

кислые (основность 0,8-0,9), нейтральные (0,9-1,1) и основные (1,1-1,25). Их выход составляет 0,5-1,0 от массы чугуна.

Важнейшие физические свойства шлака — температура плавления и вязкость. Легкоплавкие шлаки имеют интервал плавления 1250-1300°С, тугоплавкие — до 1540°С. Динамическая вязкость нормально текучих шлаков равна 0,2-0,5 Па × с.

Доменный передел имеет значительное количество точек пылевыведения, воздействие которых стремятся элиминировать.

На рудных дворах пылящие материалы (за исключением агломерата, окатышей, кокса) увлажняют или покрывают их штабели известковым раствором, устраивают перекрытия бункеров для кокса и агломерата, запыленный воздух подбункерных помещений аспирируют и очищают, обычно в двух- и трехступенчатых системах с аппаратами мокрого типа. Наиболее эффективна очистка в электрофильтрах.

На литейном дворе над чугунными и шлаковыми летками устанавливают отсасывающие зонты, выделяющиеся газы очищают в электрофильтрах. Над разливочными машинами также устраивают перекрытия с аспирацией и последующей очисткой газов в рукавных фильтрах или электрофильтрах. Выход пыли, содержащей 50% Fe и 5-10% С, достигает 650 г/т чугуна.

При придоменной грануляции шлаков устанавливают укрытия с аспирацией и отводом газов через дымовую трубу. В последних присутствуют сернистый ангидрид и сероводород как продукты взаимодействия серы шлака с кислородом воздуха и водой, поэтому газы установки придоменной грануляции очищают от сернистых соединений в скрубберах (степень улавливания SO₂ до 90%).

Однако основные количества пыли и газов доменного передела удаляются через колошник доменной печи. Очистка их от каких-либо газовых примесей не производится, но хорошо развита система пылеулавливания.

Характеристика колошниковых газов: температура 175-250°С, 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; запыленность от ≤ 30 г/м³ (на подготовленном сырье и при работе колошника под давлением до 0,4 МПа) до 60 г/м³ (при низком давлении на колошнике и работе на неподготовленном сырье). Вынос пыли обычно достигает 100 кг/т чугуна.

Колошниковые газы проходят три стадии очистки от пыли: грубую, полутонкую и тонкую.

Грубую очистку осуществляют в газоходах и сухих циклонах высотой до 12 м и диаметром до 10-15 м при степени улавливания пыли до 80% и выходной запыленности газов 4-20 г/м³. Грубодисперсная

пыль первой стадии очистки, часто называемая колошниковой пылью, по составу близка к шихте доменных печей при доле в ней частиц крупностью +100 мкм, как правило, более 60%. Колошниковую пыль используют обычно в аглошихте.

Полутонкую очистку с эффективностью 80-96% производят в скрубберах (остаточное содержание пыли 0,45-1,60 г/м³). Уловленный шлам направляют на утилизацию или в шламохранилища.

Доменные шламы российских заводов содержат, %: 30-45 Fe, 45-70 оксидов железа, 3-20 CaO, 6-9 SiO₂, 10-25 C, 1,5-15 Zn, 0,2-0,6 S. Они дисперснее колошниковой пыли (5-30% частиц крупностью 100 мкм и более, 60-85% — размером 8-100 мкм и 10-20% — менее 8 мкм), их плотность — 2,7-3,8 г/см³, выход — порядка 2,5% от массы чугуна. В настоящее время разработано несколько вариантов применения доменных шламов, но степень их утилизации не превышает 50%.

Тонкая очистка газов доменных печей, работающих под невысоким давлением, осуществляется обычно в мокрых электрофильтрах, вместе с которыми устанавливают трубы Вентури (производительность до 380 тыс. м³/ч). Содержание пыли в газах после тонкой очистки снижается до 5-15 мг/м³.

Очищенный от пыли колошниковый газ используется как топливо в доменных воздухонагревателях, в коксохимии, мартеновских, прокатных цехах и на заводских электростанциях.

6.3.2.3. Интенсификация и технико-экономические показатели доменной плавки

Методы интенсификации доменной плавки, достаточно многочисленные, направлены прежде всего на повышение производительности печей и сокращение расхода кокса, доля которого в общей стоимости чугуна достигает 50%.

Один из путей интенсификации — улучшение качества шихты: ее *усреднение* и применение *офлюсованного сырья* (агломерата и окатышей). Последнее позволяет вывести из доменного процесса известняк, разложение которого увеличивает расход кокса. В результате применения агломерата с основностью 1,3-1,4 и более и окатышей с основностью 0,8-1,2 расход известняка снизился с 320 до 70 кг/т чугуна и менее, расход кокса сократился на 11%, а производительность доменной печи возросла не менее чем на 12%.

Повышение давления газов на колошнике (до 3-4 кН/м²). Впервые предложено в 1940 г. в СССР (Днепропетровский металлургический завод) и в США. Оно сопровождается сокращением их объема

и понижением скорости, что приводит к более ровному ходу плавильного агрегата и увеличению степени использования восстановительной способности газовой фазы, уменьшает пылевывос. Повышение давления достигается установлением дополнительного сопротивления на пути движения газов по выходу из доменной печи. Подъем давления до $2,5 \text{ кН/м}^2$ приводит к росту ее производительности на 15-20% и сокращению расхода кокса на 5-10%.

Значительное число мероприятий связано с улучшением качества дутья (постоянная влажность, подогрев, обогащение кислородом, комбинированное дутье).

Применение *дутья постоянной влажности* обусловлено тем, что колебания его естественной влажности в различные сезоны (десятилетия доли грамма зимой, $25-30 \text{ г/нм}^3$ летом) и даже в течение одних суток вызывают резкие изменения температуры дутья, восстановительной способности газов. При дутье постоянной влажности (около 25 г/нм^3) увеличение содержания в горновом газе концентрации восстановителей (CO и H_2) как продуктов взаимодействия паров воды с углеродом повышает производительность доменной печи примерно на 7%, снижает расход кокса на 2%. Мероприятие впервые реализовано на Кузнецком и Магнитогорском металлургических комбинатах (1950 г.).

Затраты тепла на разложение влаги компенсируют дополнительным нагревом дутья (9°C на $1 \text{ г H}_2\text{O}$ в 1 нм^3 его). Вдувание пара, не сопровождаемое соответствующим нагревом дутья, ведет к ухудшению технико-экономических показателей плавки.

Увеличение температуры *нагрева дутья* на каждые 100°C в диапазоне $900-1200^\circ\text{C}$ дает экономию кокса приблизительно 3% и ведет к росту производительности печи на 2-3%. В настоящее время средняя температура дутья достигает 1200°C .

Обогащение дутья кислородом предложено в 50-е годы 20 в. примерно в одно время в СССР, США, Японии. Оно интенсифицирует горение углерода у фурм, уменьшает количество отходящих газов, увеличивает температуру горна, тепло больше, чем обычно, сосредоточивается в нем. При возрастании содержания кислорода в дутье на 1% производительность печи повышается в среднем на 2% (Научно-...).

Однако концентрация высоких температур в узкой зоне, интенсивный теплообмен между газом и шихтой вызывают значительное сокращение области повышенных и умеренных температур, что уменьшает степень косвенного восстановления оксидов железа, резко понижает горизонт шлакообразования, нарушает плавный сход шихты и нормальный ход печи. По указанным причинам концентрацию кислорода в дутье не поднимают более чем до 24-26%.

Используя *комбинированное дутье*, можно увеличить степень обогащения дутья кислородом. Для этого на каждый дополнительный $1 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ вдувают около $0,65 \text{ м}^3$ природного газа или $0,4 \text{ кг}$ мазута. При такой технологии обеспечивается экономия кокса порядка $0,8 \text{ кг/м}^3$ природного газа, а степень обогащения дутья кислородом можно поднять до $35-40\%$. Идея впервые была реализована в СССР (Днепропетровский металлургический завод) и США (1957 г.).

Широкое применение комбинированного дутья ограничивается относительной дефицитностью углеводородных топлив, поэтому все большее внимание уделяется вдуванию в горн доменных печей гораздо менее дефицитных и дешевых *пылевидных углей*. Технология известна с 50-х годов 20 в. (США, Франция, Великобритания, Япония). Практика зарубежной черной металлургии, в частности Нидерландов и Японии, показывает, что количество пылеугля может превышать 200 кг/т чугуна при коэффициенте замены кокса углем $0,80-0,95$, если зольность последнего не более $7-8\%$.

Наряду с углем в фурмы доменных печей вдувают нефть (до 120 кг/т чугуна на заводе фирмы Kurr Mannesman, Германия), бытовые отходы пластмасс, а также железосодержащие материалы, в частности железорудные окатыши, и др.

С учетом факторов интенсификации, показатели работы современных доменных печей выглядят следующим образом: продолжительность пребывания шихты в печи $6-8 \text{ ч}$; коэффициент использования полезного объема печи (КИПО) — отношение полезного объема печи к среднесуточной производительности — $0,35-0,45 \text{ м}^3/\text{т} \times \text{сут.}$; удельный расход кокса $400-500 \text{ кг/т}$ чугуна, рудной части — $1700-2000 \text{ кг/т}$ чугуна, дутья $2800-3000 \text{ м}^3/\text{т}$ кокса; вынос колошниковой пыли $30-100 \text{ кг/т}$ чугуна. Производительность труда на современных заводах составляет более 8 тыс.т чугуна в год на одного работающего. Основные статьи себестоимости чугуна, %: исходные материалы — 42 , технологическое топливо — 50 , заработная плата и амортизация — по $1,5$.

Кампания доменной печи от задувки до выдувки и остановки на капитальный ремонт продолжается до $12-16 \text{ лет}$.

Застывший чугун тверд, хрупок, трудно поддается механической обработке. Поэтому его не применяют непосредственно, а используют как полупродукт для получения стали (передельный чугун) и производства чугунного литья (литейный чугун).

6.3.3. Сталеплавильный передел

6.3.3.1. Общая характеристика

Сталь — основной конструкционный материал народного хозяйства промышленно развитых стран, широко используемый во всех без исключения сферах материального производства. Он пластичен как в нагретом, так и в холодном состоянии, может быть подвергнут практически всем операциям механической обработки.

Мировой выпуск стали в 2004 г. впервые превысил исторический рубеж 1 млрд т (табл. 6.1), составив в 2005 г. 1,13 млрд т (КНР — 350 млн т). Максимальный объем ее производства в СССР (1988 г.) достиг 163 млн т (первое место в мире). Следует отметить потрясающий рост выпуска стали в КНР за 1995-2005 гг. и давно стабилизированное производство Северной Америки и Японии. Вместе с тем по годовому производству стали на душу населения КНР только в 2004 г. впервые превысила среднемировые показатели, по-прежнему значительно уступая более развитым странам.

Таблица 6.1

Производство стали, млн т

Годы	1950	1970	1990	1995	2005
Мир в целом	189	595	770	735	1113 (175)
КНР	0,8	18	66	94	350 (262)
США	91	137	111	—	94 (310)
Япония	—	92	112	99	112 (896)
СССР, Россия ¹	—	—	154	80 ¹	67 ¹ (471)

¹ — Россия. В скобках — на душу населения, кг/год

Основным условием превращения чугуна в сталь является снижение содержания в нем углерода с 1,7-4,5% до 0,01-1,7% за счет выжигания кислородом. Углерод и другие излишние для стали примеси жидкого чугуна (Si, P, S, Mn) соединяются с кислородом гораздо энергичнее, чем железо и удаляются в виде газа (CO), а также в форме оксидов кремния, фосфора, марганца, сульфатной и сульфидной серы, которые, соединяясь с вводимыми флюсами, образуют расплавленный сталеплавильный шлак.

При переделе чугуна в сталь дополнительно могут вводиться *легирующие добавки* (хром, никель, ванадий, титан и др.), придающие металлу специальные свойства (износостойкость, коррозионную устойчивость, вязкость, высокую прочность и т.п.).

В настоящее время в мировой черной металлургии доминируют два основных способа производства стали: кислородно-конвертерный процесс (ККП) и электроплавка. На долю первого в 2003 г. пришлось более 63% выплавки стали, второго — свыше 30%. В некоторых странах (Россия, Украина, Польша, Индия) еще применяется уже устаревший внедренный ранее при участии СССР мартеновский способ (3.4% мировой выплавки). Доля мартеновского способа в нашей стране пока заметна, однако, в соответствии с общемировой тенденцией, быстро сокращается, %:

Год	1990	1999	2005
Конвертерный способ	35	—	59,2
Электроплавка	13	—	20,4
Мартеновский способ	52	27	20,4

В близком будущем (2010 г.) намечается полный вывод мартеновских печей из эксплуатации на передельных заводах России. Процесс потерял статус основной технологии в природопользовании и далее не рассматривается.

Способы производства стали являются периодическими.

6.3.3.2. Кислородно-конвертерный процесс

Родина основного варианта процесса — Россия. В 1933 г. инженер Н.И. Мозговой, предложив применять кислород в сталеплавильном производстве, уже в 1936 г. впервые в мировой практике осуществил *продувку* чугуна кислородом *сверху* (в 1,5-тонном агрегате). Была доказана ее безопасность и опровергнуто убеждение о возможных взрывах при продувке.

В 1952 г. в Линце и в 1953 г. в Доноване (оба в Австрии) были пущены промышленные цеха с верхним кислородным дутьем. Технология в честь названных городов получила известность как LD-процесс. В СССР промышленное освоение LD-технологии было начато в 1956 г. на Днепропетровском металлургическом заводе (Украина). В настоящее время в мире работают 254 цеха с 660 конвертерами, в том числе большегрузными емкостью по стали свыше 300 т (Колпаков...).

Сущность технологии заключается в том, что через жидкий чугун, залитый в конвертер, продувают технически чистый (95% O₂) кислород, окисляющий углерод и другие примеси. Процесс отличают высокая скорость окислительных реакций, обуславливающая минимальную длительность продувки, простота конструкции конвертера и управления

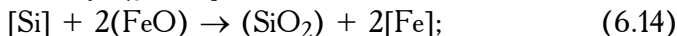
его работой, малые капитальные затраты на единицу продукции. Однако решающее преимущество конвертерного процесса — его автогенность, не требующая использования топлива, роль которого выполняют выжигаемые за короткий (10-30 мин) период продувки углерод, кремний, фосфор и марганец чугуна.

Углерод и другие примеси окисляются как непосредственно кислородом дутья, так и кислородом, переходящим в шлак в форме оксида железа (FeO) и в металл — в виде растворенного кислорода [O] (здесь и далее круглые скобки — шлаковая фаза, квадратные — металлическая). В частности, для случая кислорода дутья имеем:



Аналогично (6.13) окисляются марганец до MnO и фосфор до P₂O₅.

Взаимодействие примесей, например кремния с кислородом шлака и металла, выглядит следующим образом:



Так же протекают реакции удаления марганца и фосфора.

В шлак, наряду с кремнием, марганцем и фосфором, переходит 30-40% серы, 10% ее переводится в газовую фазу. Остаточные количества серы и других примесей удаляют последующим внепечным рафинированием металла синтетическими шлаками и иными реагентами в сталеразливочных ковшах.

Тепла, выделяемого при окислении примесей, достаточно для повышения температуры с 1450°C (чугун) до 1650-1700°C в конце продувки. Простой между продувками стремятся свести к минимуму, чтобы предотвратить существенное остывание конвертера.

Исходные материалы кислородно-конвертерного процесса представлены жидким чугуном (обычно 78-90% металлической части шихты) и скрапом (остальное). В мировой практике используют чугун с широким интервалом содержания основных примесей, %: 0,3-1,2 Si, 0,3-2,2 Mn, 0,08-0,30 P, 0,02-0,06 S.

Жидкий чугун до заливки в конвертер хранят в миксерах — цилиндрических емкостях с горизонтальной осью вращения. Они имеют кожух из стального листа, футерованный магнезитовым кирпичом, вмещают до 2500 т чугуна и отапливаются с торцов горелками или форсунками. В миксерах происходит также выравнивание химического состава чугуна различных выпусков, что стабилизирует работу конвертера.

Конвертер имеет грушевидную форму, сварен из толстолистовой стали и футерован изнутри огнеупорами. В верхней его части находится горловина, через которую производится загрузка исходных материалов, выгрузка продуктов плавки и отвод газов. В России эксплуатируют большегрузные конвертеры емкостью до 350-400 т стали, производящие в час 400-500 и более тонн металла. Их габариты: диаметр — до 6,7 м, высота — до 9,0 м.

В соответствии с основным характером образующихся шлаков конвертеры футеруют основными огнеупорами (смоло-доломитовый и смоло-доломито-магнезитовый кирпич), расход которых достигает 10 кг/т стали. Кампания конвертеров, футерованных периклазоуглеродистым кирпичом, достигает 8500 плавов при расходе огнеупоров 0,2-2,0 кг/т стали (Япония).

Цикл конвертерной плавки начинают с завалки скрапа через горловину наклоненного конвертера. Масса отдельных кусков скрапа не должна превышать 3,5 т. Затем, не меняя положения агрегата, заливают жидкий чугун из чугуновозных ковшей (рис. 6.2). После заливки чугуна конвертер ставят в вертикальное положение, в его рабочее пространство вводят водоохлаждаемую кислородную фурму с 3-5 соплами и сразу включают подачу кислорода (давление 0,9-1,4 МПа, скорость вдвухания 500 м/с и более). Фурму, в зависимости от вместимости конвертера, устанавливают в 0,7-3,0 м от уровня спокойной ванны. Одновременно с началом продувки загружают первую порцию флюсов, в основном негашеной высокоактивной извести крупностью 20-60 мм, в некоторых случаях — плавикового шпата и бокситов (разжижители шлаков), железной руды (охлаждающие добавки). Остальное количество шлакообразующих вводят, как правило, в течение первой трети продувки. Продувку заканчивают при достижении заданного содержания углерода, фосфора и серы.

Выпуск стали в ковш емкостью до 400 т производят через летку конвертера, сливая одновременно часть шлака (слоем 200-300 мм) для предотвращения быстрого охлаждения металла в ковше. Основную часть шлака выдают в шлаковую чашу (рис. 6.2). Его состав, мас. %: 10-20 FeO, 45-55 CaO, 2-6 MgO, 13-21 SiO₂, 4-7 MnO, 1-1,5 P₂O₅.

Завершающей операцией конвертерного производства является внепечная обработка расплавленного металла с целью повышения его качества (разд. 6.3.3.4).

Наряду с основным вариантом ККП при дутье сверху все больше распространяется получение стали с использованием комбинированного дутья, достигшее 25-30% ее выплавки. В этом варианте через пористые огнеупорные блоки или фурмы, установленные в днище, вдвухают инертный газ (аргон, азот, СО₂) или кислород в оболочке защитного

газа (природного, пропана). Вдувание обычно начинают за несколько минут до прекращения продувки сверху и продолжают еще столько же после ее окончания. Применение донной продувки способствует интенсивному перемешиванию ванны, что приводит к более эффективному удалению примесей, снижению содержания закиси железа в шлаке и повышению выхода годного металла примерно на 1%.

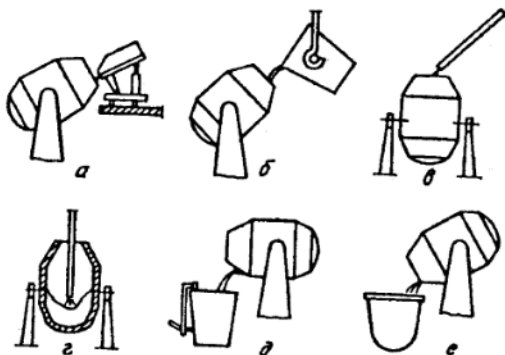


Рис. 6.2. Технологические операции кислородно-конвертерной плавки:

а — завалка скрапа; б — заливка чугуна; в — загрузка шлакообразующих (сыпучих) материалов; г — введение в конвертер фурмы и включение подачи кислорода; д — выпуск стали из конвертера; е — слив шлака из конвертера

Усредненные газы конвертерной плавки с верхней и нижней продувкой имеют, %: 67-79 CO, 13-16 CO₂, по 0-3 H₂ и H₂O, 5-14 N₂. Их запыленность обычно равна 10-30 г/м³, количество пылевых частиц размером 5 мкм и менее составляет 55% при верхней продувке и 90% — при выпуске стали.

Отходящие газы за конвертерами в ряде случаев дожигают в пределах охладителя конвертерных газов (ОКГ), используя две схемы: полное дожигание оксида углерода за счет подсоса воздуха в охладитель (коэффициент α избытка воздуха $\geq 1,0$ на выходе из ОКГ); неполное дожигание при $\alpha = 0,15-0,75$ (Реконструкция...).

Дожигание оксида углерода обязательно, если далее следует очистка газа в электрофильтрах. В последних из-за постоянных искровых разрядов возможен взрыв газовых смесей при концентрациях оксида углерода 12,5-75%. В отходящих газах должно оставаться 4-8% кислорода.

При других способах очистки дожигание газов не производят ($\alpha = 0,0-0,11$).

Для очистки обычно используют мокрое пылеулавливание (скрубберы, трубы Вентури). Электрофильтры, как уже отмечено, устанавливаются только при полном дожигании оксида углерода.

При мокрой газоочистке образуются конвертерные шламы в количестве 1,5-2,0% от массы металла (их плотность 3,5-5,0 г/см³). Они содержат, %: 50-66 Fe; 90-92 оксидов железа; 5-12 CaO; 1,5-2,5 SiO₂; 1-2 C; 0,2-4 Zn; 0,04-0,2 S. Их гранулометрический состав: 30-35% частиц крупнее 100 мкм; 50-60% — фракция 8-100 мкм; до 20% — частицы менее 8 мкм.

В настоящее время освоено конвертерное производство ряда высококачественных сталей: для труб в северном исполнении, электротехнических, коррозионностойких и других легированных марок. В структуре их себестоимости основную долю (до 86% общей стоимости) занимают расходы на металлическую шихту, текущие затраты по переделу равны 19%, до 3,0-3,5% приходится на вспомогательные материалы. Выход готового металла составляет 89-91%.

6.3.3.3. Электроплавка

Потребности народного хозяйства в высококачественных конструкционных материалах непрерывно возрастают. Особо высококачественные стали имеют малые концентрации серы (ниже 0,05%) и фосфора (менее 0,04%), кислорода, неметаллических включений и других вредных примесей, содержат различные легирующие элементы (хром, никель, вольфрам, молибден, титан, ванадий и т.п.). Такие стали варят в электрических печах. В них можно создавать и точно регулировать необходимую температуру, включая весьма высокую, проводить плавку в вакууме и контролируемой атмосфере (окислительной, восстановительной, нейтральной).

Конструкции электрических печей разнообразны: дуговые, индукционные, плазменные, электронно-лучевые и др. Основное количество электросталей выплавляют в *дуговых* и *индукционных печах*. Наибольшее распространение получили трехфазные дуговые сталеплавильные печи (ДСП) переменного тока с тремя электродами и непроводящей подиной (рис. 6.3). В них электрические дуги горят непосредственно между каждым из электродов и металлической садкой. Нагрев металла происходит в основном за счет тепла, выделяемого дугами. Впервые промышленные дуговые печи были построены 120 лет тому назад. За это время их единичная мощность выросла со 100 до 100 тыс. кВт.

Мощные ДСП имеют диаметр ванны около 7,0 м, глубину 1,5 м, общую высоту до 5 м, вторичное напряжение трансформатора 160-600 В, диаметр электрода (графитированного, угольного) 600 мм.

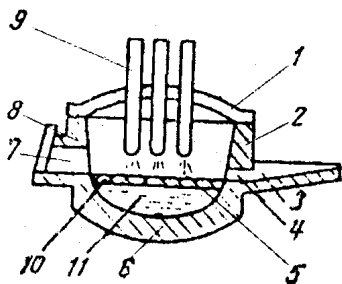


Рис. 6.3. Схема дуговой электропечи:

- 1 — свод; 2 — стенки; 3 — желоб; 4 — сталевыпускное отверстие; 5 — электрическая дуга; 6 — подина; 7 — рабочее окно; 8 — заслонка; 9 — электроды; 10 — шлак; 11 — металл

Графитовые электроды по сравнению с угольными более прочны, имеют меньшее электросопротивление, т.е. допускают большую плотность тока, но в 2-3 раза дороже угольных. Печи снабжены механизмами наклона как в сторону выпуска металла (на угол $40-45^\circ$), так и в сторону рабочего окна ($10-15^\circ$). Их вместимость достигает 400 т.

В последние 20-25 лет все большее внимание уделяют внедрению печей постоянного тока. Их использование сокращает расход графитовых электродов в 1,5-2,0 раза, электроэнергии — на 5-10%, ферросплавов и огнеупоров — на 15-20%, увеличивает выход металла на 2-4%. Снижа-

ются также уровень шума, выделение технологических газов и пылей, стабилизируются состав металла, электрический режим. Последнее обусловлено тем, что если при переменном токе электрод работает то анодом, то катодом 50 раз в секунду, и это снижает устойчивость горения дуги, то при использовании постоянного тока электрод служит только катодом, эмиссионная способность которого выше и устойчивее.

За рубежом освоены печи постоянного тока емкостью более 200 т при мощности 100 МВт, обычно с одним электродом, при напряжении 600-800 В, силе тока дуги до 140 кА, ее длине до 800 мм против 250-300 мм при трехфазном токе.

Футеровку дуговых электросталеплавильных печей выполняют из основных (магнезито-хромитовых, хромо-магнезитовых, магнезитовых) или кислых (динасовых) огнеупоров. Наиболее распространены печи с основной футеровкой.

В соответствии с типом огнеупоров, плавку реализуют основным или кислым процессами.

При производстве стали в *основных* электропечах шихту составляют стальной лом, легированные металлические отходы, передельный чугун, шлакообразующие, легирующие добавки, раскислители и другие материалы. Плавки ведут двумя способами: с полным окислением и без окисления примесей.

Процесс с *полным окислением* проводят в тех случаях, когда перерабатывают материалы с повышенным содержанием фосфора и серы. Для окисления названных, других неметаллических включений и углерода загружают железную руду. В ряде случаев процесс ускоряют вдуванием в печь кислорода. Для связывания окисленных примесей и нормального шлакообразования, наряду с железной рудой, в печь присаживают известь или известняк (1,5-2,0% от садки), плавиковый шпат и другие добавки.

После окисления переходят к *восстановительному периоду плавки* с целью *раскисления* (обескислороживания) металла и удаления серы. На этом этапе, используя сильные восстановители (молотый кокс, 75%-й ферросилиций, силикокальций, алюминий), переокисленную часть стали (оксиды железа и марганца) восстанавливают до металла. Конечный шлак восстановительного периода имеет состав, %: 55-60 (CaO + CaF₂); 18-23 SiO₂; 9-14 MgO; 5-10 Al₂O₃; по 0,5 и менее FeO, MnO, S.

В крупнотоннажных ДСП, в которых трудно создать восстановительную атмосферу из-за подсоса воздуха, восстановительный период, как правило, отсутствует. В этом случае вслед за расплавлением шихты и окислением рудой примесей окончательное их доокисление производят кислородом через сводовую фурму до заданного содержания углерода в металле. После продувки сталь предварительно раскисляют в печи силикомарганцем или ферромарганцем, выпускают ее в сталеразливочный ковш, где окончательно обескислороживают ферросилицием и алюминием.

Плавка *без окисления* (*переплав*) применяется для легированных отходов, количество которых на заводах высококачественных сталей достигает 25-40% массы слитка, а также для отходов металлообработывающей промышленности. Процесс позволяет в наибольшей степени использовать легирующие элементы шихты и ферросплавы. Хотя здесь окислительный период обычно отсутствует, иногда практикуют непродолжительную продувку металла кислородом. Для перевода оксидов в шлак и защиты стали от окисления в печь добавляют некоторое количество извести.

Плавку в *кислых ДСП* применяют при производстве фасонных стальных отливок и отливок для ковкого чугуна. Так как сера и фосфор при кислых шлаках, содержащих до 50% и более оксида кремния, как правило, не удаляются, содержание этих примесей не должно превышать 0,03%. Преимущество плавки заключается в повышении стойкости футеровки рабочего пространства печи. Сам технологический процесс аналогичен плавке с окислением в основной ДСП.

Электросталеплавильное производство характеризуется относительно небольшим газо- и пылевыведением. Средний состав газов за период плавки равен, мас. %: 4-16 CO; 12-16 CO₂; 5-10 O₂; 58-68 N₂.

Выбросы электродуговых печей составляют, кг/т металла: 1,2-1,5 CO; 0,25-0,30 NO_x; 7-10 пыли. При работе вытяжной системы объем газов, откачиваемых из печи, с целью дожигания CO должен быть увеличен не менее чем на 100%. Их очистка осуществляется обычно в скрубберах и мокрых электрофильтрах, применяют также рукавные фильтры. Для печей емкостью 5-10 т используют установки с зернистым слоевым фильтром.

Химический состав шламов газоочистки электродуговых печей существенно зависит от марок выплавляемых сталей и изменяется в широких пределах, мас. %: 30-55 Fe; 2-12 SiO₂; 0,3-10 Al₂O₃; 15-17 CaO; 5-27 MgO; 1,5-5,5 MnO; 0,02-0,25 P₂O₅; 0,02-0,5 S_{общ}; до 10 Cr; до 8 Ni; до 1 Pb. Шламы достаточно плотны (3,0-4,5 г/см³) и мелкодисперсны:

Фракция, мкм	+100	100-10	10-5	-5
Массовая доля, %	0,1-7,0	17-48	20-40	20-40

Технико-экономические показатели плавки в дуговых печах: продолжительность 4-6 ч, расход электроэнергии 500-800 кВт·ч и электродов — 5-9 кг на 1 т стали, выход годного металла 88-90%, стоимость шихтовых материалов 50-60% от себестоимости последнего.

В ряде случаев для выплавки высококачественных легированных сталей и сплавов специального назначения применяют индукционные бессердечниковые печи. Переменный ток, подводимый к индуктору (первичной обмотке, расположенной по периферии печи), возбуждает ток в расплаве металла в тигле, служащего вторичной обмоткой. Наиболее крупные печи работают на токах промышленной частоты (50-60 Гц) и имеют вместимость до 60 т. Тигли изготавливают как из основных (магнезитовых), так и кислых (молотый кварцит) огнеупоров.

Поскольку шлак не обладает металлическим типом проводимости, то он нагревается не в переменном магнитном поле, а за счет передачи тепла от металла и, в сравнении с последним, имеет более низкую температуру. Данное обстоятельство исключает активные обменные реакции между шлаком и металлом, и удаление вредных примесей (серы и фосфора) из стали затруднено. Как следствие, при индукционной плавке необходимо использовать шихту с низким содержанием фосфора и серы. Обычно применяют индукционные печи с кислой футеровкой. Их стойкость достигает 150 плавов, основная футеровка выдерживает только 10-100 плавов.

Преимущества индукционных печей: возможность выплавки металла с низким содержанием углерода вследствие исключения науглероживания стали (отсутствуют электроды); равномерность температурного поля, способствующего выравниванию состава расплава, доступность нагрева его до любых температур; снижение поглощения газов сталью, которое практически исключается относительно легкой реализацией плавки под вакуумом.

При плавке стали в индукционных печах газовыделение незначительно, а пылевывос в 5-6 раз меньше, чем в электродуговых печах.

Электросталеплавильное производство постоянно совершенствуется за счет внедрения передовых технологий. В последние годы внедрены, например, донная продувка металла кислородом, вдувание угольного порошка и природного газа, дожигание СО в рабочем пространстве, применение пенистых шлаков, эркерный выпуск плавки, практика оставления в печи шлака и части металла, сводовые шахтные подогреватели шихты (Смоляренко...).

Наряду с рассмотренными существуют *специальные* виды *электрометаллургии*. Их используют для переплава слитков или заготовок, полученных в массовом производстве. Переплав существенно повышает качество стали вследствие удаления из нее газов и неметаллических включений и получения однородных слитков. В настоящее время известно несколько его видов (вакуумно-дуговой, электронно-лучевой, плазменно-дуговой, электрошлаковый).

6.3.3.4. Внепечная обработка и непрерывная разливка стали

Внепечная обработка является последней технологической операцией производства стали перед ее разливкой. Цель внепечной обработки — интенсификация выплавки стали и повышение ее качества путем частичного переноса процесса очистки от примесей в сталеразливочный ковш. Внепечная обработка может включать раскисление, легирование стали, ее вакуумную обработку, продувку инертными газами, рафинирование синтетическими шлаками и смесями.

Раскисление металла ставит задачей снижение в нем концентрации растворенного кислорода и возможность полного удаления продуктов раскисления. Вместе с тем даже кислород, оставшийся в металле в связанной в виде оксидных включений форме, значительно меньше ухудшает свойства стали, чем газообразный кислород. Наличие последнего приводит к появлению в застывшем слитке или изделии газовых пузырей (полостей).

Предварительное раскисление проводят непосредственно в процессе плавки, используя относительно слабые раскислители (силико-марганец,

75%-й ферро-марганец). Иногда все раскисление осуществляют только в ковше. В этом случае наряду с печными используют сильные раскислители (силико-алюминий, алюминий, ферро-алюминий, силико-кальций, карбид кремния и др.). В зависимости от степени раскисленности, различают кипящую, полуспокойную и спокойную стали.

Кипящая сталь раскисляется лишь частично и застывает с обильным выделением газов, представленных оксидом углерода (продуктом взаимодействия растворенных в жидком металле углерода и кислорода), образующим газополости в металле. *Спокойную сталь* диоксидируют избытком раскислителя. Это способствует получению слитка со сравнительно слабой сегрегированностью и плотным строением. *Полуспокойная сталь* по степени раскисленности и строению слитка занимает промежуточное место между кипящей и спокойной.

Значительную часть кипящей стали используют в прокатном производстве, где газовые полости при обжатии «завариваются». Обрезная часть слитка кипящей стали составляет 5-10%, у полуспокойной — менее 6%, у спокойной — 15-20%.

Одновременно с раскислением проводят *легиrowание* стали, используя чистые металлы (никель, кобальт, молибден, хром, ванадий, вольфрам, титан) или их ферросплавы.

Вакуумная обработка, в соответствии с законом Генри (разд. 2.6.6.3), за счет снижения внешнего давления позволяет уменьшить концентрацию газов в металле. Эта операция, в отличие от плавки в вакуумных печах, может быть использована в массовом производстве, в том числе рядовых сталей, выплавляемых в обычных металлургических агрегатах. Получила распространение практика 10-25-минутной обработки стали в ковше, размещенном в вакуумной камере с давлением 250-600 Па. Содержание водорода и азота снижается при этом на 20-30%, кислорода — до 4-10 раз (в кипящей стали). На крышке камеры обычно предусматривают устройство для введения в металл раскислителей и легирующих добавок, которое производят после дегазации.

В 2000 г. в мире было провакуумировано около 65 млн т стали, при этом потребность в операции росла быстрее, чем выпуск металла. Российские мощности обеспечивают вакуумирование 16-17 млн т/год стали, но потребность выше (более 21 млн т).

Из других вариантов вакуумной обработки следует отметить дегазацию стали при переливе ее из *ковша в ковш* или в *изложницу*, установленные в вакуумной камере. Этим достигаются более благоприятные условия для дегазации, так как струя при переливе разбивается на капли, что увеличивает дегазируемую поверхность. При разливке непосредственно в изложницы получают дополнительный эффект, связанный с исключением воздействия атмосферы при их наполнении.

Для сохранения результатов вакуумной дегазации, теряющихся при последующей разливке стали на воздухе, зеркало металла защищают шлаком, а струю металла — нейтральным газом.

Эффект вакуумной обработки существенно возрастает при ее совмещении с перемешиванием металла в ковше струей аргона, подаваемой в ковш снизу, или электромагнитным. Продувка ковша аргоном или азотом, если сталь не содержит нитридообразующих элементов, может применяться и как самостоятельный прием, без вакуумной обработки.

Рафинирование синтетическими шлаками заключается в том, что в ковш предварительно заливают 3-8% специально приготовленного жидкого шлака, а затем в него выпускают сталь. В процессе ударного эмульгирования и перемешивания металла и шлака поверхность их контакта возрастает в 10^4 - 10^5 раз. Это обуславливает высокую скорость взаимодействия данных фаз, достаточно эффективное рафинирование обеспечивается за 5-10 мин. Обычный состав синтетических шлаков, мас. %: 40-45 Al_2O_3 , 50-55 CaO. Степень десульфурации металла достигает 50-80%, количество оксисульфидных включений в нем снижается в 2,0-2,5 раза.

Аналогичный эффект дает обработка стали *синтетическими смесями* — в виде порошковой проволоки или порошкообразными. Порошковая проволока представляет собой стальную оболочку с заключенным в нее порошком. Присадка ее в ковш производится с использованием специального оборудования (подающей шестерни и промежуточной направляющей катушки). Порошкообразные реагенты в количестве нескольких килограммов на 1 т стали вдувают в расплав струей инертного газа (аргона) через погруженную в металл футерованную трубу. Используют порошки CaO, CaO + CaF_2 , CaC_2 (карбида кальция), SiCa + CaO и др. В основных ковшах, футерованных магнезитом, удаляется до 90% S и уменьшается количество неметаллических включений стали.

В последние годы технологии внепечной обработки значительно усовершенствованы. Из сталеразливочного ковша они все более превращаются в стационарные установки типа «ковш-печь» (УКП). Они обеспечивают стабильные режимы внепечной обработки, позволяют выполнить несколько таких технологий, повышающих качество металла.

Основная конструкция УКП представляет собой прямоугольную электрическую печь с закрывающим ее сводом. В нее сталеразливочным ковшом подается металл, температура которого при выпуске и транспортировке плавки падает. Это снижает эффективность внепечной обработки. Для ее повышения сталь заливают в УКП и подают электрическую нагрузку на токопроводы.

Первые установки ковш-печь были построены в 1965-1967 гг. за рубежом, в России — в 1978 г. (Ижорские заводы). Их основные

элементы: водоохлаждаемый свод с приводом его подъема и опускания; электрододержатели с приводами перемещения; портал с системой направляющих роликов для подачи материалов; вторичный токоподвод (короткая сеть); система газоудаления и очистки; бункера для шлакообразующих, раскислителей и легирующих добавок с системой взвешивания и дозирования; устройство для подачи порошковой проволоки (трайб-аппарат); установка для вдувания в металл порошкообразных материалов (извести и коксика); устройство для продувки металлов инертным газом; самоходный сталевоз с системой взвешивания; АСУТП внепечной обработки (Проектирование...).

Начало массового внедрения УКП в России относится к 1991 г. К 2006 г. введены 43 УКП общей производительностью 30 млн т стали. При этом 31 УКП закуплена за рубежом (Кац).

Стандартные характеристики российских УКП: вместимость по металлу 12-375 т; мощность электрического трансформатора до 20 МВА; сила тока в электродах 40 кА; вторичное напряжение 145-400 В; количество электродов — 3, их диаметр 300-400 мм; расход электроэнергии 35-45 кВт·ч и электродов 0,8 кг на 1 т металла; скорость разогрева стали до заданной температуры (1600°C) около 3-4°C/мин; продолжительность нагрева до 30 мин, общая продолжительность обработки 30-60 мин, стойкость футеровки до 600 плавов (Сидики...).

В последние годы в эксплуатацию вводится все больше двухстендовых УКП, обеспечивающих электродуговым нагрев металла, его продувку через верхнюю фурму и инъекцию в сталь порошковых материалов.

Разливка металла — заключительная стадия сталеплавильного процесса. Металл из ковша разливают в *изложницы* (сверху или сифоном) и на установках непрерывной разливки стали (УНРС) или, что то же самое, на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Основное количество (90-96%) в развитых странах проходит через МНЛЗ. В России в 2005 г. ее доля для стали составляла только 65%, хотя еще в военные годы большая часть цветных металлов в стране разливалась этим способом.

Наибольшее распространение получили МНЛЗ криволинейного и радиального типов, используют также установки вертикальные, в том числе с изгибом заготовок (рис. 6.4). Применяют и горизонтальные конструкции разливочных машин. Криволинейные МНЛЗ от радиальных отличает изогнутый кристаллизатор и больший радиус изгиба. Это обеспечивает их сравнительно небольшую высоту (10-12 м). У вертикальных она достигает 30-40 м, что вызывает значительные трудности при эксплуатации и удорожает строительство. Установки конструируют с 1, 2, 4, 6, 8 ручьями, что позволяет одновременно получить такое же количество слитков.

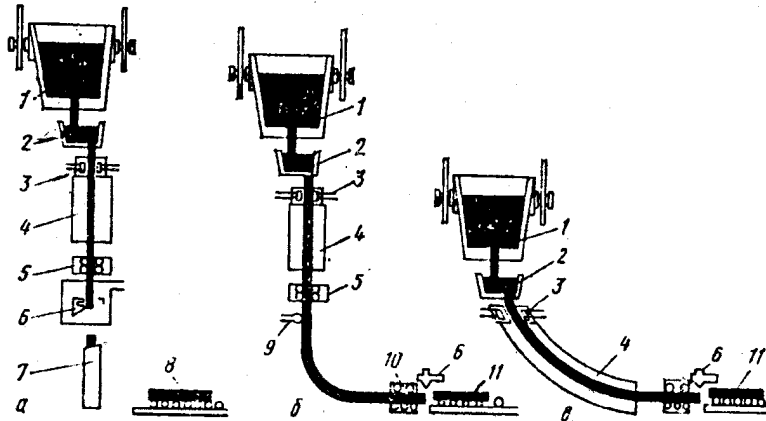


Рис. 6.4. Машины непрерывного литья заготовок:

а — вертикальные; б — вертикальные с изгибом заготовок; в — радиальные; 1 — разливочный ковш; 2 — промежуточный ковш; 3 — кристаллизатор; 4 — зона вторичного охлаждения; 5 — тянущая клеть; 6 — устройства для резки заготовок; 7 — затравка; 8 — рольганг; 9 — устройства для изгиба заготовки; 10 — устройство для охлаждения; 11 — отводящий рольганг

Сущность непрерывной разливки заключается в том, что жидкая сталь непрерывно выпускается из сталеразливочного ковша в промежуточный, а из него — в водоохлаждаемый кристаллизатор, представляющий своего рода сквозную изложницу. Перед началом разливки в кристаллизатор снизу вводят так называемую затравку, являющуюся его дном.

Образующийся слиток вытягивается из кристаллизатора при помощи валков с нажимным устройством. В зоне вторичного охлаждения поверхность слитка интенсивно сбрызгивается водой из форсунок до полного затвердевания. В зоне резки слиток разделяют на заготовки необходимой длины при помощи газовой струи или летучих гидравлических ножниц. Для предотвращения окисления металла в верхней части кристаллизатора создают защитную атмосферу (природный газ, пропан, аргон).

Скорость вытягивания слитка равна 0,4-10 м/мин и снижается с увеличением сечения заготовки. Для блюмовой заготовки оно достигает 520×520 мм, а для слябов их ширина может составить 2500 мм.

Прогнозируется все возрастающее использование промежуточного ковша УНРС для внепечной обработки металла. К середине 90-х го-

дов 20 в. таких установок в России было около двадцати. Они позволяют поддерживать температуру металла на уровне $\pm 4^\circ\text{C}$, подавать в него порошковую проволоку, продувать его инертным газом, задерживать механические включения при фильтрации металла через керамическую вставку (Кац).

МНЛЗ имеет ряд преимуществ перед другими методами разливки: обеспечивает 95-97%-й выход годного металла, меньшее загрязнение слитка, его более однородную структуру и состав; дает слитки различного сечения, в том числе заготовки для труб, балок, рельсов, чем исключается потребность в составах с изложницами и проката слитков на обжимных станах, блюмингах и слябингах. Годовая производительность УНРС превышает 1 млн т стали.

Идея и основные этапы развития непрерывной разливки металла и ее реализации в мире и нашей стране насчитывают почти 170 лет (Паршин...).

6.3.4. Прямое получение железа

Доминирующее положение современной технологии получения железа по схеме чугун-сталь не может заслонить ее кардинального недостатка — двухстадийности. На первой стадии (в доменной печи) оксиды железа, восстанавливаясь до железа, науглероживаются, образуя чугун. Последующий сталеплавильный передел, по сути, необходим в основном для того, чтобы удалить углерод из чугуна. Все возрастающим недостатком этой схемы является дефицитность коксующихся углей, весьма высокая степень загрязнения окружающей среды продуктами коксования. Крупнейший металлург акад. И.П.Бардин в свое время квалифицировал доменный процесс как расплату за грехи в области научных исследований. Поэтому в последние десятилетия достаточно интенсивно, на современной научной основе развиваются способы прямого получения железа непосредственно из руд, принципиально известные до появления доменных печей, так называемые методы «бескоксовой металлургии». Производительность соответствующих установок достигла 1-2 млн т/год по железу. Свыше десяти стран довели годовое производство железа прямого восстановления не менее чем до 1 млн т.

Применяемые в промышленных масштабах методы прямого получения железа из руд, в зависимости от физического состава получаемого продукта и температуры процесса, можно разделить на три группы. К первой относятся способы получения *губчатого железа* и *металлизированных окатышей*, реализуемые при относительно низких температурах, когда происходит только восстановление оксидов железа без плав-

ления пустой породы. Продукт получают в твердом виде и, как правило, переплавляют далее в электропечах. Ко второй группе принадлежат способы получения *крицы*, в которых температурные условия значительно выше. Это обеспечивает не только восстановление оксидов железа, но и расплавление пустой породы с образованием шлака. Частицы восстановленного металла свариваются между собой, образуя тестообразную *крицу*, также переплавляемую в электропечи. Третью группу составляют способы *жидкофазного восстановления железа*, осуществляемые при температуре выше точки его плавления (1537°C). Конечные продукты процесса — жидкий металл (*готовый продукт*) и *шлак*.

Помимо использования в электроплавке, железо прямого восстановления применяют как стальной лом в других сталеплавильных процессах, для переработки в железный порошок (губчатое железо), в доменных печах (*крица*).

Особенности различных методов прямого получения железа обуславливают разные требования к исходному металлургическому сырью и восстановителям. Для производства губчатого железа и металлизированных окатышей используют богатые, не содержащие вредных примесей руды или концентраты и малосернистые восстановители. Это объясняется тем, что пустая порода исходных материалов остается в восстановленном продукте и при последующей плавке может вызвать повышенный выход шлака, что делает процесс неэкономичным, а сера и другие примеси загрязняют металл. При производстве *крицы* вследствие перехода пустой породы в шлак, далее отделяемый от металла, возможно применение бедных руд и низкосортного топлива. При получении жидкого металла целесообразна переработка богатых пылевидных руд и концентратов, а также брикетов и окатышей. В качестве восстановителей во всех методах используют оксиды углерода, водород, их смеси, коксик, низкосортное твердое углеродистое топливо.

В начале 21 в. использовалось 19 бескоксовых методов получения металла. Построено около 150 установок, большая часть которых находится в эксплуатации. Суммарная годовая мощность всех установок составляет более 60 млн т, действующих — около 50 млн т. Размещение производства по регионам, млн т/год: 16 — Латинская Америка; 11,5 — Ближний Восток + Северная Африка; свыше 9 — Азия и Океания, включая Японию и Китай. Основные страны-производители, млн т/год: 6,7 — Венесуэла; 5,8 — Мексика; 5,4 — Индия; 4,7 — Иран; 3,1 — Саудовская Аравия; 2,6 — Россия; 2,4 — Египет. Более 92% металлизированного сырья получают с применением газообразного топлива.

В настоящее время наибольшее распространение имеют твердофазные способы производства губчатого железа (15%) и металлизированных окатышей (85%). Они разрабатываются уже более 45 лет. Их

мировой выпуск превысил 40 млн т. Быстрыми темпами в данной группе развиваются методы получения металлургических окатышей, реализуемые в шахтных печах (технология Мидрекс, метод Hyl-III), и производство губчатого железа по технологии Finmet.

Мидрекс-процесс (> 32 млн т/год в 2003 г.) разработан в США, используется в Канаде, ФРГ и других странах. В России по этой технологии работает Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК), производящий 1,7 млн т/год металлургических окатышей в четырех шахтных печах. Схема комбината включает получение окатышей из богатых концентратов КМА на барабанных грануляторах, их загрузку сверху в печь и восстановление при 900-950°C конверсированным с помощью диоксида углерода природным газом (около 65% H₂ и 35% CO). Конверсирование проводится в присутствии никелевого катализатора при 950-980°C. Металлизированные окатыши охлаждают в нижней части печи до 40-50°C смесью природного и колосникового газов.

Окатыши содержат до 95-96% Fe и 1,5-2,0% углерода. На 1 т металлургического сырья расходуется порядка 300 м³ природного газа и 115 кВт·ч электроэнергии. В настоящее время ОЭМК является крупнейшим в мире заводом прямого получения стали из окатышей.

Метод *Hyl-III* разработан и используется в Финляндии (производительность установки до 500 т/сут.), Малайзии (установка на 1,2 млн т/год), России (Лебединский ГОК, 1 млн т/год), и других странах (всего до 10 млн т продукции). Восстановление ведется водородом при повышенных давлении (до 0,55 МПа) и температуре (до 900-950°C). Степень металлизации окатышей составляет 92-95%, на 1 т конечного продукта расходуется 10,5-10,9 ГДж природного газа и около 90 кВт·ч. Расход водорода равен 500 нм³/т. Его получают различными способами: паровой конверсией природного газа; парокислородной газификацией угля при 1400-1450°C с жидким шлакоудалением; газификацией угля паро-воздушной смесью; из коксового газа.

По Hyl-III получают несколько металлургических продуктов: горячбрикетированное железо; холодные и горячие окатыши. Последние содержат до 5,5% углерода в форме Fe₃C и подаются непосредственно в сталеплавильный агрегат. Степень металлизации железа составляет 93-94% (Процесс...).

Способ производства губчатого железа по технологии Finmet разработан фирмами FIOR de Venezuela S.A. и Voest-Alpine Industrienlagenbau (VAI, Австрия). Технология основана на восстановлении железорудной мелочи (менее 12 мм) в кипящем слое (КС). Для лучшего перемещения руду первоначально нагревают в кипящем слое до 100°C, снижая в ней влагу до 0,1-0,2%. Сухую руду загружают в первый из четырех расположенных друг под другом модулей, имею-

щий температуру 550 °С. Модули представляют из себя печи КС диаметром 4,5 м, с производительностью 500 тыс. т/год готового продукта. В последней (нижней) печи температура составляет 780-800 °С. Руда движется вниз в противотоке с восстановительным газом, состоящим из смеси свежего конверсированного паром и отмытого от CO₂ отработанного природного газа. Давление газа в модуле равно 11-13 бар, степень металлизации железа достигает 93%. Восстановленный продукт, содержащий 0,5-3,0% углерода в форме цементита Fe₃C, брикетируется. Характеристика брикетов: плотность 5 г/см³, насыпная масса 2,8 т/м³, Fe ≥ 92,5%, Fe_{мет} 85%, пустая порода 2,8%. На производство 1 т металлizedированного продукта расходуется 12 ГДж природного газа, 150 кВт·ч электроэнергии и 2 м³ воды.

В 2001 г. способ Finmet реализован в Австралии (г. Порт Хедлэнд). На первых трех модулях достигнута проектная мощность 7000 т/сут. (2 млн т/год). Вторая такая же установка построена в г. Пуэрто Ордас (Венесуэла). Суммарная проектная мощность двух заводов равна 4,7 млн т/год готового продукта.

Помимо названных твердофазовых методов, практикуют также восстановление в трубчатых печах углем (5 млн т в 2003 г.), во взвешенном состоянии и др.

Твердофазовое железо прямого восстановления (ЖПВ) высокопористо, что обуславливает его пирофорность. Для исключения последнего применяют различные методы: поверхностное окисление остывающего ЖПВ, покрытие его жидким натриевым стеклом, горячее прессование продукта при 650 °С с увеличением плотности с 3,5 до ≥5,0 г/см³.

Кричное железо выдeldывают преимущественно во вращающихся печах, используя низкосортное топливо (коксовую и угольную мелочь, буроугольный полукокс). На разгрузочном конце печи температура достигает 1270-1300 °С. Продукт после охлаждения состоит из внешне тестоподобного шлака с включениями криц размером 5-30 мм. Его дробят и подвергают магнитной сепарации с выделением крицы и последующей ее переработкой в доменном или сталеплавильном производствах. Метод применяют в ФРГ, Японии, Китае, России (1955-1973 гг, ОХМК) и других странах (Паньчев).

Процессы жидкофазного восстановления имеют ряд преимуществ перед твердофазными или кричными: не требуется окускования железорудных материалов, не нужен кокс, резко возрастает скорость процесса. В последнее время это направление интенсивно развивается, в частности процесс «Корекс» и плавка в жидкой ванне (ПЖВ).

Корекс-процесс двухстадийн. Вначале проводят твердофазное восстановление руды газом в шахтной печи, а затем расплавление и довосстановление полученного продукта углем в ниже расположенной плавиль-

ной ванне с получением чугуна. Температура поддерживается за счет сгорания угля, загружаемого сверху плавильной печи, перед кислородными фурмами, расположенными над расплавом. Расход энергетического угля составляет 1050-1100 кг и кислорода — 580 м³ на т чугуна.

Корекс-процесс в промышленных масштабах с 1989 по 1998 г. использовали в ЮАР, с 1995 г. применяют в Южной Корее (700 тыс. т/год), а также в Индии.

ПЖВ относится к числу одностадийных способов жидкофазного восстановления железа. Наиболее перспективным ее вариантом является процесс «Ромелт» (русская плавка). Изобретенный в СССР в 1979 г. и первоначально предназначенный для шихт цветной металлургии (разд. 6.4.1.2), он оказался привлекательным и для черной металлургии. С 1985 г. его осваивали на опытно-промышленной печи Новолипецкого металлургического комбината. Печь представляет прямоугольную шахту, имеющую кессонированный пояс с двумя рядами фурм. Через нижний ряд в жидкую шлаковую ванну под давлением 400-800 кПа подается дутье, обогащенное кислородом до 40-50%, и уголь. Барботаж ванны создает огромную поверхность контакта между взаимодействующими фазами. Восстановление оксидов железа из шлакового расплава идет с большой скоростью как при их непосредственном взаимодействии с частицами угля, так и за счет восстановления оксидом углерода, продуктом сгорания угля в дутье. Для формирования нужного состава шлака в печь непрерывно загружают известняк. Выходящий из шлака газ вместе с летучими угля дожигается до диоксида углерода и воды верхним рядом фурм, не погруженных в расплав.

Дожигание оксида углерода над ванной с утилизацией в самом процессе 60-70% выделившегося тепла является наиболее существенным отличительным признаком процесса «Ромелт».

Показатели опытно-промышленных плавок составили: извлечение железа 99%, расход угля и кислорода соответственно 650-900 кг и 600-800 м³ на 1 т чугуна при удельной производительности 2-2,5 т/ч×м² площади ванны.

После многолетних испытаний пилотной установки запроектирована первая промышленная печь ПЖВ для получения чугуна. Ее проектные показатели: КИПО — 0,14 м³/т×сут., производительность по руде — 1080 т/сут.

Следует отметить, что и «Корекс-процесс», и «Ромелт» выдают в качестве конечного продукта чугун. Это является их недостатком, однако они имеют существенные преимущества перед доменной плавкой. Так, технология «Ромелт» в принципе позволяет исключить окускование, коксохимическое производство и, в ряде случаев, обогащение железорудного сырья.

Лицензии на право использования процесса «Ромелт» приобрели крупнейшие металлургические компании Японии и США. Фирма Nippon Kokan уже освоила работу установки производительностью 18 тыс. т/год чугуна с себестоимостью на 10% ниже доменного. Строится завод мощностью 300 тыс. т/год чугуна в Индии, подписан контракт с Мьянмой (бывшая Бирма) на установку мощностью 200 тыс. т/год.

6.4. Пирометаллургия цветных металлов

Из цветных металлов наиболее широкое применение и масштабы производства имеют медь и алюминий. Они же представляют самые распространенные группы цветных металлов (тяжелые и легкие). Одновременно существенная несхожесть технологических схем получения этих элементов позволяет рассмотреть значительную часть процессов, являющихся стандартными в цветной металлургии.

6.4.1. Металлургия меди

6.4.1.1. Свойства и исходное сырье

Чистая медь — металл розового цвета с плотностью $8,9 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 1083°C и кипения — 2325°C . Она обладает высокими электрической проводимостью и теплопроводностью, хорошей ковкостью и тягучестью, легко прокатывается в тонкий лист и вытягивается в проволоку. Распространены также медные сплавы (бронзы и латуни).

В развитых странах порядка 50% меди используется в электротехнической промышленности, 15-18% — в общем машиностроении, по 10-15% — в строительстве и транспортном машиностроении.

Общий объем ее производства в начале нашего столетия оценивается в 17 млн т, в том числе в США — 1,5 млн, Японии — 0,55 млн т/год (из привозного сырья). Широко практикуется переработка медного лома, из которого в Германии получают 50%, а во Франции 70% общей выплавки, а также другого вторичного сырья: пылей, шламов, шлаков, стружки, опилок.

Содержание меди в месторождениях невелико. В настоящее время к промышленным относят руды с концентрацией меди 0,6-0,8%, обычно же это 1-2%. Около 85% ее извлекают из сульфидных, а остальное — из окисленных руд.

К ведущим медьсодержащим минералам принадлежат халькопирит CuFeS_2 (медный колчедан), борнит C_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , куприт Cu_2O , тенорит CuO .

Основные типы медных руд (колчеданные и полиметаллические) включают также 15-40% Fe, 20-44% S, 5-12% SiO_2 , другие цветные металлы (цинк, свинец, никель, золото, серебро и т.д.).

Медные руды обогащают, обычно флотацией, получая, в случае сульфидного сырья, концентраты, содержащие, мас. %: 25-60 Cu; 10-36 Fe; 15-40 S; 5-25 SiO_2 . В концентрат из руды извлекается до 90% меди.

Низкое содержание основного компонента, потери при обогащении и в процессах плавки обуславливают весьма значительную добычу медных руд — 2 млрд т ежегодно. В еще больших количествах извлекают лишь каменные материалы, пески и гравий, уголь.

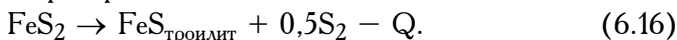
Основной способ производства меди — пирометаллургический, включающий обжиг сульфидных концентратов, плавку на штейн, конвертирование штейна, огневое и электролитическое рафинирование меди.

6.4.1.2. Характеристика основных технологических процессов

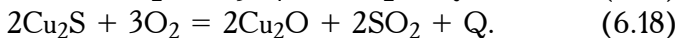
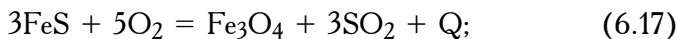
Обжиг концентратов проводят для снижения содержания серы и перевода части сульфидов в оксиды. Это обеспечивает при последующей плавке получение более богатого по меди сплава сульфидов (штейна). Обжигают обычно бедные концентраты, содержащие не более 25% Cu.

Шихта для обжига включает 70-80% концентратов, 15-20% кварцевых флюсов, 2-3% известняка и 2-3% оборотных материалов. Наиболее распространен окислительный обжиг медных концентратов при температуре 800-850°C.

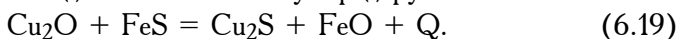
Первоначальными при обжиге являются реакции разложения высших сульфидов, например:



Основной процесс состоит в окислении сульфидов кислородом воздуха, в частности:



Однако практически окисляется только FeS, так как куприт вступает с ним во взаимодействие и вновь сульфидируется:



Обжиг проводят либо в отдельных футерованных огнеупорами металлургических агрегатах, либо сочетают его с автогенной плавкой.

Классическим является первый вариант обжига, в процессе которого получают твердый *огарок*, содержащий 9-15% серы. Его осуществляют в печах КС, во взвешенном состоянии, в многоподовых печах с механическим перегреванием материала.

Наиболее совершенен обжиг в кипящем слое, широко используемый также в ряде других отраслей промышленности (химической, строительных материалов, черной металлургии и т.д.). В этом способе концентрат или руда крупностью 3-5 мм поступают в камеру с подом, имеющим отверстия для подачи воздуха (рис. 6.5). При определенной скорости дутья шихтовая нагрузка переходит в режим витания и образует псевдооживленное состояние. В реакции окисления, таким образом, участвует вся внешняя поверхность материала, что существенно ускоряет процесс.

В металлургии меди приняты печи КС прямоугольного сечения (до 5×12 м) с высотой до 4,5 м (Среднеуральский медеплавильный завод). Отходящие из камеры печи газы, содержащие до 12-14% SO₂, поступают на пылеочистку, а затем в серноокислотный цех.

Существенный недостаток обжига в кипящем слое — значительный пылевынос, достигающий 60-70% массы сухой шихты.

При обжиге во взвешенном состоянии смесь концентратов вентилятором или инжектором вводится в верхнюю часть камеры сжигания. Там она распыляется и воспламеняется в подаваемом в камеру снизу

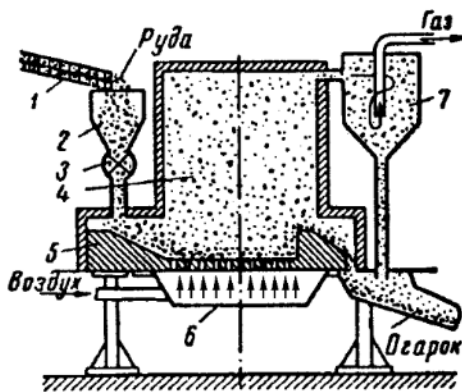


Рис. 6.5. Схема обжига руд в кипящем слое

1 — транспортер; 2 — бункер; 3 — дозатор; 4 — камера; 5 — под; 6 — воздушная коробка; 7 — пылеуловитель

сжатым воздухе. Содержание сернистого ангидрида в отходящих газах составляет 6-12%, что оптимально для его использования в производстве серной кислоты.

Обжиг в многоподовых печах с механическим перегреванием относится к числу устаревающих способов. Печь круглого сечения имеет 8-13 подов-полок, через центр которых проходит вертикальный пустотелый вал с гребковым механизмом. Он позволяет при вращении вала (частота 2-3 мин⁻¹) на одних

полках перемещать материал к периферии, а на других — от периферии к центру и передавать материал на нижележащие поды через соответствующие центральные и периферийные отверстия пода. Это обеспечивает постепенное зигзагообразное движение шихты с верхних подов на нижние. Воздух для обжига подается в противоточном варианте (снизу вверх) через пустотелый вал и приоткрываемые окна в кожухе печи. Отходящие газы с содержанием 5-11% SO_2 после пылеочистки (пылеунос на уровне 10% от массы шихты) отправляются на производство серной кислоты.

Габариты d и l многоподовых печей достигают $6,5 \times 9,6$ м.

Плавка на штейн имеет основной целью разделить шихту на две части: сульфидную (штейновую) и шлаковую. Штейн скапливается на дне плавильной ванны, шлак располагается над ним, что обусловлено их плотностями, равными соответственно 5 и 3 г/см³.

Штейн представлен в основном сульфидами меди и железа (Cu_2S и FeS), содержит, мас. %: 20-70 Cu; 20-45 Fe; 24-27 S. Температура его плавления составляет 900-1150°C. В него переходят также благородные металлы (золото, серебро) и некоторые другие элементы шихты.

Состав шлаков плавки на штейн, мас. %: 0,3-0,5 Cu; 30-45 FeO ; по 4-10 CaO и Al_2O_3 ; 35-45 SiO_2 . Основным шлаковым минералом является фаялит $2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$. Температура плавления шлака равна 1100-1250°C.

Технологии плавки на штейн весьма разнообразны и реализуются в различных металлургических агрегатах. Можно выделить две группы процессов: *неавтогенные* и *автогенные* (во взвешенном состоянии, *барботажные* и др.).

К неавтогенным относятся традиционные способы плавки в отражательных, шахтных и электрических печах. В этой группе доминирует отражательная плавка.

Процесс отражательной плавки ведут на поду пламенной печи. В *пламенных печах* основное количество тепла, необходимое для осуществления процесса, получают при сжигании топлива в горелочных устройствах, расположенных обычно в фасадной части печи над шихтой. Продукты горения за счет турбулентной диффузии передают тепло шихте. Пройдя плавильное пространство, газы покидают печь с противоположной от горелок стороны. Значительная часть теплового потока попадает на относительно низкий свод печи, отражается им и лучеиспусканием также передается ванне печи. Пламенные отражатели печи имеют обычно прямоугольное сечение и длину, значительно превышающую их ширину и высоту. При плавке на штейн они представляют прямоугольную камеру длиной 30-40, шириной 8-10 и высотой от пода до свода 3,5-4,5 м. Отапливают их мазутом, природным газом или

пылеуглем с помощью горелок или форсунок, установленных в один ряд в передней торцевой стенке. Возможным вариантом является подогрев вторичного воздуха для сжигания (до 100-230°C) и его обогащение кислородом до 25%. Газообразные продукты сгорания с первоначальной температурой до 1550°C омывают шихту, проходят к задней стенке и при 1250-1300°C отводятся через боров в котел-утилизатор, а затем после очистки выбрасываются в атмосферу. При выходе из печи газы содержат 0,5-2,0% O₂ и 1-2% SO₂.

Шихту загружают через отверстия в своде на боковые откосы печи. Шлак и штейн периодически выпускают через специальные отверстия в боковых стенах плавильного агрегата.

Обычно шлак подвергают водной грануляции. В связи с этим большую опасность при переполненной штейновой ванне представляет попадание штейна в грануляционную систему. Контакт штейна с водой приводит к взрывам динамитной силы, представляющим большую опасность для обслуживающего персонала и целостности печи.

Удельная производительность отражательной печи по шихте составляет 2,5-8,5 т/м² пода в сутки, пылевыхос равен 1-2%.

Принципиальный недостаток отражательной плавки и других неавтогенных процессов — низкая степень использования тепла экзотермических реакций окисления сульфидов. Основным его источник — сжигание топлива, так как отсутствует развитая поверхность раздела газ-шихта, что не позволяет реализовать высокую теплотворную способность сульфидного сырья. Данный недостаток ликвидирован в автогенных процессах, в которых единственным источником тепла является его поступление от реакций окисления сульфидов.

В группе автогенных процессов *взвешенной плавки* наибольшее распространение получил процесс финской фирмы «Оутокумпи Оу». Первоначально внедренный на заводе в Хяръявалта (1949 г.), в настоящее время он применяется уже на 35 медеплавильных заводах мира. В соответствии с этой технологией медный сульфидный концентрат после подсушки до влажности 1% перемешивается с флюсами и подается в центральную трубу горелки с подогретым до 500-550°C воздухом. Последний при выходе из горелки переводит шихту во взвешенное состояние, при котором она интенсивно окисляется. Выделяемого тепла достаточно для расплавления шихты. Расплав собирается в отстойной части печи, где расслаивается на штейн и шлак. Десульфурация (степень выгорания серы) составляет при плавке 85-90%, что на дутье, обогащенном кислородом до 97%, обеспечивает содержание сернистого ангидрида в газах до 80%. Они утилизируются в серную кислоту. Удельная производительность печи равна 10 т/м² пода в сутки, пылевыхос достигает 5-10% массы шихты.

Другими разновидностями плавки во взвешенном состоянии являются кислородно-факельная (Алмалыкский медеплавильный завод, Узбекистан), циклонная и кивцэтная (кислородно-взвешенная циклонная электротермическая) для свинцово-цинкового сырья.

Если взвешенная плавка протекает в пылевых потоках, то автогенный барботажный процесс окисления сульфидов идет в объеме расплава.

Известно несколько вариантов барботажных процессов. В СНГ преимущественное развитие получила плавка в печи Ванюкова (ПВ)

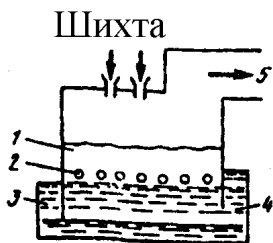


Рис. 6.6. Схема печи для плавки в жидкой ванне:

- 1 — расплав; 2 — фурмы; 3 — шейный сифон; 4 — шлаковый сифон; 5 — газоход

или, в иной терминологии, плавка в жидкой ванне (ПЖВ). Автор ПЖВ проф. А.В.Ванюков относил этот процесс к группе эмульсионных, протекающих в энергично барботируемой шлакоштейновой ванне. Эмульсионный режим обеспечивает условия хорошего контакта штейна и шлака, насыщение расплава кислородсодержащим дутьем, высокую скорость окисления и быстрый массо- и теплообмен (рис. 6.6).

Шахтная печь общей высотой 6,0-6,5 м для ПЖВ имеет водоохлаждаемые кессоны в средней части и футерована огнеупорным кирпичом в нижней. В нижней половине кессонированного пояса с двух продольных сторон расположены фурмы для подачи дутья. Уровень расплава в печи находится на 400-500 мм выше, чем фурмы. Шихта непрерывно загружается в барботируемый дутьем расплав-смесь оксидных и сульфидных фаз. При содержании кислорода в дутье 50-70% концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах достигает 40-50% при пылевыхосе 1,0-1,5% и весьма высокой удельной производительности ($100 \text{ т/м}^2 \times \text{сут.}$).

В СНГ насчитывается 8 установок ПЖВ (1995 г.) с максимальной площадью пода 48 м^2 , находящихся в едином комплексе с сернокислотным цехом (Балхашский и Среднеуральский медеплавильные комбинаты) или с производством элементарной серы по метановому способу (Норильский горно-металлургический комбинат).

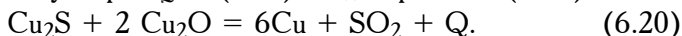
К автогенным технологиям с окислением сульфидов в расплаве относятся также процессы «Норанда» (Канада) и «Мицубиси» (Япония), осуществляемые на дутье, обогащенном кислородом до 40%, соответственно в агрегате типа горизонтального конвертера и в комби-

нированном, включающем плавильную печь, электропечь для разделения штейна и шлака, печь для конвертирования.

Штейн, независимо от способа его получения, перерабатывают в черновую медь в горизонтальных цилиндрических конвертерах с боковым дутьем через фурмы, в количестве 40-52 шт. расположенные по образующей цилиндра. Наружный диаметр конвертера 3-4, длина 6-10 м, вместимость до 80-100 т черновой меди. В верхней центральной части его корпуса имеется горловина, через которую в конвертер заливают штейн, подают кварцевый флюс, сливают шлак и черновую медь. Агрегат снабжен механизмом поворота вокруг продольной оси.

Конвертирование состоит из двух периодов. В первом из них (окислительном) сульфид железа взаимодействует с кислородом дутья и кварцем, формируя фаялит. Окисление сульфида меди в присутствии FeS невозможно из-за реакции (6.19). В течение всего периода количество Cu_2S в штейне возрастает и, как следствие, образуется белый матт. Он состоит в основном из сульфида меди и содержит 78-80% Cu, 20-21 S. Первый период продолжается 6-25 ч в зависимости от концентрации меди в штейне и заканчивается при 1300-1350°C. Конвертерный шлак первого периода содержит, мас. %: 60-70 FeO; 17-28 SiO₂; 1,5-2,5 Cu. Температура его плавления лежит в пределах 1100-1150°C. По мере слива шлака его отправляют на переработку с целью доизвлечения меди (в отражательной печи, флотацией и т.д.).

Во втором (реакционном) периоде, длящемся 2-3 ч, при продувке белого матта реализуют реакцию (6.18) и одновременно (6.20):



Содержание сернистого ангидрида и пылевых нос в газах конвертерного производства составляют 4-6%, и в смеси с обжиговыми их в ряде случаев используют для производства серной кислоты.

По окончании реакционного периода медь разливают в изложницы. Она содержит, мас. %: 97,5-99,5 Cu; до 350 г/т Au; до 2500 г/т Ag, примеси железа, серы, кислорода и др. Для очистки от них и извлечения благородных металлов черновую медь подвергают огневому и электролитическому рафинированию.

Вместе с тем конвертирование штейнов имеет крупные недостатки: периодичность процесса и нестационарность агрегата. Это обуславливает выброс серосодержащих газов в цехи (окружающую среду), создавая острые экологические проблемы в районах расположения медеплавильных заводов. Отсюда следует актуальность коренного изменения принципа организации конвертирования штейнов: перевод передела на непрерывный процесс в стационарном агрегате. В нашей стране работы по непрерывному конвертированию начаты в 50-х годах 20 в.,

т.е. раньше, чем за рубежом. Однако до стадии промышленного внедрения доведены лишь единичные разработки (Гальнбек).

Одним из перспективных направлений непрерывного конвертирования является принцип работы на трехслойной ванне. Термодинамический анализ показал, что получение черновой меди возможно только при наличии в ванне трех слоев разной плотности: нижнего — черновой меди, среднего — белого матта и верхнего — шлакового (Авт.: Проект...). Позднее теория трехслойной ванны и инженерные решения автора были развиты другими исследователями, нашли применение при разработке процессов «Норанда» и «Мицибиси» (Голеци...; Гальнбек).

Огневое рафинирование проводят при 1130-1150°C в отражательных печах, подобных штейновым, емкостью до 500 т (глубина × длина × ширина до 0,9×5×5 м). Их отапливают природным газом, мазутом или угольной пылью. Продолжительность плавки достигает 20 ч. Огневое рафинирование включает стадии расплавления меди, окисления примесей, удаления растворенных газов (*дразнение на плотность*), раскисления (*дразнения на ковкость*) и разливку.

Окислительный период ставит целью перевести в шлак примеси, имеющие большее химическое сродство к кислороду, чем медь. К ним относятся железо, никель, цинк, мышьяк, сурьма. Благородные металлы не окисляются и остаются в меди. Окислитель (воздух) вдувают через футерованные железные трубки диаметром 20-40 мм, погруженные в медь. Вследствие преобладающей массы меди в расплаве вначале протекает реакция:



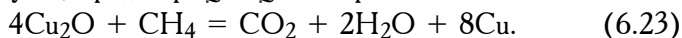
Закись меди растворяется в металле (до 12,4% при 1200°C) и благодаря перемешиванию распространяется по всему объему ванны, что приводит к реализации процесса:



Рафинировочные шлаки при выходе 2-3% содержат до 50% Cu, от 5-10 (основная футеровка) до 15-40% SiO₂ (кислая футеровка). Их перерабатывают в конвертерах.

По окончании окислительного периода и скачивания шлака из расплава меди удаляют растворенные газы (*дразнят на плотность*), погружая в ванну сырую древесину (жерди, бревна). Бурно выделяющиеся при сухой перегонке древесины пары воды и углеводороды перемешивают металл, способствуя его дегазации.

Раскисление меди производят, продолжая дразнение, но при ванне, покрытой слоем угля, предотвращающим вторичное окисление:



В результате огневого рафинирования получают металл, содержащий 99,0-99,5% Cu и 0,5-1,0% примесей, в том числе до 0,3-0,5% Cu₂O. Медь разливают в плоские изложницы, получая аноды толщиной 40-50 мм и массой до 300-350 кг, которые отправляют на электролитическое рафинирование.

Электролитическое рафинирование позволяет выпустить медь высокой степени чистоты, извлечь благородные металлы и другие ценные элементы.

Процесс проводится в ваннах с электролитом (30-40 г/л Cu, около 200 г/л H₂SO₄), подогретым до 55-70°C. Их габариты (длина, ширина, глубина) достигают 5,5 × 1,0 × 1,2 м. Материал ванн — железобетон или дерево, выложенные внутри свинцом или винипластом. В них устанавливается до 45 катодов из чистой меди толщиной 0,6-0,8 мм и на единицу меньше анодов. Сечение электродов близко к сечению ванн. Общее число последних в цехе может достигать 1500-2000 единиц. Их группируют в блок по 40-50 шт.

При электролизе анод растворяется за 5-12 суток, медь из раствора выделяется на катоде. Катодные матрицы обычно через сутки извлекают из ванны и снимают с них по два листа осевшей меди толщиной 2-3 мм. Их промывают и переплавляют в электрических печах на *вайербарсы* (чушковую чистую медь), содержащую не менее 99,95% Cu.

Показатели электролиза: напряжение на ванне 0,20-0,36 В, плотность тока > 300 А/м², выход по току 98%, расход электроэнергии 200-300 кВт·ч на 1 т катодной меди.

Выход анодных остатков и шламов электролиза составляет соответственно 10-20 и 1% от массы анодов. Анодные остатки переплавляют, шламы (состав, мас. %: 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 золота и серебра, других ценных элементов.

Вопросы газо- и пылеулавливания в металлургии меди, учитывая агрессивный характер и значительные количества выбрасываемых загрязнителей, традиционно входят в число приоритетных. Предварительное пылеулавливание в основных переделах обычно осуществляется в пылевых камерах и газоходах. Выбор последующих систем пылеулавливания определяется характером технологического процесса.

Очистка обжиговых газов, как правило, выполняется в сухих электрофильтрах. При обжиге в кипящем слое производят предварительную грубую очистку газов в осадительных камерах и циклонах (степень пылеулавливания 70-90%).

Газы печей плавки на штейн проходят, как правило, котлы-утилизаторы и циклоны, в которых осаждается наиболее грубая пыль.

Затем газы при наличии в них ценных или вредных возгонов поступают в электрофильтры или в рукавные фильтры.

Газы конвертеров при выходе из напыльников попадают в циклоны (степень улавливания достигает 90%). Более дисперсная пыль далее улавливается в сухих электрофильтрах. При переработке богатых цинком (более 3-4%) штейнов работа электрофильтров на газах с высоким содержанием возгонов в виде вторичных оксидов цинка с большим электросопротивлением ухудшается. В этих случаях используют мокрые электрофильтры или рукавные фильтры. Перед сухими электрофильтрами конвертерные газы смешивают с газами обжиговых печей, чтобы уменьшить влияние газовых толчков, вызванных периодическим режимом работы конвертеров. При отсутствии обжиговых газов и малом количестве конвертеров, одновременно стоящих под дутьем, работа сухих электрофильтров становится ненадежной.

6.4.2. Metallургия алюминия

6.4.2.1. Свойства и сырьевая база алюминия

Алюминий относится к группе легких металлов и весьма распространен в земной коре. Его кларк превышают только кислород и кремний. Ежегодное мировое производство алюминия составляет 31 млн т (2005 г), в том числе по странам: КНР — 7,7; Россия — около 4,0; Канада и США — по 3,0.

Чистый алюминий — металл серебристо-белого цвета, с малой плотностью ($2,7 \text{ г/см}^3$), температурой плавления 660°C и кипения — 2500°C . Он имеет хорошие электро- и теплопроводность, легко обрабатывается механически, ковок, прокатывается в тончайшие лист и проволоку, в химических реакциях амфотерен, на воздухе легко пассивируется, покрываясь тонкой пленкой оксида, защищающей металл от дальнейшего окисления. Эти свойства обеспечивают широкое применение алюминия в электротехнике, химическом машиностроении, в качестве конструкционного материала в строительстве. Его сплавы (бронзы, силумины, дюралюмины, баббиты и т.п.) существенно расширяют сферу применения этого элемента.

Вследствие высокого химического сродства к кислороду алюминий в самородном виде не встречается. Он образует более 250 минералов, значительная часть которых (свыше 40%) относится к алюмосиликатам, а также к оксидам и гидроксидам.

Основные алюминиевые руды — бокситы, нефелины, алуниты, кианиты, каолины.

Наиболее широко используют *бокситы*, в состав которых входит не менее 40% Al_2O_3 (*глинозем*). Их основные месторождения на территории СНГ расположены в Ленинградской области, на Урале и Северном Казахстане.

Нефелиновые руды с одноименным минералом $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ содержатся в больших количествах на Кольском полуострове, в Кемеровской области, в смеси с другими минералами — в Хибинском горном массиве, на Урале, Кавказе, в Красноярском крае. Доля глинозема в нефелинах значительно меньше, чем в бокситах, поэтому зачастую перед переработкой их обогащают.

Алуитовые месторождения с одноименным минералом $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на территории СНГ встречаются в Азербайджане, Казахстане, Узбекистане.

Кианиты $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ в больших количествах находятся на Кольском полуострове и в Сибири.

Каолины и *глины* — наиболее распространенные породы, содержащие алюминий, в своих лучших сортах они концентрируют до 36-39% глинозема и могут служить исходным сырьем для его извлечения.

На территории России расположено 11 заводов по выпуску алюминия, в том числе (тыс. т/год): Братский (940), Иркутский (280), Красноярский (900), Новокузнецкий (300), Богословский (162), Волгоградский (132) и др., а также глиноземные заводы (Ачинский, Пикалевский и т.д.).

6.4.2.2. Технологическая схема производства

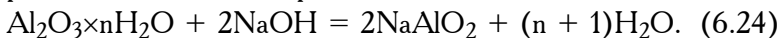
Первый металлический алюминий был получен датским физиком Г. Эрстедом при взаимодействии хлорида алюминия с амальгамой калия (1825 г.). В последующие 60 лет по этой и другим предложенным химическим технологиям было получено только 200 т металла. Современная технология производства алюминия возникла с началом появления метода электролиза его солей в расплаве (Франция, 1889 г.).

Исходным сырьем для производства алюминия является его безводный оксид Al_2O_3 . Это прочное химическое соединение с температурой плавления 2050°C и кипения 2980°C .

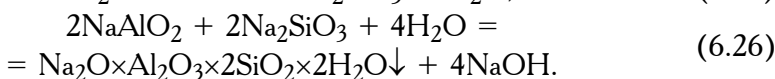
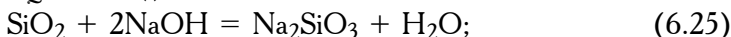
Существующая технология извлечения алюминия из глинозема весьма специфична. Восстановить этот оксид до металла углеродом или монооксидом углерода невозможно, так как образуются карбиды типа Al_4C_3 . Алюминий нельзя извлечь и электролизом водного раствора солей, так как этот металл более электроотрицателен, чем водород, который только и будет выделяться на катоде. Поэтому в настоящее время классической является технология получения алюминия

электролизом раствора глинозема в расплавленном криолите с последующим рафинированием металла.

Производство глинозема обычно осуществляют способом Байера, который применяют при переработке бокситовых руд. Последние подвергают крупному и среднему дроблению, а затем тонкому сухому или мокрому помолу. Измельченный материал поступает на автоклавное выщелачивание раствором едкого натрия, что составляет суть способа Байера. В результате выщелачивания глинозем из боксита переводится в раствор в виде алюмината натрия:



Примеси кремнезема в боксите образуют силикат натрия, который при взаимодействии с алюминатом натрия дает натриевый алюмосиликат, выпадающий в осадок:



Выщелачивание проводится при температуре до 280°C и давлении до 3 МПа в автоклавах объемом 25-35 м³ (диаметр 1,6-2,5 м, высота 13,5-17,5 м).

Поскольку по реакции (6.26) не только удаляется кремнезем из раствора, но и теряется часть глинозема, то способ Байера нецелесообразен при переработке бокситов с высоким содержанием песчаных включений. В нерастворимом остатке концентрируются также оксиды железа, придающие ему краснокирпичный цвет, объясняющий название материала (красные шламы). Состав красных шламов, мас. %: 12-15 Al₂O₃, 46-50 Fe₂O₃, 6-11 SiO₂, 4-5 TiO₂, 8-11 CaO, 3Na₂O, 7-10 ПМПП. Их выход близок к 50% массы боксита.

Отделение красных шламов от алюминатного раствора после разбавления его промывными водами производится в сгустителе при температуре 90°C. Это предотвращает распад алюмината натрия и улучшает отстаивание. Красный шлам сбрасывают в отвалы, а раствор с содержанием 120-150 г/л Al₂O₃ и 150 г/л Na₂O поступает на разложение (*декомпозицию*). Для этого в баках-декомпозиерах (объем до 3600 м³, d = 12 м, H = 32 м) раствор разбавляют водой и снижают его температуру, что приводит к гидролизу алюмината натрия:



Гидроксид алюминия выпадает в осадок. Ускорению этого процесса способствуют введение свежесажженной затравки гидроксида алюминия и перемешивание раствора (операция *выкручивания*). Осадок отделяют сгущением, а затем фильтрацией на вакуум-фильтрах. Щелочь возвращают в голову процесса, гидроксид алюминия прокаливают

(кальцинируют) в трубчатой вращающейся печи или печи КС при 1150-1200°C и получают глинозем. На 30-35% он представлен практически негигроскопичным α Al_2O_3 .

В 2000 г. в мире действовало 68 глиноземных заводов, выдавших 50 млн т товарного продукта (проектная мощность более 66 млн т). Основными производителями глинозема являются, млн т/год: Австралия (14); США (4,2); КНР (4,7); Индия, Ямайка, Бразилия, Россия, Венесуэла (по 2-3). Крупнейшие предприятия добывают по 3-4 млн т/год бокситов.

На производство 1 т глинозема по способу Байера расходуется 2,0-2,5 т боксита, 110 кг щелочи, 320-350 кВт·ч электроэнергии, 8-10 т пара и 150 м³ воды. Средневзвешенная себестоимость глинозема по действующим заводам равна 53,8 дол./т. Структура его себестоимости, %: бокситовое сырье и энергетические затраты — по 24,3; другие виды сырья — 8,8; заработная плата и текущий ремонт — 16,9; капитальные затраты — 25,8.

Поскольку способ Байера эффективно применим только к низкокремнистым бокситам, то для высококремнистых их разновидностей используют способы производства глинозема *спеканием*. В этом случае смесь боксита и соды нагревают при 1100-1200°C во вращающихся печах с образованием твердой фазы алюмината натрия, который выщелачивают водой. Для затруднения перехода кремнезема в раствор к шихте добавляют известняк, что ведет к образованию нерастворимого силиката кальция.

Спекание положено также в основу получения глинозема из нефелинов.

Металлический алюминий, как отмечено выше, получают *электролизом глинозема*, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . В нем способно растворяться до 12% Al_2O_3 . К электролиту с целью понизить его температуру плавления добавляют 8-10% фторидов магния, кальция или поваренной соли, что позволяет провести процесс при 950-970°C.

При электролизе алюминий выделяется на катоде, поскольку его трехвалентный катион является в расплаве более электроположительным, чем другие присутствующие катионы (натрия, магния, кальция). На аноде разряжается ион кислорода более электроотрицательный, чем другие анионы (AlF_6^{-3} , Cl' , F') (рис. 6.7).

Выделяющийся кислород взаимодействует с углеродом анода (самоспекающегося электрода) с образованием моно- и диоксида углерода, удаляемых из ванны и направляемых в газоочистку. По мере сгорания аноды постепенно опускают вниз. Их расход равен 0,40-0,45 кг/кг Al .

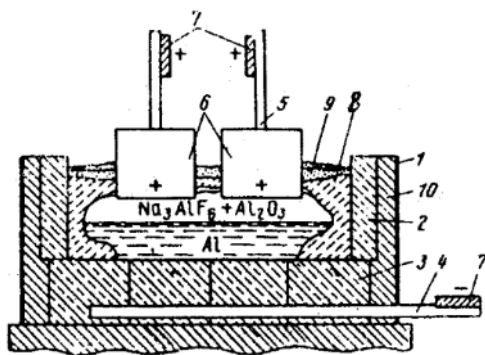


Рис. 6.7. Схема электролизной ванны для получения алюминия:
 1 — кожух; 2 — боковые угольные блоки; 3 — угольные блоки катодные; 4, 5 — токоподводы к электродам; 6 — анод; 7 — токоподводящие шины; 8 — корка застывшего электролита; 9 — глинозем; 10 — шамотная футеровка

Разрабатывается также новый состав электролита, в котором растворяется глинозем, для получения алюминия при 700°C (Making...).

Для изготовления самоспекающихся анодов используют анодную массу на основе нефтяного и пекового коксов, т.е. остатков после крекинга нефти или перегонки каменноугольной смолы, отличающихся малой зольностью (0,3-0,4%). Связующим служит *пек* — промежуточный продукт перегонки каменноугольной смолы, имеющий температуру размягчения $45-85^{\circ}\text{C}$. Нагрев анодной массы в процессе электролиза приводит к коксованию пека, и анод в своей нижней части приобретает твердость, прочность и повышенную электропроводность.

Глубина электролизной ванны составляет 400-600 мм, ее площадь 40-45 м². Алюминий, накапливаемый на подине, периодически, через 3-4 суток, выпускается в вакуумный ковш с сифоном. Производительность ванны составляет 2475 кг Al/сут.

Показатели процесса электролиза за лучший период (1999 г.): сила тока до 330 кА, напряжение 4,2-4,5 В, выход по току 92-95%, расход электроэнергии 12,9-13,5 тыс. кВт·ч/т алюминия. Для получения 1 т металла требуется также около 2,0 т глинозема, 0,5-0,6 т анодной массы, 50 кг криолита. Число электролизеров в серии равно 228 (длина корпуса до 840 м), межремонтный срок их службы за рубежом достигает 70 мес.

При электролизе получают алюминий 99,5-99,85%-й чистоты, требующий рафинирования, которое обычно осуществляют электролитически.

Электролитическое рафинирование ведут при 760-800°С в ваннах с угольной подиной, футерованных магнезитовым кирпичом. Расплав в ванне состоит из трех слоев. На угольной подине располагается сплав загрязненного алюминия с 25% меди, имеющий плотность 3,0-3,5 г/см³ (анод). Средний слой плотностью 2,7 г/см³ — электролит из смеси BaCl₂, AlF₃ и NaF (около 60,23 и 17% соответственно). Верхний слой представлен жидким чистым алюминием (2,3 г/см³), служащим катодом. Ток к нему подводят через графитированные электроды. При электролизе алюминий выделяется на катоде (чистота до 99,999%) и по мере наполнения извлекается из ванны. В соответствии с темпом перехода алюминия из анодного пространства в последний вводят черновой алюминий.

Для получения металла сверхвысокой чистоты (до 99,99999%), требуемой полупроводниковой и ядерной технологией, используют зонную плавку и метод дистилляции. В основе очистки дистилляцией лежит образование субгалогенидов AlF и AlCl очищаемого металла при 1000-1050°С с последующим их разложением при 700-800°С на исходные AlF₃, AlCl₃ и алюминий. Дистилляция дает более чистый металл, чем зонная плавка, и проводится в вакуумных аппаратах (остаточное давление 0,1-0,5 мм рт. ст.).

В металлургии алюминия выделяются четыре основных источника пыли-, газообразования: добыча и транспортировка бокситов, производство глинозема, электролиз алюминия и анодное производство.

Сухую пыль, образующуюся при добыче, подготовке и транспортировке бокситовой руды, улавливают в камерах, циклонах и рукавных фильтрах. Мокрое пылеулавливание не применяют — прежде всего из-за трудностей, возникающих с удалением шлама, дающего вязкие глинистые массы.

При производстве глинозема количество пыли в двух основных источниках технологических газов (печах спекания и кальцинации) достигает 50% от массы готового продукта.

Газы печей спекания обычно очищают в сухих горизонтальных электрофильтрах (снижение запыленности со 150 г/м³ до 2 г/м³). После электрофильтров их промывают в скрубберах и с запыленностью 0,2 г/м³ выбрасывают в атмосферу.

Газы печей кальцинации выносят пыль (10-25 г/м³), состоящую из не полностью прокаленного глинозема и содержащую до 40% влаги. Очистка их включает две последовательно установленные группы батарейных циклонов и сухие электрофильтры. Циклоны обычно размещают над печами. Уловленная в них пыль самотеком поступает вновь в печи. Пыль электрофильтров возвращается в печь пневмотранспортом.

При электролизе алюминия из ванн выделяются газы, содержащие в основном фтористый водород, оксид углерода и пыль. Электролизеры снабжены системами отсоса, обеспечивающими 75-95%-ю эффективность вытяжки газов. Их очищают в скрубберах по мокрой (устаревшей) и сухой схемам.

При мокром пылеулавливании, взаимодействуя со скрубберными растворами извести или соды, удаляется до 97% фтора. Образующийся шлам фтористого кальция поступает в отвал, фторид натрия используется при варке криолита. Многие мокрые скрубберы для повышения степени пылеулавливания предваряют циклонами, мультициклонами или электрофильтрами. Однако из-за высокой дисперсности частиц (средневзвешенный размер менее 10 мкм) механическая и электрическая очистки недостаточно эффективны.

В США, начиная с 1972 г., все вновь построенные заводы для производства алюминия и значительную часть старых заводов оборудуют сухими скрубберами, работающими в замкнутом цикле. Уловленную пыль возвращают в электролизер.

В качестве улавливающей среды в сухих скрубберах используют глинозем, который может адсорбировать до 4% фтористого водорода по отношению к своей массе. Глинозем вводят в поток газа через жиклеры и сопла, в некоторых случаях применяют насадки Вентури. Устанавливают также скрубберы с кипящим слоем. Концентрация фтористого водорода и запыленность воздуха в сухих скрубберах снижаются со 100-200 до 1 мг/м³ и менее. Использованный в скрубберах глинозем отправляют в электролизер. После скрубберов газы направляют в рукавные фильтры и электрофильтры.

Анодное производство является основным источником газовых выбросов алюминиевых заводов. В отходящих газах печей спекания содержится пыль, до 100 мг/м³ фтористых соединений и несколько сотен мг/м³ углеводородов, включая бенз(а)пирен. Для очистки газов разработаны различные системы.

За рубежом в течение ряда лет применяют мокрые скрубберы, однако в этом случае возникают затруднения с удалением и последующим захоронением шлама. Для дальнейшей очистки от углеводородов устанавливают сухие и мокрые электрофильтры. Они эффективны при низких концентрациях кислорода и температурах отходящих газов. При более высоких концентрациях кислорода и температурах (до 250°С) возникает опасность возгорания газов, используемых обычно в качестве топливных.

За рубежом эксплуатируют также сухие скрубберы, аналогичные применяемым при электролизе алюминия. Разделение сорбированных глиноземом углеводородов и фтористого водорода осуществляют нагре-

вом обработанного глинозема до 600°C. При этом углеводороды десорбируются, затем конденсируются и утилизируются, а глинозем возвращается на электролиз.

Новые системы газоочистки снижают концентрацию пыли в отходящих газах до 10-20 мг/м³, а углеводородов — до 5 мг/м³, фторидов — 0,9 и бенз(а)пирена — 0,02 мг/м³.

6.5. Интегрированное воздействие пиromеталлургических процессов на окружающую среду

Современное металлургическое предприятие с полным циклом производства включает в себя многие переделы, основные из которых окускование концентратов и рудной мелочи, плавка, разливка металла, ОМД. Окускование, разливка и ОМД рассматриваются в других (5, 7) главах. Поэтому здесь обсуждается только влияние пиromеталлургических (плавильных) процессов на ОС, причем интегрированное, поскольку уровни загрязнения по отдельным переделам освещались при описании конкретных технологий (доменного и сталеплавильного производств, металлургии меди и алюминия).

Черная и цветная металлургия занимают одно из первых мест по массе загрязнений, выбрасываемых в окружающую среду.

На долю предприятий черной металлургии приходится 15% общих промышленных загрязнений атмосферы, а в районах крупных металлургических комбинатов — до 50%. На 1 млн т годовой производительности этих предприятий выделяется в среднем 350 т/сут. пыли, по 200 — сернистого ангидрида и окиси углерода, 42 — оксидов азота.

Цветная металлургия — второй после энергетики загрязнитель атмосферы (более 20% всех выбросов). При обжиге и плавке сульфидных руд цинка, меди, свинца и других металлов в воздух поступают газы, содержащие 4-10% SO₂, а также трихлорид мышьяка, хлорид и фторид водорода, ртуть и иные токсические соединения.

В местах расположения крупных металлургических предприятий систематически отмечается высокое загрязнение воздуха несколькими примесями, причем их максимальные концентрации достигают 10-55 ПДК.

Выбросы металлургии часто имеют высокую, до 800°C, температуру, и загрязнение атмосферы, в зависимости от силы ветра, распространяется на 15-25 км и более. В воздушный бассейн поступают и многочисленные поллютанты из неорганизованных источников: рудных дворов, бункерных эстакад, узлов переработки шлаков и т.д.

Металлургия — один из крупных потребителей воды (12-15% общего забора промышленностью). На охлаждение оборудования расходуется до половины воды, очистку газов и воздуха — до четверти, на гидротранспорт — около 11%. Безвозвратные потери в системах оборотного водоснабжения составляют 6-8%. Остальная вода в виде стоков возвращается в водоемы. Около 60-70% из них относятся к «условно-чистым» стокам, но могут иметь повышенную температуру. Остальные сточные воды (30-40%) загрязнены различными примесями и вредными соединениями, в частности взвешенными веществами (сульфаты, хлориды, соединения железа и тяжелых металлов). Эти сбросы настолько велики, что зачастую превращают реки и другие водоемы в категорию «чрезвычайно грязных».

Предприятия через фильтрующие накопители оказывают существенное воздействие и на состояние подземных вод. Так, Новолипецкий металлургический комбинат стал источником загрязнения подземных вод родонитами (до 975 ПДК), цианидами (до 308), нефтепродуктами (до 80) и фенолами (до 50).

В целом объем сточных вод, поступающих в поверхностные воды, составляет около 9% в черной и более 6% в цветной металлургии от общего объема сброса.

Металлургические предприятия занимают большие производственные площади (до 1000 га). Площадь земельных угодий, занятая отвалами, золо- и шлаконакопителями, составляет около 130 тыс. га.

Металлургия России является также одним из существенных факторов деградации почв (кн. 2, разд. 5.3.2.1).

И без того значительное негативное воздействие на окружающую среду, заложенное в самом характере металлургического производства, усугубляют устаревшие технологии и износившееся оборудование. Так, износ основных фондов в производстве стали, меди и алюминия составляет 50-53%, а их активной части (машин и оборудования) — 70%. Только 30% технологических схем отвечают современному мировому уровню, 28% устарели и не имеют резервов для модернизации. Отработали нормативные сроки эксплуатации 38% доменных печей и 50% конвертеров.

Доля убыточных предприятий черной металлургии в 2004 г. составила 31%, цветной — 32, при средней по промышленности 42% (Тихомиров...).

В результате каждый третий источник загрязнения не оснащен очистными установками, каждая пятая пылегазоочистная установка не работает или работает неэффективно, только половина СВ очищается до установленных нормативов.

Литейное и прокатное производство

Литейное и прокатное производства относятся к группе процессов, традиционно называемых технологией металлов. Под нею понимают методы формообразования заготовок и деталей машин литьем, обработкой давлением, сваркой, пайкой, механической обработкой резанием и другими способами. В данном курсе основное внимание обращено на экологически грязные технологии металлов, наносящие существенный вред окружающей среде. Литейное и прокатное производства часто являются продолжением процессов выплавки металлов, первой стадией получения из них готовых деталей и изделий и нередко реализуются в технологической схеме металлургического завода с замкнутым циклом производства.

7.1. Литейное производство

7.1.1. Общие сведения

Суть литейного производства заключается в получении изделий при заливке расплавленного металла или сплава в определенную форму. Значение его невозможно переоценить, так как нет ни одной отрасли машиностроения или приборостроения, в которой не используют литые детали. В машиностроении они составляют 50% массы машин, в станкостроении 80%, в тракторостроении 60%. Широкое применение литейных изделий объясняется рядом их преимуществ в сравнении с другими. Так, литьем получают как простые, так и сложные детали. Некоторые специальные методы литья позволяют выдать отливки с такой чистотой поверхности и точностью размеров, которые исключают механическую обработку.

В настоящее время насчитывается более 100 различных способов изготовления литейных форм и формирования отливок. Около 60% всей массы чугуновых и стальных отливок получают в песчаноглинистых формах. Другие варианты дают, %: с применением жидких самотвердеющих смесей — 5; в кокилях — 10; центробежное литье — 7; под давлением — 1,3 и т.д.

Литейные производства в виде цехов или участков обычно входят в состав машиностроительных или металлургических предприятий, а иногда функционируют как самостоятельные заводы.

Литейный передел состоит из следующих процессов: подготовка литейных материалов (шихты); их плавка; изготовление форм, их сборка и заливка металлом; освобождение (выбивка) отливок из форм; очистка и в некоторых случаях термическая обработка изделий.

7.1.2. Литейные материалы и их плавка

Металлы и сплавы, применяемые для получения отливок, должны обладать определенными технологическими свойствами. Прежде всего имеются в виду: *жидкотекучесть*, или способность металла хорошо заполнять литейную форму; малая *усадка*, или свойство расплава уменьшаться в объеме при затвердевании и охлаждении; незначительная *ликвация*, т.е. неоднородность по химическому составу в различных частях отливки.

Состав шихты для получения отливок зависит от требований к ее свойствам и от способа плавки. В частности, распространенная шихта для чугуновых отливок содержит, %: 30-40 литейного чугуна; 23-25 чугунового и 10-15 стального лома; 25-30 отходов производства чугунолитейного цеха (прибыли, литники и т.п.); 10-15 брикетированной стружки; 1-2 ферросплавов (ферросилиция, ферромарганца и др.); остальное — флюсы.

Выход годного литья от загружаемых в печь материалов, вследствие угара при плавке и образования отходов производства, в среднем составляет, мас. %: 70-76 по серому чугуну; 50-58 по ковкому; 62-68 по стальному фасонному литью; 65-70 по цветному.

Флюсами для литья черных металлов служат известняк, плавиковый шпат, апатито-нефелиновые руды и т.п.

Для обработки лома и скрапа при чугунолитейных производствах имеются копровые отделения, способные дробить и прессовать эти отходы.

Более 72% массы отливок получают из чугунов, в том числе, %: серого (≈ 64), легированного (≈ 4), ковкого (3) и высокопрочного (1). Чугуны отличаются формой заключенного в них графита.

Серый чугун с пластичным графитом используют главным образом для изготовления деталей машин. Он жидкотекуч, имеет малую (1%) линейную усадку. Жидкотекучесть его повышается с увеличением концентрации углерода, кремния, фосфора и понижается с ростом концентрации серы. Особенно она высока у фосфористых (1,0-1,2% P) чугунов, предназначенных для тонкого художественного литья. Отливки серого чугуна хорошо обрабатываются на металлорежущих станках и в среднем в 1,5 раза дешевле стальных и в несколько раз — цветных.

Легированные чугуны (хромовые, никелевые и др.) применяют для изделий ответственного назначения. Из *высокопрочных* чугунов с шаровидным графитом изготавливают коленчатые валы, детали турбин и формы ответственных изделий. *Ковкий чугун* с хлопьевидным графитом используют для отливок с толщиной стенки до 30-40 мм и массой до нескольких килограммов.

Литые стальные детали широко применяют во всех областях техники. В некоторых отраслях машиностроения они составляют 40-60% всей массы машин (тепловозы). В энергетическом и тяжелом машиностроении освоены такие ответственные изделия, как цельнолитые стальные рабочие колеса гидравлических турбин массой до 85 т. Иногда масса отливок доходит до нескольких сотен тонн.

Однако литейные свойства сталей значительно хуже, чем серого чугуна и других сплавов: их жидкотекучесть примерно в два раза ниже, а линейная усадка (до 2,5%) вдвое выше; высока температура заливки, составляющая 1550-1600°C.

Большое распространение в качестве литейных получили *медные сплавы* (бронзы и латуни). Их применяют для изделий, которые должны иметь хорошие износостойкость и антифрикционные свойства, быть коррозионностойкими в различных средах. Усадка медных сплавов обычно не превышает 1,5%.

Алюминиевые сплавы обладают высокими удельной прочностью при нормальной температуре и литейными свойствами, коррозионно-стойки на воздухе, жидкотекучи, имеют низкую температуру плавления (550-650°C), небольшую линейную усадку (1,0-1,25%). Их используют для тонкостенных и сложных по форме отливок.

Отливки из *магневых сплавов* с алюминием, цинком и марганцем отличаются относительно высокой удельной прочностью. Они широко распространены в приборостроительной и авиационной промышленности.

Плавку металла для литейных изделий производят в различного типа печных агрегатах. Более 90% чугуна получают в вагранках — цилиндрических печах шахтного типа производительностью 3-30 т/ч. Высота вагранки до загрузочного окна составляет 3-10 м, внутренний диаметр равен 700-2500 мм. Для увеличения их производительности и уменьшения расхода топлива применяют подогретое (до 250°C) дутье, в том числе обогащенное кислородом. В качестве топлива используют кокс (12-15% от массы выплавленного чугуна).

В последние годы очень быстро развивается плавка в электропечах (индукционных и дуговых), обеспечивающая получение чугунов высокого качества. Интенсивно внедряются *дуплекс-процессы*, в одном из вариантов которых чугун плавят в вагранках, а его подготовку и рафинирование производят в индукционной печи.

Выплавку стали для литейных целей осуществляют в основных и кислых мартеновских, электродуговых и индукционных печах. Применяют также конвертеры небольшой (1-3 т) емкости с боковым дутьем. Для выплавки сплавов цветных металлов используют пламенные отражательные, электрические дуговые и индукционные печи, тигли. Для защиты алюминиевых и магниевых сплавов от окисления и от газопоглощения, особенно водорода, их плавку ведут под слоем флюсов, в которые входят хлористые натрий и калий, плавиковый шпат и другие компоненты. Набор компонентов определяется составом получаемого сплава.

7.1.3. Изготовление литейных форм

В зависимости от размера и конфигурации деталей, химического состава металла и сплава, идущего на их изготовление, ряда других факторов, литье производят в разовые или постоянные (металлические) формы. Примерно 75% всех отливок осуществляют в разовых формах. Они используются только единожды и разрушаются при извлечении из них изделий. Их применяют при литье «в землю», а также в некоторых специальных видах (литье в оболочковые формы, по выплавляемым моделям).

Для получения отливок в разовые формы необходимо иметь модели, стержни, опоки, материалы для приготовления форм и стержней, инструмент и приспособления.

Модели нужны для получения внешнего контура формируемой детали. Они бывают деревянные, металлические, керамические, пластмассовые. Первые наиболее дешевы, применяются при небольших объемах литья, так как относительно недолговечны из-за коробления и растрескивания. Другие материалы моделей, более долговечные, обеспечивают также повышенную точность отливок.

Поскольку залитый в форму материал при остывании уменьшается в объеме (дает усадку), то размеры модели должны быть больше размеров охлажденной отливки. Для удобства извлечения из опоки после набивки ее формовочной смесью модель делают разъемной.

Стержни необходимы для получения внутренних полостей, отверстий, выемок и выступов отливки. Их изготавливают из особых стержневых материалов.

Опоки – жесткие рамы из чугуна, стали или алюминиевых сплавов. В них набивают формовочную смесь при изготовлении литейной формы.

Формовочные и стержневые смеси состоят из различных материалов – песка, глины, связующих и противопригарных добавок. Основу формовочных смесей составляют песок (80-90%) и глина (10-20%).

Применяют чистые пески с минимальным содержанием Fe_2O_3 , Na_2O и других вредных примесей, снижающих огнеупорность. Глина обеспечивает прочность и пластичность формовочной смеси. Последняя используется неоднократно, но в каждом цикле ее облагораживают добавкой 15-20% свежей смеси.

Для улучшения свойств песчано-глинистых смесей в них включают добавки. Чтобы уменьшить *пригар*, применяют угольную пыль (для чугунных отливок) или пылевидный кварц — *маршаллит* (для стальных). Для повышения газопроницаемости формы вводят древесные опилки, для этого же и как связующее используют *сульфит-спиртовую барду* (ССБ) и другие коллоидные растворы органических веществ.

Технология изготовления песчано-глинистых смесей включает подготовку свежего песка, глины, других исходных материалов, оборотных смесей.

Свежие песок и глину сушат при 200-250°C в барабанных печах, глину размалывают в шаровой мельнице или бегунах, и тот и другой материал просеивают. Смешение песка и глины ведут лопастными смесителями.

Смесь, выбитую из опок (*горелую землю*), разминают на валках, подвергают магнитной сепарации от включений чугуна и стали и просеивают. Регенерация специальных формовочных смесей включает также оттирку пленок синтетических смол и других связующих с применением ультразвука, вибрационных и иных методов.

После смешения компонентов формовочной смеси ее увлажняют и вылеживают в течение 2-5 ч в бункере с целью равномерного распределения влаги, а перед формованием рыхлят. Аналогичным образом готовят и многие другие смеси.

Для самотвердеющих смесей, расстраиваемых далее, используют быстроходные смесители, устанавливаемые непосредственно у рабочих мест формовки.

К стержневым смесям предъявляют более высокие требования, чем к формовочным, так как при заливке формы они испытывают значительные термомеханические воздействия расплава. Многочисленная рецептура стержневых смесей подразделяется на 5 классов. В первом наполнителем служит свежий песок с минимальным содержанием глинистых веществ. В качестве связующих применяют, например, раствор растительных масел и канифоли в уайт-спирите с добавкой ССБ. Для стержней менее ответственного назначения используют смесь песка и глины (3-5%) с добавкой ССБ, древесного пека и т.п. Стержни IV, V классов можно изготавливать из композиций, содержащих, кроме свежего песка, 20-60% оборотной смеси, до 10% глины и древесный пек.

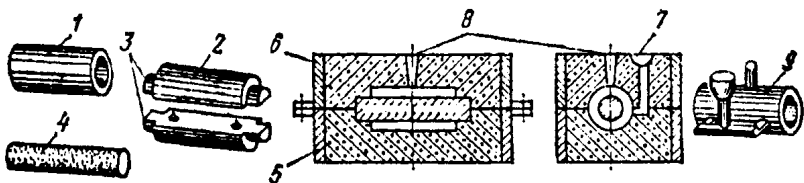


Рис. 7.1. Отливка детали в разовой форме.

Литейная форма из формовочной смеси:

1 — отливаемая деталь; 2 — разъемная модель; 3 — стержневые знаки модели; 4 — стержень; 5, 6 — верхняя и нижняя опоки; 7 — литниковая система; 8 — выпор; 9 — отливка

Модели, стержни и опоки, набитые формовочной массой, создают литейную форму, состоящую обычно из двух полусфер — верхней и нижней (рис. 7.1).

Изготовление литейных форм производится вручную или на формовочных машинах.

Ручная формовка тяжела и трудоемка. Она находит некоторое применение при получении мелких и средних единичных отливок или небольших их партий. Более важное значение ручная формовка приобретает в производстве крупных отливок в почву, формы для которых трудно или невозможно изготовить методами *машинной формовки*, являющейся основной (92% отливок по массе). Последняя обеспечивает массовое, крупносерийное и серийное, производство, во многих случаях экономична при получении мелких серий или даже отдельных изделий, снижает брак, облегчает условия работы формовщиков. Внедрение формовочных машин привело к созданию полуавтоматических и автоматических линий в литейном производстве.

Машинную формовку, в зависимости от характера уплотнения смеси, производят на *прессовых* (с верхним и нижним прессованием), *встряхивающих машинах*, *пескометах* и другом оборудовании. Пескометы производительностью обычно не менее 10-15 м³/ч используют преимущественно для изготовления форм крупных отливок. Они обеспечивают одновременно и засыпку, уплотнение смеси.

Изготовленные формы поступают на сборку и последующую заливку металла сырыми или сухими.

Сырые формы используют для мелкого и среднего литья. В них получают около 45% чугунных и 40% стальных отливок. Их изготовляют из формовочных смесей, содержащих до 10-12% глины с хоро-

шей связующей способностью во влажном состоянии; влажность смеси 4-5%. Преимуществами формовки по сырому являются хорошая пластичность и податливость смеси, легкая выбиваемость, меньшая стоимость изготовления форм. Основные недостатки: повышенная влажность и невысокая прочность стенок формы, большой расход формовочной смеси (1-2 т на 1 т отливок). При этом примерно 70% подготовленной смеси не принимает непосредственного участия в процессе.

Сухие формы применяют для крупных и толстостенных отливок или изделий повышенного качества. В них получают около 20% чугунового литья и 15% стального. Изготавливают их из формовочных смесей, содержащих до 15% глины, с влажностью 6-8%. Нагревание осуществляют в *камерных сушилках* при 300-350°С в течение 4-6 ч, а крупных форм — 24 ч и более. Прогрессивной является сушка горячим воздухом, подаваемым в полость формы. Иногда используют инфракрасный обогрев. В любом случае сушка резко повышает прочность форм.

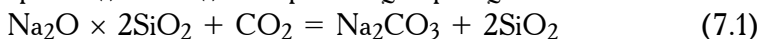
Упрочняющей сушке подвергают и стержни. Температура термообработки, в зависимости от типа связующего, составляет 160-250°С, иногда 300-350°С, при продолжительности процесса до нескольких часов.

Сушка стандартных формовочных и стержневых смесей усложняет технологию и повышает стоимость литья. Поэтому при изготовлении форм очень широко применяют *специальные формовочные смеси (СФС)*, использование которых увеличивает производительность труда и поднимает качество изделий.

В этих смесях основным компонентом служит обычно кварцевый песок с минимальным содержанием глинистых веществ. Связующими являются синтетические смолы, жидкое стекло, цемент, ССБ, сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) и др. В современном литейном производстве известно более 40 видов связующих с добавками-ускорителями твердения.

По оптимальным условиям твердения различают несколько групп СФС: упрочняемые карбонизацией, сушкой (горячее отверждение) и самоотверждением. Последние делятся на твердые холоднотвердеющие (ХТС) и жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС).

Смеси, упрочняемые *карбонизацией* (при продувке CO₂), обычно содержат 95-97% песка, 3-5% глины, 3-7% жидкого стекла (сверх 100%) при общей влажности 3,5-4,5%. Жидкое стекло — один из видов вяжущих цементного типа (разд. 5.6.2.1), представляющих собой силикаты натрия или калия, как правило, первый из них. Упрочнение происходит вследствие реализации реакции:



По ней образуется кремнегель, цементирующий частицы песка. Смесь затвердевает за 5-15 мин.

Достоинство этого метода упрочнения — отсутствие токсичных выделений, недостатками являются большая гигроскопичность и плохая выбиваемость смеси. Однако приготовление жидкостекольных составов на установках непрерывного действия, виброуплотнение (10-15 с) и продувка CO_2 (20-30 с) обеспечивают получение высокопрочных формовок с отличной выбиваемостью.

Смеси горячего отверждения используют в основном при производстве стержней. Они содержат песок (100%), 3-4% смол, обычно карбомидно-фурановых, и добавки-ускорители твердения. Смеси отверждаются за 1-2 мин при нагревании до 250-280°C в горячих стержневых ящиках электричеством или газом. Их применение позволяет исключить сушку стержней в печах и максимально автоматизировать процесс литейного производства. Недостатками данных композиций являются необходимость в дорогостоящей металлической оснастке и возможность коробления стержней при их охлаждении.

Холоднотвердеющие смеси готовят из кварцевого песка с добавлением синтетических смол и отвердителей. Продолжительность отверждения некоторых смесей от момента их укладки в форму до возможного извлечения из нее модели весьма незначительна (30-60 с). Окончательное отверждение происходит в течение нескольких часов. Что же касается начала схватывания свержеприготовленных смесей до их формовки, определяющего потерю ими подвижности, то оно составляет 20-30, иногда менее 5 мин. Как правило, компоненты смешивают по месту изготовления форм, обычно в шнековых аппаратах (сначала песок с жидкой смолой, а затем вводят отвердитель).

В зависимости от свойств в исходном состоянии, различают *пластичные* и *сыпучие* ХТС. Формы и стержни имеют высокую прочность после отверждения, но при заливке расплава смола выгорает, прочность их резко падает и они легко выбиваются. Использование ХТС обеспечивает высокую точность и чистоту поверхности отливок, что существенно снижает степень их последующей механической обработки. Вместе с тем часть смол дорога и дефицитна, проблема регенерации отработанных формовочных смесей с их участием эффективно не решена.

Жидкие самотвердеющие смеси разработаны в нашей стране и нашли очень широкое применение. В отличие от других способов, формы и стержни в данном случае изготавливают не методами уплотнения, а путем заливки. Смесь затвердевает через 30-40 мин. Основным наполнителем ЖСС служит кварцевый песок (95-97%). В качестве связующих используют жидкое стекло, ферро-хромовый шлак, портландцемент, вводят также ускорители твердения. Для перевода смеси в жидкоподвижное состояние вводят различные пенообразователи.

Применение ЖСС исключает формовку, значительно упрощает изготовление форм очень крупных отливок, позволяет организовать точные и механизированные линии в мелкосерийном и единичном производствах, снижает трудоемкость, повышает качество изделий и производительность труда.

Основной недостаток всех специальных формовочных смесей — выделение при литье токсичных соединений от разложения смол, отвердителей и других органических веществ.

После изготовления формы и стержней их подвергают *сборке*. Это важная технологическая операция, в значительной степени определяющая геометрическую правильность и точность размеров отливки. Она начинается с извлечения из формовочной смеси модели, обычно съемной. Мелкие и средние стержни ставят в форму вручную, крупные — при помощи крана. В форме стержни крепятся знаками.

7.1.4. Заливка металла и выбивка отливок

Заливку форм в механизированных литейных цехах осуществляют из ковшей на конвейерах или рольгангах (роликовых транспортерах) через литниковую систему, не прерывая струи, иначе в отливках образуются специфические дефекты — *спаи*. Воздух и выделяющиеся газы удаляются через выпор (рис. 7.1). Ковши имеют вместимость до 100 т включительно.

Продолжительность охлаждения изделий в форме зависит от их массы, толщины сечений, вида сплава, теплофизических свойств формовочных материалов и других условий. Она колеблется в очень широких пределах — от нескольких минут для небольших тонкостенных деталей до нескольких суток в случае массивных конфигураций.

По опытным данным, мелкое чугунное литье следует извлекать из форм при 700-800°С, среднее — при 400-500°С.

После охлаждения до требуемой температуры разовую литейную форму разрушают, выбивают из нее отливку, а из последней — стержни.

Выбивка является трудоемким и весьма экологически неблагоприятным технологическим процессом. Она осуществляется как вручную, при помощи ломов и кувалд, так и механизировано. В механизированных литейных цехах выбивка средних и мелких форм и стержней производится на вибрационных решетках, на которые ставят опоку с охлажденным изделием. Стержни из крупных отливок удаляют в гидравлических камерах струей воды диаметром 5-15 мм под давлением 10 МПа. При этом также производится очистка их поверхности от частиц приставшей формовочной смеси.

Выбитая смесь направляется на регенерацию, отливки — на обрубку, т.е. удаление литников, прибылей, дефектов, и на зачистку мест обрубки.

Очистку мелких отливок от остатков формовочных материалов осуществляют во вращающемся барабане круглого или прямоугольного сечения, в который вместе с деталями загружают «звездочки» из белого чугуна. Для крупных деталей применяют *дробеструйную* очистку в дробеметной камере чугунной или стальной дробью, выбрасываемой со скоростью 60-70 м/с. Используют *гидропескоструйные* установки с давлением струи песка и воды до 3 МПа.

7.1.5. Загрязнение окружающей среды

Литейное производство и в целом технология металлов (машиностроение) относятся к процессам с умеренным загрязнением окружающей среды. На долю выбросов и сбросов всего машиностроительного комплекса приходится не более 3-4% общего выброса России.

Наиболее крупными источниками пыле- и газовыделения в литейных цехах являются вагранки, электродуговые и индукционные печи, участки складирования и переработки шихты и формовочных материалов, выбивки и очистки литья. При плавке чугуна в открытых вагранках производительностью 3-20 т/ч на 1 т металла выделяется 2000-2500 м³ отходящих газов. По зарубежным данным, объемное содержание отдельных компонентов в них составляет, %: 0,03-1,5 CO; 2,6-9,3 CO₂; 10,6-18,7 O₂. Химический состав пыли может колебаться в пределах, мас. %: 20-50 SiO₂; 2-12 CaO; 0,5-4 MgO; 10-36 FeO+Fe₂O₃; 30-45 C. Ее дисперсный состав представлен частицами со средневзвешенным диаметром 20 и 70 мкм соответственно при горячем и холодном дутье, плотность равна 2,3-3,0 г/см³.

В закрытых чугунолитейных вагранках производительностью 5-10 т/ч на 1 т чугуна выделяется 190-200 кг CO, 0,4 кг SO₂, 0,7 кг углеводородов и 11-13 кг пыли с концентрацией 5-20 г/м³ при средневзвешенном размере частиц 35 мкм.

Очистку ваграночных газов от грубых пылей ведут в циклонах. Для тонкой очистки применяют рукавные фильтры с предварительным охлаждением газов и мокрые скрубберы. Последние получили большее распространение. Электрофильтры используют при условии предварительного дожигания оксида углерода.

Состав и количество газов и пылей, методы пылеочистки газов электродуговых и индукционных печей литейного производства аналогичны рассмотренным в разд. 6.3.3.3.

При разливке металла в формы на 1 кг формовочной смеси, в зависимости от ее состава, массы, способа получения отливки и других факторов, выделяется, мг: 690-8500 CO₂; 500-1900 CO; 0-800 аммиака, 80-200 метана; 0-400 бензола и толуола; 5-200 метанола; 10-35 формальдегида; иногда до 2 фурфурола; до 1,2 цианистого водорода, прочие соединения. Разливку металла и его охлаждение производят на больших площадях, поэтому улавливание загрязнений затруднено. В автоматизированных цехах зачастую реализуется централизованная разливка под вытяжными колпаками. Отливки можно также охлаждать в изолированном канале с вытяжными устройствами.

От участков выбивки литья на 1 м² площади решетки выделяется, кг/ч: до 40-45 пыли; 5-6 CO; до 3 аммиака. При работе пескоструйных и дробеструйных камер, очистных барабанов и столов выделяется пыль со средневзвешенным размером частиц 20-60 мкм и концентрацией 2-15 мг/м³ воздуха. Над указанными рабочими местами устанавливают вытяжные устройства.

Для очистки газов участков разливки, охлаждения и выбивки готовых изделий из форм применяют рукавные фильтры и скрубберы (для углеводородов).

Значительное количество пыли и газов выделяется в атмосферу участками литейных цехов по приготовлению, переработке и использованию шихты и формовочных материалов. Концентрация пыли составляет 5-12 мг/м³ при дроблении материалов, их размол в шаровой мельнице, сушке и 0,8-4,3 мг/м³ — при приготовлении смесей. На 35-50% пыль представлена диоксидом кремния. Для очистки воздуха на этих участках обычно используют рукавные фильтры и мокрые скрубберы.

Водопотребление и образование сточных вод связаны прежде всего с процессом плавки, участками выбивки и очистки отливок, установками мокрого пылеулавливания.

В процессах плавки вода используется для охлаждения технологического оборудования, а также в системах очистки ваграночных газов. На 1 т литья расход оборотной воды в среднем составляет 40-80 м³, свежей — 9-15 м³. Сточные воды от технологических процессов плавки, как правило, отсутствуют.

В обрубочно-очистных отделениях вода используется в гидрокамерах для гидроочистки литья, при гидropескоструйной очистке на установках электрогидравлического действия для выбивки стержней и предварительной очистки отливок. Суммарная величина потерь составляет 3-5% от водопотребления.

Основные примеси в сточных водах представлены взвешенными веществами с концентрацией от 2-4 г/л в участках плавки до 0,5-15 г/л при гидровывивке.

В литейном производстве образуется несколько видов отходов, подавляющую часть которых составляют отработанные формовочные смеси, или горелые земли, требующие значительных площадей для складирования. Способы их утилизации рассмотрены в кн. 3 (разд. 7.3.1).

7.1.6. Специальные методы литья

В современном производстве все шире применяют специальные способы литья. Они позволяют получить отливки повышенной точности, с чистой поверхностью, минимальными допусками на механическую обработку, иногда с полным ее исключением. Эти методы имеют высокую степень механизации и автоматизации, высокопроизводительны.

Литье в оболочковые формы — разновидность литья в разовые формы. Детали получают в тонкостенной форме-оболочке, толщина которой для мелких изделий составляет 8-10, а для средних — 12-15 мм. Она состоит из полуформ, соединенных по вертикальной или горизонтальной линии разъема склеиванием или скобами, струбцинами. При сборке формы в нее устанавливают стержни для получения внутренних полостей отливки.

Материалом для оболочки служат смеси горячего отверждения, состоящие из 94-95% мелкозернистого кварцевого песка с минимальными примесями глины и 5-6% синтетических смол, обычно пульвербакелита (фенол-формальдегида с добавкой уротропина). Смола при 70-80°C размягчается, при 100-120°C плавится, превращаясь в клейкую жидкость, покрывающую поверхность зерен песка тонкой пленкой. При дальнейшем нагревании до 200-250°C смесь за 1-3 мин затвердевает, обеспечивая высокую прочность оболочковой формы. При 400-500°C смола начинает выгорать, что приводит к снижению, а затем к полной потере прочности оболочки. Это значительно упрощает выбивку отливок. Отработанную смесь регенерируют, прокаливая при 700-800°C до полного удаления смолы.

Наряду с общими достоинствами специальных методов литья рассматриваемая технология снижает расход формовочной смеси в 8-10 раз в сравнении с обычными песчано-глинистыми формами, сокращает затраты на обрубно-очистные операции. Наиболее эффективно изготовление таким образом отливок из черных и цветных сплавов массой 5-15 кг в условиях крупосерийного и массового производства, хотя возможно применение данного способа для изделий массой до 200 кг и с размером до 950 мм.

Тем не менее ограничение размеров и массы отливок является недостатком метода. С их увеличением при заливке расплава смола в оболочке быстро выгорает и качество поверхности деталей ухудшается.

Литье по выплавляемым моделям. Технология заключается в том, что модели изготовляют из легкоплавкого материала, заформовывают в неразъемные тонкостенные керамические формы, затем модельную массу вытапливают, а в образовавшуюся полость заливают расплав. Готовят модели, выдавливая при 0,3-0,5 МПа подогретый до пастообразного состояния состав в металлические, пластмассовые и прочие пресс-формы.

Рядовая модельная композиция состоит из равных частей парафина и стеарина и имеет температуру плавления около 55°C. Недостаток ее в том, что она начинает размягчаться при 30-35°C. Поэтому в ряде случаев применяют менее деформируемые материалы на основе парафина с добавлением этилцеллюлозы, на основе канифоли.

Форма при литье по выплавляемым моделям представлена тонкой керамической оболочкой толщиной до 5-6 мм, состоящей из 3-8 последовательно нанесенных слоев. Каждый слой получают, погружая модель в жидкую суспензию, содержащую гидролизированный раствор этилсиликата ($\approx 70\%$) с концентрацией 40-50% кремнезема и пылевидный кварц (30%). По извлечении модели из суспензии очередной поверхностный слой ее осыпают песком и сушат на воздухе 2-4 ч.

Изготовив керамическую оболочку, производят выплавку моделей горячей водой, при 90-95%-м возврате парафино-стеаринового состава, подогретым воздухом, иногда паром. Форму прокаливают при 900-1000°C для повышения ее прочности и удаления остатков модельной смеси. Заливку формы обычно проводят сразу после прокаливания. После остывания отливки керамическая оболочка легко от нее отслаивается и удаляется при выбивке опок на вибрационных решетках.

Одним из новых направлений рассматриваемого метода является применение *легкорастворимых* и *газифицируемых* моделей взамен выплавляемых. Первые делают, например, на основе мочевины с добавлением полиэфирного спирта, растворимой в воде. Во втором случае модели, изготовленные из вспененного полистирола, из формы не удаляют, они разлагаются (газифицируются) во время заливки расплава. Использование газифицированных моделей значительно упрощает и удешевляет формовку и особенно эффективно в производстве крупных слоистых отливок.

Литье по выплавляемым моделям широко применяется при изготовлении отливок массой от десятков граммов до сотен килограммов, особенно из труднообрабатываемых сплавов. Наряду с общими достоинствами специальных методов эта технология позволяет получить изделия сложной конфигурации, тонкостенные, объединяющие несколько

деталей в один узел. Недостатки способа: многооперационность, трудоемкий, длительный и сложный процесс изготовления формы, повышенный расход металла на литники.

Литье в постоянные (металлические) формы включает несколько видов: кокильное, под давлением, центробежное.

Кокильное литье — это свободная заливка расплава в металлическую форму. Таким способом получают более 40% всех отливок из алюминиевых и магниевых сплавов, изделия из чугуна, стали и т.п. Формы обычно выполняют из чугуна или стали, разъемными и неразъемными. Последние используют для производства небольших отливок простой конфигурации. Полости в отливках образуют с помощью стержней, изготовленных из стержневой смеси (для стальных и чугунных деталей), или металлических (для деталей из алюминиевых, магниевых и медных сплавов).

Для удаления при заливке воздуха и газов устраивают по линии разъема кокиля или в специальных пробках газоотводящие каналы диаметром 0,2-0,5 мм. Для повышения долговечности формы на ее внутреннюю поверхность наносят покрытие толщиной до 12 мм из стержневой смеси, которое красят противопригарными добавками. Поскольку интенсивность теплообмена между отливкой и кокилем в 3-10 раз выше, чем в разовой форме, то в нем получается мелкозернистая высокопрочная структура.

Основное преимущество кокильного литья — многократность использования формы. В ней можно получить 300-500 стальных отливок массой 100-150 кг, около 5 тыс. чугунных мелких деталей, несколько десятков тысяч изделий из алюминиевых сплавов. Недостатки: высокая стоимость кокилей, трудоемкость изготовления сложных по конфигурации и тонкостенных отливок, низкие газопроницаемость и податливость металлической формы, приводящие иногда к образованию газовых раковин и трещин в отливках.

Литье под давлением — наиболее производительный способ изготовления относительно небольших отливок из цветных сплавов. Расплав заполняет стальную пресс-форму под давлением поршня до 300 МПа и затвердевает. Пресс-формы делают разъемными, а поршневые машины выполняют с холодной или горячей камерой прессования.

Особенность поршневых машин с горячей камерой прессования (рис. 7.2) состоит в том, что она располагается в обогреваемом тигле с жидким металлом. При верхнем положении поршня 3 расплав заполняет камеру через отверстие 2. При движении поршня вниз он перекрывает данное отверстие, и сплав под давлением заполняет полость пресс-формы 4. После затвердения отливки поршень возвращается в исходное положение, а остатки металла из канала сливаются в камеру прессова-

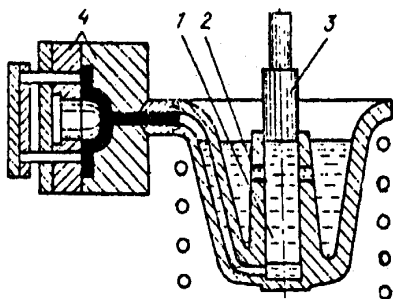


Рис. 7.2. Схема машины для литья под давлением с горячей вертикальной камерой

ния. Такие машины используют для изготовления отливок с невысокой температурой плавления (магниевого, алюминиевого, цинкового и т.п.).

В некоторых случаях применяют машины низкого давления (до 0,1 МПа) для получения тонкостенных крупногабаритных деталей. В этом варианте жидкий металл из тигля под давлением инертного газа заполняет форму. Перед извлечением затвердевшего изделия давление снимают.

Литье под давлением позволяет делать отливки от нескольких десятков граммов до десятков килограммов при очень высокой производительности — до 3 тыс./ч и более.

Недостатки способа: ограниченная масса получаемых деталей, высокая трудоемкость и стоимость изготовления пресс-форм, трудность получения изделий со сложной конфигурацией.

Центробежное литье заключается в том, что расплав поступает во внутреннюю полость вращающейся формы, под действием центробежных сил отбрасывается к ее стенкам и затвердевает. Этим способом изготавливают отливки из чугуна, стали, цветных металлов и сплавов массой от нескольких килограммов до 45 т при толщине стенки от нескольких до 350 мм: трубы, втулки, кольца, бандажные железнодорожных, трамвайных вагонов и т.п.

Технология предусматривает применение центробежных машин с горизонтальной и вертикальной осью вращения форм. В первом случае получают отливки большой (до 10 м) длины, например трубы. Во втором отливают изделия небольшой длины: втулки, кольца, фланцы и др.

Достоинства метода: получение более плотного металла, так как содержащиеся в нем газы и неметаллические включения легче, чем он, и отжимаются на внутреннюю поверхность полых отливок. Последние имеют мелкозернистое строение, выход годного металла увеличивается до 80-90% за счет незначительных размеров литниковой системы. Центробежным литьем можно изготавливать тонкостенные изделия из сплавов с низкой жидкотекучестью, что недостижимо при других способах.

Недостатки технологии: возможность сегрегации компонентов сплава при вращении, образования дефектов в виде продольных и поперечных трещин.

Помимо рассмотренных, известны и другие специальные способы литья (вакуумное всасывание, намораживание, жидкая «прокатка», электрошлаковое и т.д.), не получившие пока достаточного распространения.

7.2. Обработка металлов давлением

7.2.1. Общие представления

Обработка металлов давлением является одним из основных способов изготовления деталей машин, обеспечивая высокую производительность и сравнительно низкую стоимость их изготовления. В СНГ давлением обрабатывают примерно 90% всей выплавляемой стали, а также значительное количество цветных металлов и сплавов. При этом можно изготовить детали самых различных форм и размеров (от миллиметров до нескольких метров).

ОМД обычно преследует две основные цели: получение изделий сложной формы из простых заготовок и улучшение кристаллической структуры исходного литого металла с повышением его физико-механических свойств. Часто ОМД — заключительная стадия металлургического производства в рамках единого предприятия, завершающая процессы выплавки металла или литья заготовок.

Основные способы ОМД составляют прокатка, волочение, прессование, свободная ковка, штамповка. Все они основаны на пластическом деформировании исходной заготовки, при этом формообразование происходит без изменения массы и объема изделия.

Пластическая деформация осуществляется как в холодном, так и в горячем состоянии. Первая проводится при температурах ниже 0,3, а вторая при 0,65-0,75 абсолютной температуры плавления металла или сплава. У большинства материалов с повышением температуры прочность снижается, а пластичность возрастает. При холодной деформации в поверхностном слое металла образуется наклеп, поэтому его формоизменение затруднено.

Нагреванием можно устранить наклеп и вернуть металлу первоначальное состояние. Внутренние напряжения при этом постепенно снимаются, искажения кристаллических решеток уменьшаются, происходит так называемый *возврат* металла. При дальнейшем нагреве образуются зерна с правильной кристаллической решеткой, т.е. протекает их

рекристаллизация. Ее температура равна 0,4 абсолютной температуры плавления. Рекристаллизованный материал не имеет следов наклепа и способен к дальнейшей деформации почти при прежних значениях пределов текучести.

При ОМД в области выше температуры кристаллизации одновременно с процессом разрушения зерен идет их восстановление, поэтому в материале наклепа нет. Однако получить нужный результат после горячей обработки можно, лишь учтя ряд других факторов, в частности правильно назначив температуру начала и конца обработки, скорость нагрева металла. Так, при быстром нагреве вероятно возникновение трещин. При не слишком высокой температуре пластичность металла может оказаться недостаточной для осуществления его деформации. При большой температуре получают *перегрев* (чрезмерный рост зерен) металла или даже *пережог* (окисление по границам зерен и расплавление межкристаллитного вещества). И то и другое ослабляет связь между зернами материала, и при ковке пережженного образца они разрушатся.

Имеет значение и режим охлаждения, поскольку при слишком высоких его скоростях могут появиться большие термические напряжения, вызывающие образование трещин в заготовке.

Заготовки и слитки нагревают в горнах, пламенных печах или электричеством.

Горн — это небольшая печь простейшей конструкции. Нагрев в горнах применяют в кузницах или небольших ремонтных мастерских для мелких заготовок ручнойковки. Типичным является открытый угольный горн, рабочее пространство которого представляет корытообразное углубление, открытое сверху. В него засыпают топливо (кокс, каменный или древесный уголь и т.п.). Дутье подается снизу или сбоку. Нагреваемую заготовку закладывают прямо в уголь. Открытые горны имеют очень низкий коэффициент полезного действия.

Более совершенны закрытые горны, имеющие боковые стены, свод и служащие, по существу, маленькими камерными печами. Работают они на жидком или газообразном топливе.

Пламенные печи на газообразном и жидком топливе по температурному режиму нагрева делят на камерные и методические.

Камерные печи имеют одинаковую температуру всего рабочего пространства, нагрев заготовок в них осуществляется периодически, их загружают и выгружают с одного конца. Для нагревания крупных слитков применяют камерные печи с выдвижным подом.

Методические печи являются конструкциями тоннельного типа. В них температура нагрева заготовок повышается от загрузочного к разгрузочному концу и может изменяться по заданному режиму, металл

нагревается постепенно, методически, за счет расположения горелок и форсунок в различных зонах печи. Заготовки перемещаются механическими толкателями в противотоке с горячим газом.

К разновидностям методических относятся *карусельные печи* с вращающимся подом, в которых нагрев заготовок осуществляется за один его оборот.

Методические печи более экономичны, чем камерные, но сложнее и дороже. Их применяют в прокатных и кузнечно-штамповочных цехах при больших объемах выпуска продукции, а также для нагревания слитков цветных металлов и сплавов.

Общий недостаток пламенных печей — обезуглероживание поверхности стальных заготовок и значительный, 1,5-4%-й угар массы металла. Чтобы избежать образования окалины, нагревание до 1000°C производят в печах с защитной атмосферой (безокислительный нагрев). Ее получают при неполном сжигании топлива, при 50%-м расходе воздуха, необходимом для полного горения (до диоксида углерода), и его подогреве до 800-1000°C. Продуктами такого сжигания в атмосфере печи являются газы-восстановители CO и H₂, препятствующие окислению стали.

Крупные слитки перед прокаткой на обжимных станах выдерживают в нагревательных колодцах (разновидности камерных печей). *Нагревательный колодец* располагается ниже нулевой отметки цеха, а свод колодца находится на ее уровне. Через свод производятся загрузка и разгрузка изделий, обеспечиваемые кранами с клещевым захватом. Колодцы состоят из ряда ячеек, вмещающих несколько слитков, устанавливаемых вертикально. Сверху каждый из них закрывают крышкой. Загрузку ведут горячими слитками, так как более 90% из них поступает непосредственно из сталеплавильного цеха, имея температуру 800-850°C.

Отапливание нагревательных колодцев осуществляется обычно доменным или коксовым газом на подогретом дутье, для чего их снабжают *регенераторами* или *рекуператорами*. Рекуператор предусматривает непрерывный подогрев дутья трубами, через которые пропускают продукты горения. При регенерации синхронно работают два регенератора, в одном из которых его кладка нагревается отходящими газами, а в другом уже горячей кладкой подогревают газ и воздух для сжигания; через некоторое время функции регенераторов меняют.

Электронагрев заготовок и слитков имеет ряд преимуществ по сравнению с пламенными печами и наиболее широко используется в кузнечном производстве. Он позволяет осуществить безокислительный нагрев в атмосфере N₂, CO, CO₂ и т.п., снизить его продолжительность в 8-10 раз, с высокой точностью регулировать температуру ра-

бочего пространства. Как и пламенные, электропечи делят на камерные и методические.

Основные способы электронагрева — индукционный, контактный и косвенный.

Сущность *индукционного* разогрева указана в разделе 6.3.3.3. Расход электроэнергии составляет 0,4-0,5 кВт·ч на 1 кг металла.

При *контактном нагреве* к концам слитка через медные контакты-зажимы подводят переменный ток в десятки тысяч ампер, напряжением 2-15 В. Способ применяют для стальных заготовок диаметром менее 60-75 мм, так как с увеличением размеров требуется еще больший ток. Расход электроэнергии такой же, как при индукционном нагреве.

В электропечах *косвенного нагрева* рабочую камеру охватывают металлической спиралью из проволоки или ленты с высоким электро-сопротивлением, например хромоникелевой. Используют также карборундовые (из карбида кремния) стержни. Тепло от нагревателей передают стенкам печи и от них — заготовкам. В таких печах температура обычно не превышает 1000°C, их применяют для нагрева заготовок из цветных металлов.

7.2.2. Прокатка

Прокатка — наиболее распространенный вид обработки металлов давлением. Свыше 80% выплавки стали в нашей стране поступает в прокатные цехи.

Сущность прокатки заключается в деформировании заготовки путем обжатия ее между вращающимися валками, в результате уменьшается поперечное сечение и увеличивается ее длина. Основные методы прокатки — продольная, поперечная и винтовая (рис. 7.3).

При *продольной прокатке* заготовка под действием сил трения втягивается в заготовку между валками, вращающимися в противоположных направлениях. При этом толщина заготовки уменьшается, а длина и ширина увеличиваются. Почти 90% всего проката производится таким способом, в том числе листового и профильного.

При *поперечной и винтовой прокатке* заготовка деформируется валками, вращающимися в одном направлении. Таким способом получают зубчатые колеса, звездочки цепных передач, другие специальные профили. При винтовой прокатке оси валков располагаются под некоторым углом, поэтому деформируемый металл, кроме вращательного, получает еще и поступательное движение. В результате их сложения каждая точка заготовки движется по винтовой линии. Винтовую прокатку широко применяют для производства бесшовных труб и трубных заготовок.

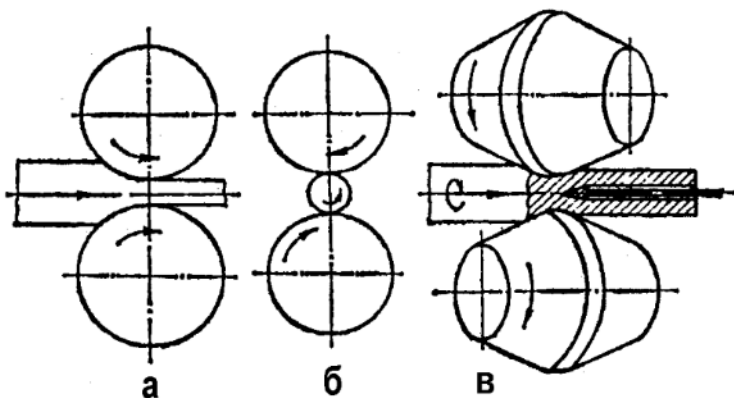


Рис. 7.3. Основные способы прокатки:

а — продольная; б — поперечная; в — винтовая

Прокатку выполняют на специальном оборудовании — *прокатных станах*, главная часть которых — *рабочая клеть*. Это массивная станина, внутри которой смонтирован комплект прокатных валков, получающих вращение от мощных электродвигателей через систему передаточных механизмов.

Прокатное оборудование (*станы*) различается по профилю получаемого изделия, количеству валков в рабочей клетке, количеству клеток и т.д. В зависимости от формы сечения изделия, прокатные станы делят на *обжимные*, *сортовые*, *листовые*, *трубопрокатные* и *специальные*; по количеству валков — на двух (*дуо*)-, трех (*трио*)-, четырех (*кварто*)- и *многовалковые* (вплоть до 20-валковых); по количеству клеток — на *одно-* и *многоклетьевые*.

Дуо-станы подразделяют на *нереверсивные* и *реверсивные*. Первые имеют постоянное направление вращения валков, и прокатка производится в одну сторону. На вторых направление вращения валков изменяется, и прокатку ведут в разные стороны.

Кроме перечисленных выше, имеются еще и *универсальные станы*, которые, наряду с горизонтальными, имеют и вертикальные валки, придающие гладкую поверхность боковым граням проката.

Крупные и некоторые специальные станы имеют только одну рабочую клетку. Все остальные состоят из нескольких клеток. В этом случае металл проходит ряд операций, передаваясь из клетки в клетку. Их расположение может быть различным.

Наиболее совершенны и производительны *непрерывные станы*, в которых клетки расположены последовательно, по ходу технологических операций. Расстояние между клетями делают меньше длины раскатываемого металла, поэтому полоса прокатывается одновременно на нескольких клетях. Клетки могут располагаться в несколько линий (*полу-непрерывные станы*). В данном варианте прокатываемый металл движется не только в продольном, но и поперечном направлении — от линии к линии.

По температуре прокатки различают станы горячей (до 1300°С) и холодной прокатки. Обычно используют горячую прокатку. Холодной прокатке подвергают часть листового материала (жесть, автолист и т.п.). В этом случае рулоны металла после горячей прокатки проходят соответствующую подготовку (травление, промывку, сушку), а затем поступают на станы холодной прокатки.

Самые мощные станы — обжимные (бюминги и слябинги). *Блюминг* — двухвалковый обжимной стан, в котором прокатывают слитки массой 5-15 т в квадратные заготовки (бюмы) сечением до 450×450 мм. Диаметр валков блюминга достигает 1500 мм. *Слябинг* — заготовочный стан, на котором слитки массой 7-25 т прокатывают в полосы (слябы) с максимальными толщиной до 300 и шириной до 1800 мм.

Бюмы и слябы являются полупродуктами для получения готового изделия. Поскольку сечение последнего значительно меньше, чем исходных бюма или сляба, то конечный профиль почти никогда не удастся получить сразу в один проход между валками. Поэтому прокатку ведут в несколько проходов, в каждом из которых площадь сечения металла постепенно уменьшается. Температура бюмов перед первой группой клетей равна 1050-1100°С, перед второй 950-1000°С, в конце прокатки 900-950°С. Выход годного металла на обжимных станах составляет 90-92%.

Производительность блюмингов и слябингов находится на уровне 6-10 млн т/год, общая масса их механического оборудования достигает 5400 т, суммарная мощность электродвигателей 17 тыс. кВт. Несколько меньше производительность других станов: рельсобалочного 2-2,5 млн т, проволочного 0,8 млн т и т.д.

Основная величина, определяющая типоразмер сортопрокатного стана, — диаметр валка, а листового стана — длина бочки валка, от размеров которой зависит возможная ширина прокатываемых листов. Так, у сортового стана «300» диаметр валков 300 мм, а у листового стана «2000» длина бочки валков 2000 мм. Следует отметить весьма высокую скорость прокатки на современных станах, достигающую 30-40 м/с.

Одной из современных тенденций прокатного производства является развитие относительно небольших предприятий, способных в корот-

кие сроки отреагировать на изменяющийся потребительский спрос. Эти так называемые мини-заводы (mini-mills) специализируются на выпуске сравнительно небольших объемов высоколиквидной номенклатуры прокатных изделий. Металлургическим гигантам в силу нацеленности на выпуск весьма крупных партий экономически невыгодна достаточно частая перенастройка громоздкого производства на выпуск нового сорта мента изделий, требующая значительно большего времени и средств, чем на мини-заводах. Мощность последних обычно составляет несколько сотен тысяч тонн металлопроката, однако в последнее время годовая производительность некоторых из них поднялась до 1-2 млн т. Мини-предприятия носят интегрированный характер, включая в свой состав сталеплавильное производство, внепечную обработку металла, непрерывную разливку и прокатное производство. Представление о технологической схеме современного мини-завода может дать ее описание применительно к одному из образцовых предприятий такого рода, принадлежащего фирме Nucor-Berkley (США).

Этот завод с количеством работающих 385 человек рассчитан на годовое производство 1,8 млн т горячей- и холоднокатаного стального листа. Его технологическая схема включает двухкорпусную ДСП постоянного тока, две печи-ковша, тонкослябовую УНРС, тоннельную печь, шесть клетевых станов горячей и стан холодной прокатки полосы, линию травления, печь светлого отжига полосы, дрессировочный стан и линию горячего цинкования полосы. Кроме того, вводится в действие блюмовая УНРС и сортопрокатный стан.

Емкость ДСП составляет 205 т жидкой стали, ее производительность равна 185 т/ч, шихта ~ на 90% состоит из стального лома, остальное — чушковый чугун. Каждый из двух корпусов печи оборудован восемью топливно-кислородными фурмами, из которых шесть постоянно находятся в работе, и тремя фурмами для вдувания кислорода, угля и угольно-кислородной смеси. Мощность печи 80 кВА, сила тока свыше 140 кА, расход электроэнергии весьма низок (315 кВт·ч/т металла).

Сталеразливочные ковши, футерованные высокоглиноземистыми и периклазо-графитовыми (в шлаковой зоне) огнеупорами, перед разливкой подогревают до ~1000°C на стендах. Внепечное рафинирование металла реализуется в 2х-стендовых печах-ковшах мощностью по 18 МВА при удельном расходе электроэнергии 23 кВт·ч/т. Для перемешивания металла в ковше при внепечном рафинировании используют аргон, вдуваемый через донные пористые трубки. Разливка стали на тонкослябовой УНРС производится через промежуточный ковш емкостью 38 т в слябы толщиной 50 или 55 мм, шириной 1220-1676 мм при скорости литья 5,3 м/мин. Перед горячей прокаткой слябы прогре-

вают до 1100-1150°С в туннельной печи с роликовым подом. Прокатку ведут на лист толщиной 1,3-1,6 мм и шириной 1220-1676 мм. Холодную прокатку осуществляют на 4х-валковом реверсивном стане производительностью 800 тыс т/год на лист толщиной 0,25 мм.

Мини-заводы созданы также и для получения проката цветных металлов. Так, на заводе фирмы Norandal в Хангтингтоне (США) в 1996 г. вступила в строй высокоскоростная валковая машина для литья алюминиевых сплавов. При длине валков 2184 мм на машине получают полосу шириной 1575 и толщиной 1,3 мм при скорости ее формирования 14 м/мин и производительности 2,9 т/м ширины в час. Из полос вхолостую прокатывают лист толщиной 0,51; 0,25; 0,13 мм. Стоимость строительства завода в этом варианте снижается с 1 млрд до 45 млн дол. Аналогичные технологии внедрены и для получения стального листа.

7.2.3. Загрязнение окружающей среды

Основное количество загрязнений (до 80%), выделяемых в технологиях ОМД, связано с прокатным производством.

Выбрасываемая пыль включает частицы окислы, металла; выделяются также кислотные масляные аэрозоли, монооксид углерода, сернистый газ и другие загрязнители. Наибольшее количество выбросов наблюдают при огневой зачистке металла (до 500-2000 г/т). Возникающая при этом мельчайшая пыль на 75-90% представлена частицами оксидов железа, только 10-20% которых имеют размер свыше 1 мкм.

Для очистки газов прокатного производства в нашей стране применяют мокрые скрубберы и трубы Вентури с каплеуловителями. В других странах используют также мокрые горизонтальные электрофильтры.

Окалину с поверхности горячекатанной полосы удаляют травлением в серной или соляной кислотах. Остаточное содержание кислот в выбрасываемом воздухе достигает 2,5-2,7 г/м³. Для очистки выбросов травильных ванн в атмосферу используют скрубберы с пылеуловителями. В качестве орошающей жидкости применяют известковый раствор, обеспечивающий степень очистки 85%. Известна также промышленная схема улавливания выбросов установок регенерации отработанных солянокислых травильных растворов с применением электрофильтров.

Вода, используемая для охлаждения технологического оборудования термического производства, возвращается в систему оборотного водоснабжения (централизованную или локальную). Загрязненные сточные воды после локальной очистки сбрасываются, как правило, в водную канализацию.

Прокатка характеризуется значительным количеством твердых отходов. К ним в первую очередь относятся окалина первичных и замасленные шламы вторичных отстойников, а также осадки и растворы травильных отделений прокатных цехов и некоторые другие материалы.

Количество окалины в прокатных цехах значительно (до 33 кг на 1 т металла). Вся окалина первичных отстойников, представленная в основном оксидами железа, перерабатывается в доменном, сталеплавильном и агломерационном переделах.

Шламы вторичных отстойников загрязнены маслами-утечками из систем смазки оборудования прокатных цехов. В отдельных пробах содержание масел достигает 30-40%, а концентрация их, равная 5-10%, соответствует средним значениям. В настоящее время шламы практически не используются.

В значительной степени столь высокая замасленность шламов обусловлена крайней степенью изношенности прокатных станков, 86% которых отработали нормативный срок эксплуатации (Тихомиров...).

Технология неорганических вяжущих веществ

Обычно вяжущие определяют как порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой (затворении) пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное камневидное тело. Однако эта и другие известные формулировки, как правило, не учитывают многообразия и значительной роли жидких фаз, участвующих в создании отвердевающих композиций.

Наиболее полное и строгое определение, на наш взгляд, дал Н.Ф. Федоров: «Вяжущими веществами следует называть композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое-жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобообрабатываемую массу, превращающуюся в определенных условиях в прочное камневидное тело». Эта формулировка в равной степени подчеркивает многообразие и существенное значение как твердой, так и жидкой фаз, входящих в состав вяжущих композиций.

Классификация вяжущих дана нами при рассмотрении безобжиговых методов окускования, основанных на использовании этих веществ (разд. 5.6.2.1). По химическому составу вяжущие можно разделить на две группы: неорганические композиции и органические. Первая из них является доминантной. В ней основную долю составляют вяжущие портландцементного типа, а также известь и отчасти гипсовые вяжущие и специальные цементы, рассматриваемые далее.

8.1. Портландцемент

8.1.1. Основные типы и масштабы производства

Начало производства портландцемента относят к 1824 г., когда англичанин Joseph Aspdin предложил вяжущее, по составу близкое к современному.

Портландцемент относится к вяжущим, полиминеральная дисперсная фаза которых взаимодействует с водой, т.е. является гидравлически твердеющей композицией. Портландцемент — это продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого спеканием сырьевой смеси определенного химического состава. В настоящее время под общим понятием «портландцемент» подразумевается группа вяжущих, свойства которых

меняются в широких пределах. Обычное содержание в них основных оксидов составляет, %:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	ΣNa ₂ O + K ₂ O
64-67	21-25	4-8	2-4	0,5-0,6	0,5-1,0

Оксиды при обжиге образуют ряд минералов, основными из которых являются алит C₃S (42-60%), белит C₂S (15-35), трехкальциевый алюминат C₃A (5-14%) и алюмоферриты кальция, изменяющие состав от C₈A₃F до C₄AF (10-16%)¹. Подчиненное значение имеют другие минералы, например свободные оксид кальция, магнезия и т.п.

Действующим стандартом разрешается без изменения названия «портландцемент» вводить при помолу до 15% гидравлических (активных минеральных, например трепел, опока) или 10% инертных добавок. Кроме того, портландцемент содержит до 4,5% гипса, выполняющего роль замедлителя сроков схватывания цементного теста. Это необходимо для производства строительных работ. Портландцемент, вырабатываемый в России до 1.09.2004 г, делился на марки (400, 500, 550, 600), характеризующие минимальный предел прочности при сжатии (в кг/см²) стандартных образцов (1 часть портландцемента и 3 части вольского нормального песка), испытанных после 28 дней хранения во влажной атмосфере². При длительном хранении в неплотной таре портландцемент 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. Однако при хранении клинкера (по крайней мере, в течение года) его вяжущие свойства при последующем измельчении не снижаются.

Разновидностью портландцемента является *быстротвердеющий портландцемент* (БТЦ). Он характеризуется интенсивным нарастанием прочности на сжатие: через сутки — не ниже 20, через трое — 30 МПа. Повышенная механическая прочность БТЦ в первые сроки твердения достигается подбором минералогического состава клинкера, повышением тонкости его помола, введением необходимых количеств гипса и других добавок. Клинкер оптимального состава содержит 6-7% гипса и более 60% (C₃S + C₃A), из которых на долю C₃S приходится 50-53%, а на C₃A — 8-10%. Помолом такого клинкера по удельной поверхности ≈3500 см²/г получают стандартный БТЦ. Гидравлические добавки к БТЦ понижают его прочность.

¹ В соответствии с принятыми сокращениями для CaO, SiO₂, Al₂O₃, FeO и т.д. введены обозначения С, S, А, F и др.

² В настоящее время введены классы цемента (разд. 8.1.3)

Шлакопортландцемент (ШПЦ) 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 (кн. 3, разд. 6.6).

Экономическая эффективность использования доменного шлака в производстве шлакопортландцемента значительна. Его применение увеличивает примерно на 15% производительность обжиговых печей, снижает на 10-15% расход топлива при обжиге клинкера. Он на 40-50% дешевле портландцемента. ШПЦ размалывают примерно до той же степени (примерно 3000 см²/г), что и портландцемент. Однако повышение тонкости помола ШПЦ сказывается значительно эффективнее. Он более приспособлен для длительного хранения, чем обычный, его механические свойства при шестимесячном хранении в открытой таре ухудшаются всего на 3-15%. Выпускают ШПЦ марок 300 и 400.

Разновидностью ШПЦ является *быстротвердеющий шлакопортландцемент*. Он отличается от рядового меньшим содержанием доменного шлака. Его обычный состав, %: клинкер 50-60, гранулированный шлак 40-50, гипс 4-5. Получение быстротвердеющего шлакопортландцемента основано на совместном и более тонком помоле портландцемента и гранулированного доменного шлака (до удельной поверхности 4500-5500 см²/г). Это обеспечивает получение вяжущего с активностью исходного портландцемента. Однако она резко падает при хранении (на 30% через месяц и более чем в 2,5 раза через полгода).

В последние годы для производства ШПЦ и шлаковых цементов, помимо доменных, рекомендованы и другие типы шлаков. К ним относятся сталеплавильные, ваграночные, ферросплавные шлаки, шлаки цветной металлургии (медеплавильного, никелевого, свинцового производств и др.), электротермофосфорные и т.д.

Шлаковые цементы содержат в своем составе более 70% шлаков. Интерес к ним и практическое применение резко возросли в последние годы в связи с разработкой нового их вида — шлакощелочных вяжущих (кн. 3, разд. 6.6).

Пуццолановые портландцементы изготавливают из клинкера обычного минералогического состава с обязательным введением при помоле не менее 25-30% гидравлических добавок (трепела, диатомита, трасса и др.) и гипса с тем, чтобы содержание SO₃ в цементе не превышало 3%. Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем обычный, поэтому изделия на его основе должны находиться во влажной среде в течение более продолжительного времени, чем изделия из портландцемента.

Глиноземистый портландцемент. Характеризуется следующим содержанием главных оксидов, %: Al_2O_3 35-55, CaO 35-45, SiO_2 5-10, Fe_2O_3 0-15. Он является быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, дает через сутки 70, а через трое суток 100% конечной прочности. Введение в состав глиноземистого цемента 10-20% гранулированного шлака не снижает его качества.

Твердение глиноземистого цемента сопровождается интенсивным выделением тепла (за первые сутки 70-80% всего количества). Портландцементу для этого требуется 7 суток. Тепловыделение вызывает быстрое повышение температуры, которое влечет за собой образование термических напряжений и появление трещин, особенно в массивных изделиях. По указанной причине изделия на глиноземистом цементе не подвергаются ускоренным методам твердения, характеризующимся еще более интенсивным тепловыделением. Это обстоятельство наряду с дефицитностью и высокой стоимостью, превышающей цену портландцемента в несколько раз, является одной из основных причин, сдерживающих применение глиноземистого цемента.

Помимо основных разновидностей портландцемента, используют и другие его типы, имеющие более узкое применение. К ним относятся пластифицированные, гидрофобные, белые, цветные, расширяющиеся, напрягающиеся, гипсоцементно-пуццолановые, нефелиновые цементы и др.

Цементная промышленность является одной из наиболее крупнотоннажных и быстрорастущих в индустрии. Цемент нередко называют серым золотом. Рост его выпусков был стремительным (табл. 8.1).

Табл. 8.1

Производство цемента, млн т

Годы	1995	1998	2003
Мир в целом	1400	1550	1980
КНР	500	536	862
Индия	-	80	125 ¹
США	80	80	~110
Япония	80	80	~90
Россия	-	26	49 ²
¹ — прогноз на 2005 г.; ² — 2005 г.			

В 2003 г. производство цемента достигло немыслимого несколько лет назад рубежа в 2 млрд т, что вдвое превышает выпуск стали. Цементная промышленность — безусловно мировой лидер по объему продукции среди перерабатывающих отраслей мирового народного хозяйства. Производительность труда на ее предприятиях весьма высока,

достигая 20 тыс. т/год клинкера на одного работающего (в России в 2004 г. — 930 т).

Столь впечатляющие успехи обусловлены, бесспорно, КНР. Если еще в 1990 г. 1-е место в мире по выпуску цемента принадлежало СССР (140 млн.т), то уже спустя пять лет новый лидер вышел на фантастический по скорости рубеж в 500 млн т.

Однако возможно, что цементный бум в Китае, как и в металлургии, и в некоторых других отраслях, близок к завершению, о чем свидетельствуют усилия, предпринимаемые руководством страны для снижения инвестиций в эти, по-видимому, уже перегретые отрасли народного хозяйства (Harder).

Промышленность развитых стран преимущественно производит портланд- и, частично, шлакопортландцемент. В 2002 г. в общем объеме производства России они составляли соответственно 93 и 5%. В нашей стране в основном получают цемент марок 400 (63%) и 500 (29%) при его средневзвешенной активности 430 кг/см². Причиной относительно низкой активности вяжущих является их недомол и значительное количество минеральных добавок. Действительно, степень измельчения цемента на отечественных предприятиях не превышает 270-300, за рубежом она равна 350-370, а многокомпонентных 420-450, поднимаясь в ряде случаев до 500-550 м²/кг. Доля бездобавочного цемента в России достигает лишь 30%, в США, Японии и ФРГ она составляет соответственно 92; 84 и 75%.

В цементной промышленности проявляется заметная тенденция к усилению концентрации производства. Средняя мощность предприятия возросла с 580 тыс. т в 1960 г. до 1050 тыс. т в 1970 г. и 1750 тыс. т в 1992 г. Пять российских заводов имеют годовой выпуск, превышающий 2,5 млн т цемента. Увеличение мощности приводит к существенному снижению капиталоемкости:

Производительность завода, млн т	0,4	1	1,5	3	5
Удельные капзатраты, %	100	67,5	60,2	53	50,1

Таким образом, в России по капитальным затратам оптимален завод производительностью 3 млн т. Она может быть обеспечена двумя печами размером 7x230 м.

Однако в мире наблюдается тенденция к дальнейшему наращиванию мощности цементных заводов. Так, пущенный в конце 20 в. завод в Таиланде имеет производительность 12 млн т/год. В КНР в начале этого века на двух цементных заводах построены за два года технологические линии с суточной производительностью 10 тыс. т клинкера каждая. В них использовано самое современное обжиговое оборудование: вра-

щающиеся печи 6х90 м, снабженными двухветвевыми циклонными теплообменниками Dorol и декарбонизаторами PREPOL MKS (Zwei...)

8.1.2. Технология производства и оборудование

Производство портландцемента включает следующие процессы: добычу сырья и доставку его на завод; приготовление сырьевой смеси; обжиг смеси на клинкер; измельчение клинкера совместно с гипсом, а иногда и с другими добавками с целью получения товарного цемента.

Сырьевыми материалами для производства клинкера служат, мас. %: 70-75 известняка, 20-25 глины, 3-5 железосодержащих добавок (пиритных огарков, железных руд, пылей или шламов черной металлургии). Иногда взамен известняка используют мергели. В среднем на 1 т цемента требуется до 1,6 т первичного сырья.

На цементных заводах известняк обычно подвергают трехстадиальному дроблению. Для крупного дробления устанавливают щековые и конусные дробилки производительностью до 400-700 т/ч. Этой стадии предшествует грохочение на колосниках. Для среднего дробления применяют молотковые и конусные дробилки, на стадии мелкого дробления — короткоконусные, а также молотковые и ударно-отражательные дробилки. В случае двухстадийной схемы дробления на первой стадии используют молотковые дробилки, которыми можно измельчить первичные глыбы размером 1200-2000 мм до фракции 25-0 мм. Производительность их достигает 1000 т/ч. Для дробления глины, мергелей, мела и т.п. применяют валковые дробилки, так как переработка мягких, пластичных, часто весьма влажных пород в щековых и молотковых агрегатах вызывает значительные осложнения.

Дробленные известняковый и глиняный компоненты направляют на совместный помол с выдачей сырьевой смеси. Оформились два основных способа ее получения: «мокрый» и «сухой».

При *мокрой* способе помол и смешение сырья осуществляют с добавлением воды, глину предварительно размешивают в емкостях-болтушках (сгустителях диаметром 12 м, производительностью до 50 м³/ч). Полученный шлам хранят и усредняют в шламбассейнах диаметром до 25 м, оборудованных пневмомеханическими мешалками, при необходимости корректируя его состав. Влажность шлама достигает 40% и более. Из шламбассейна он перекачивается насосом в расходительный бак, установленный над печью, и оттуда через расходомер по трубе поступает в нее.

При *сухом* способе дробленные материалы тщательно смешивают, а затем измельчают.

Измельчение, независимо от способа подготовки шихты, производят в шаровых мельницах, до 90% которых работают в открытом и лишь 10% — в замкнутом цикле. В первом случае используют трубные мельницы диаметром и длиной вплоть до $3,2 \times 15$ м, с расходом электроэнергии 20 кВт·ч/т сырьевой смеси, во втором их размеры составляют $3,2 \times 8,5$ м, с производительностью по мягким материалам до 150-300 т/ч.

За рубежом также применяют двухкамерные мельницы, причем первую камеру загружают стержнями, а вторую — шарами. Однако, начиная с 70-х годов прошлого века, там для подготовки сырьевой смеси по сухому способу все большее распространение получают вертикальные валковые мельницы (Янг.; Роторные...). В настоящее время их рыночная доля достигает 80%.

В этих агрегатах материал поступает по центру на три валка, расположенные в нижней части вертикального корпуса. При их быстром вращении материал прижимается к корпусу и в нем создаются сжимающие усилия, которые могут превышать силу тяжести в 2 тыс. раз. Движение частиц материала относительно друг друга дает дополнительный сильный измельчающий эффект, особенно для случая их удлиненной и пластинчатой формы: они «кубизируются».

В вертикальных валковых мельницах (рис. 8.1) объединены такие стадии технологии, как дробление, помол, сушка и сепарация. Исходные материалы через бункеры и дозаторы поступают сбоку в середину мельницы и далее на валки. В помольную зону через кольцевое сопло всасываются воздух или горячие газы. Они транспортируют измельченный материал в сепаратор над мельницей. Конечный продукт помола после сепаратора выносится через верх мельницы и улавливается рукавным фильтром. Недомолотый материал (крупка) падает вниз, в центр мельницы, выгружается из нее и ковшовым элеватором подается в бункер, откуда питателем, после стадии магнитной сепарации, возвращается на измельчение. Тепло для сушки поступает в мельницу от генератора горячего газа (Шойер; Лукас).

Производительность вертикальных валковых мельниц достигает 400-600 т/ч, т.е. выше, чем барабанных помольных агрегатов, при снижении расхода электроэнергии на 15-20% (Роторные...). Технико-экономические показатели наиболее мощных из запроектированных валковых мельниц помола сырьевой смеси (600 т/ч) приведены К.Мензелем.

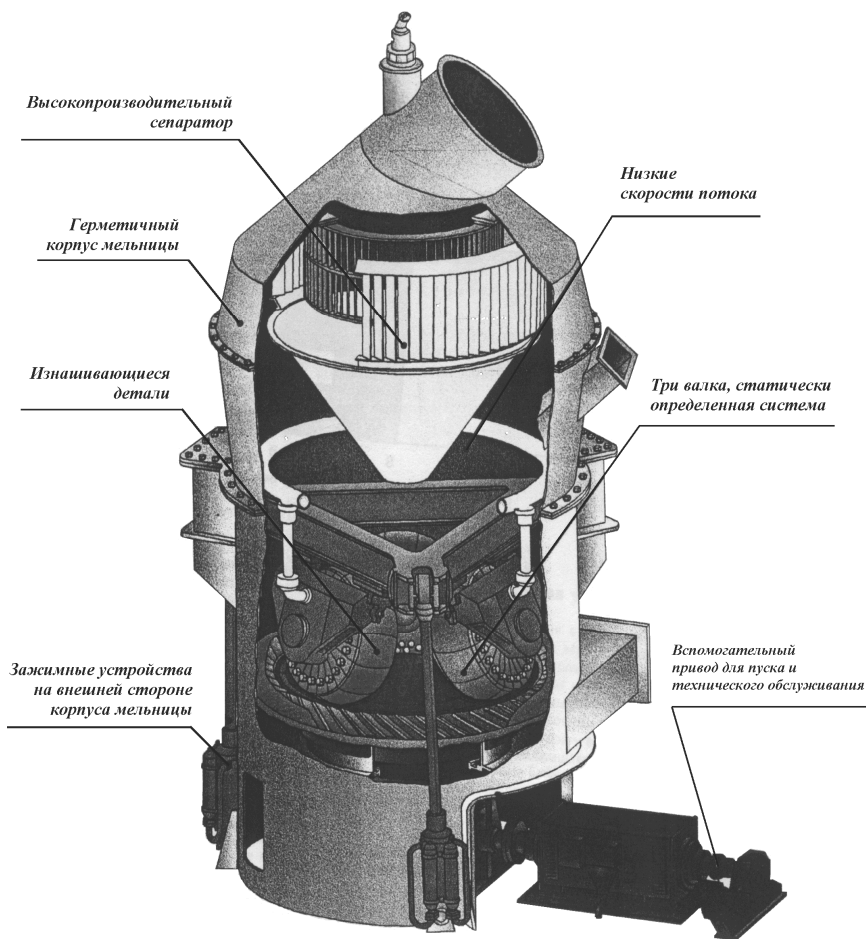


Рис. 8.1. Разрез вертикальной валковой мельницы MPS с высокопроизводительным сепаратором

В целом каждый из способов подготовки сырьевой смеси имеет определенные достоинства и недостатки. В водной среде облегчаются измельчение и достижение ее высокой однородности, но расход топлива на последующий обжиг в 1,5-2 раза больше, чем при сухом способе. Однако последний до недавнего времени вследствие худшей гомогенизации материала имел ограниченное применение. Лишь успехи в технике тонкого измельчения и гомогенизации сухих смесей предподре-

делили в последние десятилетия рост производства цемента этим способом. В частности, он широко используется в Японии, ФРГ, Италии. В России в 2004 г. на долю его и полусухого способа приходилось 13%, т.е. как и в 1992 г.

Полусухой способ применяется только в России. В соответствии с ним смесь готовят мокрым способом, а затем шлам перед отправлением на обжиг обезвоживают до 10-20%. Последнего достигают, подсушивая шлам отходящими обжигowymi газами во вращающихся печах или применяя барабанные и дисковые вакуум-фильтры (температура фильтрации 55-65°C). Способ на 20-30% снижает расход топлива по сравнению с мокрым, но при этом возрастают трудоемкость и сложность производства, расход электроэнергии.

Обжиг сырьевой смеси с получением клинкера — наиболее сложный и энергоемкий процесс, требующий больших капитальных и эксплуатационных затрат. Его доля достигает 70-80% общей стоимости порландцемента. Как при мокром, так и при сухом способах производства, в развитых странах для обжига почти исключительно применяют вращающиеся печи непрерывного действия (рис. 8.2). При мокром способе их диаметр достигает 7 м, длина — 230 м, масса 3200 т и более. Основное количество клинкера по этой технологии на российских заводах получают в агрегатах размером 4,5×170 м и 5×185 м, рассчитанных на суточную производительность 1200 и 1800 т. Они устанавливаются с наклоном в 1-2° к горизонту и имеют изменяемую в пределах 0,5-2 мин⁻¹ частоту вращения. Печи работают в противоточном режиме, т.е. сырье подается в их верхнюю (приподнятую) часть, а топочные газы движутся с противоположного конца. Отопление производят твердым, жидким или газообразным топливом. Сырьевая смесь при вращении барабана продвигается вдоль него и комкуется в куски диаметром 20-40 мм. По мере продвижения она последовательно попадает в зоны испарения влаги и кальцинации (температура 900-1200°C), в которой разлагаются гидраты, карбонаты, и, наконец, достигает зоны спекания (1300-1450°C), где реализуются процессы образования основных минералов клинкера. Для защиты от воздействия горячих газов и уменьшения теплопотерь стальной корпус печи изнутри футеруют шамотным кирпичом, а в зоне спекания — хромомagneзитовым, магнезито-хромитовым и т.п.

Пройдя зону высших температур, клинкер при 1000-1100°C поступает в холодильник колосниковой конструкции, в котором охлаждается до 30-50°C воздухом, просасываемым через слой материала толщиной 200-250 мм. Из холодильника его подают на колосниковый грохот, а затем на склад для вылеживания в течение 10-15 суток перед измельчением. Необходимость вылеживания обуславливается тем, что при помо-

ле не совсем остывшего клинкера происходит дегидратация гипсовых добавок, получаемый цемент характеризуется нестабильными сроками схватывания («ложное» схватывание). Поэтому максимальная температура клинкера, подаваемого в шаровую мельницу, не должна превышать 50°C . Помол его ведут не только совместно с гипсовыми, но и другими добавками, например активными минеральными. На этой стадии обычно используют двух-трехкамерные шаровые мельницы, более 90% которых работают в открытом цикле с расходом электроэнергии 40 кВт·ч/т клинкера. За рубежом для его измельчения с 1980 г. распространение получают вертикальные валковые мельницы. Расход электроэнергии на них в сравнении с шаровыми мельницами ниже на 20-40%. Они могут обеспечить помол портландцемента до удельной поверхности $4500\text{ см}^2/\text{г}$, а шлаковых порошков — до $6000\text{ см}^2/\text{г}$ (Reichardt Y.).

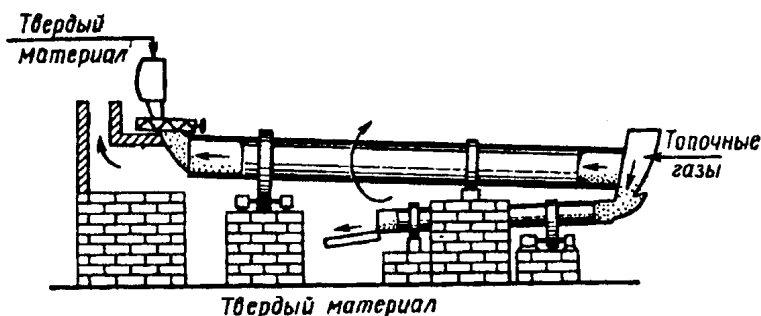


Рис. 8.2. Схема обжига клинкера во вращающейся печи

И в нашей стране, и за рубежом получает распространение практика постепенной замены активных минеральных добавок природного происхождения, например трепела и опоки, отходами производства. В частности, цементный завод в г. Красноярске с 1994 г. использует золо-шлаковые отходы ТЭЦ-2 города. Это дает экономию компонентов сырьевой смеси, %: 4 — извести, 40 — глины, до 50 — железистых добавок, до 100 — кварцитов. На 5 из 12 филиппинских заводов с общей годовой производительностью 7 млн т природный гипс при помолу цемента заменен фосфогипсом, отходом производства фосфорной кислоты, содержащим 95% двуводного сульфата кальция. На десятках цементных заводов США вместо природного гипса применяют гипсовые отходы (продукты десульфурации дымовых газов ТЭС, производства TiO_2 , материал гипсовых перегородок и др.), а также обработанные формовочные пески, шлаки доменные и сталеплавильные,

золу-унос, золу и топливные шлаки ТЭС при производстве цементного клинкера и бетонов (Скобло).

Измельченный клинкер направляют в железобетонные силосохранилища (силосные банки), где его выдерживают 7-14 сут. с целью охлаждения и стабилизации свойств, а затем направляют потребителям — в железнодорожных и автомобильных цементовозах, бумажных мешках или деревянных бочках (при доставке водным транспортом). Диаметр силосов — 8-30 м, высота — 25-45 м, вместимость — 2500-10000 т цемента и более.

Оценивая в целом особенности производства цемента по сухому и мокрому способам, следует отметить, что их принципиальная разница прежде всего обусловлена различиями в технологии обжига клинкера.

Сухой способ связан с обязательным предварительным подогревом шихты перед обжигом. Известно несколько вариантов ее подогрева: а) в циклонном запечном теплообменнике отходящими газами печей до 800-850°C с декарбонизацией шихты; б) в циклонном теплообменнике, а далее в специальном реакторе — декарбонизаторе, в котором температура сырьевой смеси повышается до 1000-1050°C за счет сжигания дополнительного количества топлива, что обеспечивает 85-90%-ю декарбонизацию; в) на конвейерных машинах (печи Леполь) с помощью тепла отходящих газов клинкерообжигательных печей. В последнем случае сырьевая смесь предварительно гранулируется на тарельчатых окомкователях (75th...).

Вариант а. Запечные теплообменники представляют собой циклоны, устанавливаемые последовательными ступенями друг над другом в виде одной-четырёх ветвей до шести аппаратов в каждой. Циклоны соединены между собой патрубками для пересыпания сырьевой смеси и газоходами. Общий вектор движения материала сводится к тому, что сырьевая смесь через теплообменник опускается вниз, а в противотоке с нею из нижерасположенной обжиговой печи в систему циклонов и газоходов поступают отходящие газы, интенсивно отдающие ей тепло. После теплообменников нагретая, как уже отмечено, до 800°C и частично (на 30-40%) декарбонизированная сырьевая мука попадает в печь. Отходящие газы с температурой 200-280°C и скоростью 15-20 м/с после циклонов могут быть направлены для сушки муки в мельницу предварительного измельчения. Затем, пройдя через сепаратор, циклон и электрофильтр, они выбрасываются в трубу. Если дымовые газы минуют мельницу, то они поступают в охладители с распыляемой водой, а затем после электрофильтров выбрасываются через трубу. Высота теплообменника может достигать 150 м, начало использования 1952 г.

Один из крупнейших в настоящее время циклонных теплообменников, запроектированный в начале нашего века для печи производительностью 5500 т/сут. (США), является одноветвевым, имеет высоту 121 м, диаметр двух нижних циклонов 10,24 м, высоту циклонов 20 м, диаметр вертикального газохода 5,53 м (Шойер). Экономия тепла >40%.

Вариант б. Более совершенен. Известно, что около 60% тепла, необходимого для получения клинкера, расходуется на декарбонизацию сырьевой муки. В соответствии с этими представлениями, материал после теплообменников в потоке газов, имеющих температуру 800-850°C, поступает в реактор-декарбонизатор, где температура повышается до 1000-1050°C благодаря сжиганию здесь дополнительного количества топлива. При вихреобразном движении пылевидные частицы за 70-80 с подвергаются почти полной (85-90%) декарбонизации. Из декарбонизатора материал с температурой 900-950°C поступает в печь обжига. Почти полная декарбонизация и высокая температура смеси позволяют устанавливать печь с уклоном 3,5-4,0° и в 2-3 раза увеличить частоту ее вращения в сравнении с обычными скоростями, т.е. повысить производительность обжига. Начало использования 1965 г.

Тенденция последнего времени — загрузка в декарбонизаторы в качестве топлива горючих отходов. До 80% необходимого тепла можно получить, сжигая целые или измельченные шины, бумагу, утиль пластмасс и др. Одна из современных конструкций декарбонизатора представляет собой цилиндрическую камеру сгорания диаметром 6 м при высоте зоны сгорания 2,5 м.

Вариант в. В значительной степени аналогичен технологии обжига железорудных окатышей на установке решетка — трубчатая печь (разд. 5.6.1.2). В рассматриваемой здесь схеме внутренняя полость решетки огнеупорными перегородками делится на две или три камеры. В случае двух камер гранулы диаметром 5-20 мм с влажностью 12-20% цементносырьевой смеси укладываются на конвейерную решетку слоем 150-200 мм. Через него в первой камере дымососом в режиме сверху-вниз просасывают газы клинкерной печи с температурой 1000-1100°C. После очистки в циклонах они вновь просасываются сверху вниз через слой окатышей (во второй, сушильной, камере). Высушенные и на 20-30% декарбонизированные гранулы поступают на обжиг. Параметры решетки: в зависимости от производительности (до 1000-3000 т/сут), ширина 3-6 м, длина 12-100 м; скорость движения ленты 25-50 м/ч, живое сечение около 12%, размер щелей 8 мм. Отходящие газы печи «Леполь» имеют температуру 90-100°C, пылеунос с ними не превышает 1,0-1,5%.

Вынос в сухом способе производства цемента весьма эндотермичных процессов декарбонизации из обжиговой печи приводит к резкому снижению расхода топлива и электроэнергии. Удельная производительность печи при этом возрастает вдвое-втрое, что позволяет применять более короткие агрегаты для обжига клинкера. Так, при мокром способе получения цемента на российских заводах расход топлива составляет 219 к.у.т., электроэнергии — 123 кВт·ч/т клинкера. При этом высококалорийный природный газ в топливном балансе отрасли превышает 90%. Соответственно при работе по сухому способу на передовых зарубежных предприятиях расходуется 100 к.у.т. и 102 кВт·ч электроэнергии, но на российских — 159 к.у.т. (Барина; Шубин...).

Дальнейшее сокращение энергетических затрат в цементной промышленности связано с использованием вторичных энергетических ресурсов, в частности низкопотенциального тепла отходящих газов циклонных подогревателей и клинкерных холодильников (кн. 3, разд. 14.3.5).

Следует отметить, однако, что использование запечных теплообменных устройств не исключает полностью эксплуатацию длинных вращающихся печей без этих аппаратов. Хотя такие печи уступают по технико-экономическим показателям агрегатам с теплообменниками, их продолжают эксплуатировать и даже строить из-за простоты и надежности в работе, возможности удаления с газами большого количества щелочных окислов (Na_2O , K_2O) и других летучих соединений (Pb , Hg и пр.). Тепло отходящих газов длинных печей может быть утилизировано в качестве ВЭР.

Хотя в настоящее время для обжига клинкера почти повсеместно применяются вращающиеся клинкерообжигательные печи, еще используются шахтные агрегаты. В них, как и в печах Леполь, обжигают гранулированные сырьевые смеси. В гранулы вводят технологическое топливо (кокс или антрацит). Их оптимальный размер составляет 10-20 мм при максимальной величине частиц угля 0,1-0,3 от диаметра гранул. Температура в зоне спекания составляет 1400-1450°C, общее время пребывания материала в печи 6-8 ч.

Удельный расход тепла составляет 4200-5000 кДж/кг клинкера при производительности агрегата 140-300 т/сут. Интенсификация процесса обжига может быть достигнута обогащением дутья кислородом. Основные недостатки шахтных печей — невысокая производительность и трудность получения качественного клинкера. Однако современные автоматизированные шахтные комплексы значительно дешевле, более просты в изготовлении, что важно при строительстве предприятий местного значения. Кроме того, их отличает пониженный пылеунос (1,5-2,0%).

Примером организации современной технологии производства цемента может служить завод в КНР (провинция Янцзы) с суточной производительностью 6400 т клинкера, построенный в 1997 г. (Kunhe). Технологическая схема предусматривает измельчение известняка в карьере в двух шахтных молотковых дробилках производительностью 1200 т/ч. Ленточным конвейером длиной 16 км, наиболее протяженным в мире, дробленый известняк подают в две смесительные гряды массой по 50 тыс. т. Глина и железосодержащая добавка усредняются в смесительных грядах (штабелях) на 30 тыс. и 7 тыс. т. Помол сырьевой муки и технологического топлива (угля) осуществляется в вертикальных валковых мельницах MPS (диаметром до 5 м).

Вращающаяся печь 5,2 x 61 м оборудована двуветвевым запечным теплообменником и декарбонизатором, обеспечивающими эмиссию оксидов азота. Уже в первый период удельный расход тепла составил 3000 кДж/кг клинкера. Помол цемента осуществляется в две стадии: на первой — в вертикальной валковой мельнице MPS, на второй — в двухдвухкамерных шаровых мельницах 4,2 x 12,5 м.

Вместе с тем наряду со столь совершенными технологиями в КНР преобладающая доля цемента (77%) в начале 21 в. производится в шахтных печах, дающих цемент невысокого качества: классам прочности 32,5 и 42,5 (ISO) соответствует только 10% продукции. Однако планируется рост доли вращающихся печей до 35% в 2005 г. и до 49% в 2010 г. (Die...).

Структура себестоимости производства цемента на российских заводах в настоящее время выглядит следующим образом, %: 15-25 — сырье и материалы, 35-40 — топливо; 10-15 — электроэнергия; 2-5 — вспомогательные материалы; 10-15 — содержание и работа оборудования; 2-3 — заработная плата; 15-20 — цеховые и общезаводские расходы; полная себестоимость (2003 г.) около 350 руб./т цемента (Трубаев). Таким образом, основным источником снижения затрат в цементном производстве являются топливо и электроэнергия, средний расход которых по российским заводам составляет соответственно 215 кг (6300 кДж) и 115 кВт·ч на 1 т клинкера.

Рассмотренные классические технологии производства клинкера не являются единственными. Отметим другие способы его производства, прошедшие стадию опытно-промышленной апробации.

На основе научного открытия (Нудельман Б.И. и др.), в процессе которого синтезирован новый материал *алинит* ($C_{11}A_7CaCl_2$), обладающий высокими вяжущими свойствами и пониженной температурой плавления, в Ташкентском НИИСтромпроекте в конце 70-х годов 20 в. была начата разработка *низкотемпературной (алинитовой) технологии* производства портландцементного клинкера. В соответ-

вии с ней, в сырьевую смесь вводят до 10% хлористого кальция, клинкерообразование завершается при температурах 1100-1200°С, т.е. на 250-350°С более низких, чем в традиционных технологиях. Первоначально способ был ориентирован на реализацию во вращающихся печах, однако в последние годы алнитовая технология развивается и на базе конвейерных машин. На конвейерной машине для обжига железорудных окатышей показана возможность ее реализации при 1270-1300°С и продолжительности процесса 35-45 мин с получением цементного клинкера активностью 42-55 МПа. Удельный расход топлива по сравнению с мокрым способом был сокращен на 5-18%, удельная объемная производительность агрегата увеличилась в 2,5-3 раза. Клинкер хорошо размалывается, что дает возможность сократить расход электроэнергии при его измельчении на 25% и более.

Продолжаются начатые еще в конце 19 в. работы по получению *плавленных цементов*. Технология основана на полном расплавлении цементной сырьевой смеси с последующим измельчением слитого и застывшего продукта. Такие способы являются весьма интенсивными методами производства. Трудность и экономическая неоднозначность получения этих вяжущих заключается в высокой температуре плавления цементной сырьевой смеси (1800-1900°С). Тем не менее некоторые из предложенных технологий опробованы в ряде плавильных агрегатов: в доменных (Германия, СССР) и электродуговых печах (Швеция, СССР), конвертерах (СССР, Франция), циклонной плавильной камере (СССР), плазменной печи (США) (кн. 3, разд. 6.6.3).

В течение длительного времени ведутся работы по процессам обжига клинкера в «кипящем» слое, во взвешенном состоянии, получившим широкое распространение в ряде других отраслей народного хозяйства: металлургии, строительных материалов, химической промышленности и др. Продолжаются исследования по агломерации сырьевых смесей, выполняемые в Уральском политехническом институте им. С.М. Кирова (г. Екатеринбург). Аналогичный процесс давно и успешно используется в металлургии (разд. 5.6.1.2).

8.1.3. Твердение портландцемента и его свойства

Твердение портландцемента является следствием физико-химических процессов, протекающих в системе соль-вода, компонентами которой являются оксиды кальция, кремния, алюминия, железа, гипс и другие соединения. Сложный химико-минералогический состав цемента, исключительная роль этого продукта в сфере материальной

деятельности человека побудили к многочисленным исследованиям его свойств и процессов твердения.

Наиболее разработана коллоидно-химическая теория А.А.Байкова (1923 г.) твердения гидравлических вяжущих, включающая рациональные стороны более ранних теорий: коллоидной Михаэлиса (1892 г.) и кристаллизационной Ле Шателье (1882 г.). Согласно ей химические превращения, происходящие при затворении цемента водой, могут быть выражены уравнением:



Однокальциевый гидроксид в воде весьма слабо растворим и долгое время остается в коллоидном состоянии, однако постепенно перекристаллизовывается, а затем уплотняется за счет связывания воды в результате химической реакции.

На основании более поздних работ можно считать, что при взаимодействии портландцемента с водой образуются гидросиликаты переменного состава, имеющие тенденцию к переходу в $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид кальция, по А.А.Байкову, переходит в раствор до его насыщения, а затем он, в избытке, образует коллоидный раствор. Как вещество заметно растворимое, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ далее постепенно перекристаллизовывается.

Содержащийся в портландцементе белит $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$, по-видимому, не гидролизует, хотя это термодинамически возможно, а лишь гидратируется с образованием $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$.

Явления, в результате которых цементное тесто приобретает связность и прочность и превращается в твердое монолитное тело, носят (по А.А.Байкову) чисто физико-механический характер. Химические процессы завершаются почти нацело уже через несколько часов (не более суток) после затворения вяжущего с образованием непрочной рыхлой массы. Превращение ее в камневидное тело происходит в основном в течение следующих нескольких дней или недель за счет образования кристаллического сростка гидроксида и гидросиликатов кальция.

П.А.Ребиндер развил взгляды А.А.Байкова представлениями о самопроизвольном диспергировании зерен портландцемента и коагуляционном структурообразовании в системе цемент-вода.

Возникающая коагуляционная структура является тиксотропной (обратимой), т.е. после механического разрушения самопроизвольно восстанавливается и приобретает первоначальную прочность. Тиксотропность коагуляционной структуры обусловлена тем, что в этот момент сцепление коллоидных частиц обеспечивается лишь силами вандер-ваальсового взаимодействия. Со временем при продолжающейся пептизации вяжущего структура упрочняется за счет увеличения числа

коллоидных частиц. Коагуляционное структурообразование, по П.А.Ребиндеру, есть физико-химическое выражение процесса схватывания портландцемента.

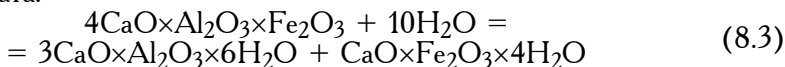
При изменении температуры рассмотренные закономерности гидратации, отражаемые теми или иными теориями, сохраняются, отличия не носят принципиального характера.

Известное влияние на рассмотренные выше механизм и кинетику гидратации портландцемента оказывают алюминаты и гидроферриты кальция.

Упрощенно процесс гидратации трехкальциевого алюмината можно представить следующим образом:



Механизм гидратации алюмоферритов кальция сводится к гидролизу с образованием гидроферритов кальция и трехкальциевого гидроалюмината:



Процесс гидратации и твердения цемента можно существенно ускорить или замедлить небольшими (иногда десятые доли процента) количествами растворенных в воде затворения веществ. К наиболее распространенным группам ускорителей твердения относятся хлориды, сульфаты, щелочи, карбонаты и нитраты. Из них широко применяют хлористый кальций, гипс, щелочи натрия и калия, соду, поташ, нитрат кальция, ряд комплексных добавок. В результате процессов гидратации возникают структуры цементного камня, сложенные гелевидными массами, состоящими преимущественно из субмикрокристаллических частичек гидросиликатов кальция тоберморитового типа (CSH). Эти частицы характеризуются кристаллической структурой, но высокая дисперсность обуславливает их коллоидные свойства.

Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре резко повышает прочность цементного камня, так как прочность кристаллизационных контактов на два-три порядка выше коагуляционных. Этот переход носит четко выраженный характер, значения сил сцепления, промежуточные между коагуляционными и кристаллизационными, наблюдаются редко.

Технические свойства цемента. Основной характеристикой его является прочность на сжатие. Ранее она определялась через 28 сут. твердения в воздушно-влажной среде (относительная влажность не менее 90%) при комнатной температуре (20-22°C) стандартных образцов при их водоцементном отношении 0,4. Определенная в этот момент прочность характеризовала активность и марочность цемента. С 1.09.2004 г. введен общегосударственный стандарт «Цементы общестроительные.

Технические условия» (ГОСТ 31108-2003). Он гармонизирован с европейским стандартом EN 197-1 и предусматривает определение классов прочности цемента вместо его марок по ГОСТ 10178-85. Прогнозируется следующий переход от марок к классам (Этин...):

Класс	22,5 Н	32,5 Н	32,5 Б	42,5 Н	42,5 Б	52,5 Н
2 сут, МПа	-	-	>10	>10	>20	
28 сут, МПа	-	-	32,5-52,5	42,5-62,5		
Марка	~400	400, иногда 500	400-500	500	500	

Скорость твердения портландцемента тем выше, чем больше в нем алита (алитовый цемент) и трехкальциевого алюмината. Состав, содержащий много белита (белитовый цемент), в раннем возрасте твердеет медленно. Твердение сопровождается выделением тепла. В массивных конструкциях это может привести к их разгреву до 70-80°C и трещинообразованию. В таких случаях используют белитовые цементы (массивные фундаменты, плиты и т.п.). При твердении происходит небольшая (доли процента) усадка (контракция) образцов, а в воде — их набухание.

Важным технологическим свойством портландцемента являются сроки схватывания (начало и конец), определяемые прибором Вика. Начало схватывания, характеризующее продолжительность загустевания твердеющей массы, в соответствии с требованиями ГОСТ должно наступать не ранее 45 мин. Конец схватывания, определяющий момент полного загустевания и невозможность дальнейшей укладки цементного теста, не должен превышать 10 ч, составляя обычно 3-5 ч.

Важны также такие свойства цемента, как насыпная масса (900-1300 кг/м³), тонкость помола (2700-3000 см²/г), нормальная густота (водопотребность), составляющая обычно 21-28%, равномерность изменения объема цементного теста при затворении водой.

8.2. Известь строительная воздушная

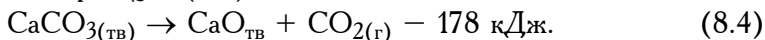
8.2.1. Общие сведения о производстве извести

Известь как вяжущее была известна людям за несколько тысячелетий до нашей эры. Ее широко используют также в металлургическом производстве (как флюс), при изготовлении огнеупоров, в химической отрасли, в сельском хозяйстве при известковании кислых почв, при очистке дымовых газов от оксидов серы, стоков — от примесей, как

невзрывчатое разрушающее вещество и т.д. Общий ежегодный объем производства извести в мире превышает 120 млн т, в том числе в США, Японии, ФРГ, России он составляет 10-20 млн т. Мощность известковых заводов достигает 0,5-1,0 млн т.

Исходными материалами для получения извести являются известковые карбонатные породы (известняк, мел, доломитизированный известняк и др.). В состав известняков, помимо основного минерала кальцита, входит небольшое количество примесей (глина, кварцевый песок, доломит и т.п.). При максимально возможном теоретическом содержании оксида кальция в кальците, равном 56%, лучшие сорта известняка содержат 54-55% CaO.

Для получения извести производят обжиг известняка, при этом он разлагается по реакции (8.4):



Реакция начинается при температуре на поверхности кусков известняка около 850°C и особенно интенсивно протекает, когда парциальное давление CO₂ достигает 1 атм (0,1 МПа), что соответствует температуре 910-930°C. На современных заводах при чистых видах сырья получают комовую известь с содержанием *свободного* оксида кальция более 90%, способного почти целиком энергично взаимодействовать с водой (*активный* оксид кальция).

Оптимальная температура обжига — 1100-1250°C. Она обеспечивает максимальный выход активного оксида кальция. При повышенном содержании примесей в известняке температуру обжига снижают до 900-1050°C. Если температура ниже оптимальной, происходит *недожог* извести, в результате в ней остается значительное количество известняка. Если температура выше оптимальной, образуется *пережог* извести. Пережженные частицы замедленно реагируют или практически не взаимодействуют с водой. Это резко ухудшает ее строительные свойства, в частности приводит к разрушению уже готовых изделий из-за поздней гидратации извести в них, сопровождаемой увеличением объема погасившихся зерен. В некоторых случаях, например при производстве огнеупоров, используют «намертво» обожженную известь, не взаимодействующую с водой.

8.2.2. Технология и оборудование для получения комовой извести

Известь обжигают в шахтных, вращающихся печах, в кипящем слое, на спекательных решетках, конвейерных машинах и т.д. Основными являются первые три способа.

Шахтные печи широко применяют при производстве извести для строительных целей. Они надежны в эксплуатации, требуют меньшего по сравнению с другими печами расхода топлива, позволяют использовать местные его виды. Шахта печей имеет круглое, иногда прямоугольное поперечное сечение. В вертикальном разрезе она может быть представлена цилиндрической формой, усеченным конусом или двумя усеченными конусами, сложенными широкими основаниями. Иногда шахта в нижней части выполнена цилиндрической, а в верхней — как усеченный конус. Шахтные известеобжигательные печи работают в непрерывном режиме. В верхнюю их часть подается известняк, а из нижней выгружается готовая известь. Воздух для горения поступает снизу, отходящие газы отводятся сверху. Изнутри печи футеруются шамотным кирпичом. Рабочая высота шахты составляет 10-28 м, диаметр — до 6 м. Печь, недавно запущенная в Бразилии, имеет производительность порядка 400 тыс. т/год.

Высококачественную известь можно получить только при обжиге достаточно однородных по крупности кусков известняка. В противном случае мелочь оказывается частично или полностью пережженной, а крупная фракция — недообожженной. В шахтных печах наиболее целесообразен раздельный обжиг известняка по фракциям 40-80, 80-120 мм, полученным его дроблением на щековых или конусных дробилках и затем отсортированным на грохотах.

В зависимости от вида топлива и способа его сжигания, различают шахтные печи, работающие на твердом (коротко- и длиннопламенном), жидком или газообразном (натуральном или искусственном) топливах.

Короткопламенное твердое топливо (антрацит, кокс, тощие угли) вводят в печь совместно с обжигаемым материалом перемежающимися слоями, а соответствующие конструкции агрегатов называют *пересыпными*. В шахтных печах с длиннопламенным топливом (часть углей, торф, дрова, сланец) его предварительно сжигают в *выносных топках*. Оттуда газообразные продукты поступают в печь через специальные отверстия в стенках камеры, расположенные примерно на $\frac{1}{3}$ высоты от ее основания. Более распространены пересыпные печи с обычной производительностью 30-200 т извести в сутки, при расходе топлива 3800-5000 кДж и электроэнергии 18-35 кВт·ч/т продукта. Удельный объем извести на передовых заводах доведен до 1200 и более кг/м^3 в сутки.

Недостаток пересыпных печей состоит в том, что кусковое топливо сгорает в них среди обжигаемого материала. Это обуславливает загрязнение извести углеродом и золой топлива. Известь в них обжигается неравномерно, ее активность часто не превышает 70%. Шахтные печи с выносными топками позволяют получать известь без засорения зольными остатками, однако расход топлива в них достигает 20-25%

массы продукта. Более качественную известь производят в шахтных печах, работающих на нефти и газе. Вместе с тем печи, использующие нефть и газ, имеют коэффициент полезного действия около 0,65, уступая в этом показателе (0,85-0,88) пересыпным печам. Съем извести в таких агрегатах может достигать 1,5 т/м³ в сутки, расход условного топлива составляет 4100-5900 кДж на 1 т готового продукта.

Обжиг во *вращающихся печах* имеет ряд преимуществ перед шахтным: 1) большая производительность единичных агрегатов, достигающая 500 тыс. т/год и более; 2) высокое качество извести (активность 92%) вследствие равномерного обжига и отсутствия в ней углерода и золы; 3) возможность обжига мелких фракций исходного сырья; 4) меньшие затраты труда на единицу продукции. Вместе с тем обжиг во вращающихся печах требует большего расхода топлива, повышенных капиталовложений, отличается значительным пылеуносом (10-15% против нескольких в шахтных печах).

Длина вращающихся известеобжигательных печей достигает 151 м, диаметр — 5 м, угол наклона печи — 3-5°, частота вращения — 0,5-1,2 мин⁻¹. Расход условного топлива 5900-7300 кДж и электроэнергии 18-25 кВт·ч/кг извести. Для обжига можно применять твердое пылевидное, жидкое (мазут) и газообразное природное топливо. Во вращающихся печах, как и в шахтных, необходимо обжигать известняк, возможно более однородный по крупности, предпочтительнее 5-20 и 20-40 мм.

Для уменьшения расхода топлива и утилизации тепла отходящих газов (температура 750-800°С) за вращающимися печами устанавливаются подогреватели (шахтные, ступенчатые, циклонные и др.), в которые направляют предназначенные для обжига кусковые материалы. Отсюда с температурой 500-700°С они поступают во вращающуюся печь, а из нее попадают в холодильник барабанного типа. При таком варианте работы печи расход тепла на обжиг снижается до 4600-5000 кДж/кг извести.

Обжиг в *кипящем слое* весьма эффективен, обеспечивает интенсивную передачу тепла от газового потока к обжигаемому материалу. Особенно эффективны многосонные печи КС, одна из схем которых представлена на рис. 8.3. Для перемещения материала из одной зоны в другую к каждой решетке присоединяется труба из легированной стали, имеющая на конце ограничитель. Высоту кипящего слоя ограничивает расстояние от обреза топливной трубы до решетки. По периферии реактора устанавливают горелки под газовое или жидкое топливо. Верхняя камера служит для сушки и подогрева сырья соответственно при температурах 600-650 и 700-750°С отходящими газами зоны обжига. Полученная в последней известь поступает в холодильник, где

охлаждается воздухом и далее передается на склад. Подогретый воздух из холодильника попадает в газогорелочное устройство. Внутренний диаметр печей КС достигает 3-4 м. Для обжига используют сырье фракции 0,3-2,5; 3-12 или 12-25 мм. Продолжительность пребывания материала в кипящем слое с получением извести активностью 95% составляет 10-15 мин. Высота псевдоожиженного слоя не превышает 1,2 м.

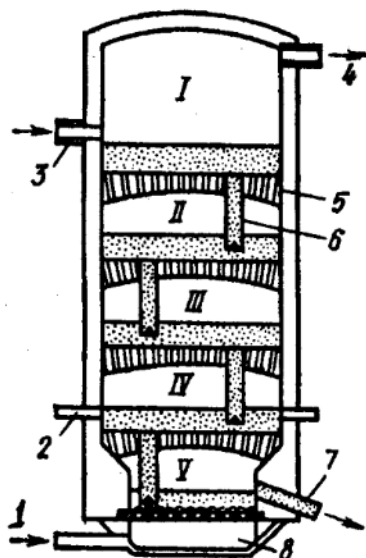


Рис. 8.3. Схема установки для обжига извести в кипящем слое:
 1 — подача сжатого воздуха; 2 — горелки; 3 — загрузка известняка;
 4 — отходящие газы; 5 — решетчатый свод; 6 — переливная труба;
 7 — выгрузка обожженной извести; 8 — воздушная коробка с непро-
 вальной решеткой; I-V — зоны обжига

Обжиг в КС характеризуется высокой производительностью. Мощность печей достигает 1000 т/сут. извести и более, они имеют относительно низкий расход топлива (4600-5500 кДж) и электроэнергии (20-25 кВт·ч) на 1 т извести. Работа реактора может быть полностью механизирована и автоматизирована. Применение кипящего слоя позволяет рационально использовать большое количество мелких фракций сырья. Недостатком установок является высокий пылеунос (20-25%).

В качестве технологического топлива при производстве извести обычно используется газ (48%) или уголь (36%), а также мазут (15). Выбросы оксидов азота составляют 0,4-2,8 кг/т продукта (Ernstbrunner).

Структура себестоимости комовой извести, выпускаемой заводами, работающими на собственном сырье, %: основные и вспомогательные материалы 20-25; топливо 30-40; электроэнергия 7-8; заработная плата с начислениями 15-20; амортизация 10-13; прочие расходы 12-15.

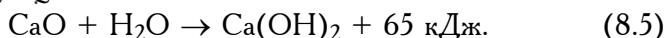
После обжига куски комовой извести имеют пористую структуру. Остаточное содержание ПМПП в качественном продукте составляет 5-10%. Ее плотность и насыпная масса равны соответственно 3,1-3,3 и 0,9-1,1 т/м³. Комовую известь, во избежание карбонизации и гидратации на воздухе, необходимо хранить только в механизированных складах бункерного типа или в силосах, а перевозить следует в специально оборудованных автомашинах, вагонах. Увлажнение извести не только ухудшает ее качество, но может привести к резкому повышению температуры и пожару при соприкосновении с деревянными или другими горючими материалами.

Комовая известь как вяжущее применяется в гашеном или в молотом негашеном видах. В этом качестве она относится к классу воздушных вяжущих. Последние эффективно твердеют лишь в воздушной среде при относительной влажности, не превышающей 70%.

Качество воздушной извести оценивается прежде всего по содержанию в ней свободных оксидов кальция и магния или, точнее, по ее активности. По ГОСТ 9179-89 известь делят на три сорта (I, II, III), содержащих соответственно не менее 90, 80 и 70% суммарного количества этих оксидов.

8.2.3. Гашеная известь и ее твердение

Гашеная известь может быть представлена различными формами: известью-пушонкой, известковым тестом, известковым молоком, известковой водой. Основная операция при их получении — *гашение* извести водой с образованием гидроксидов кальция и магния. При гашении обычно происходит самопроизвольный распад кусков комовой извести на частички размером не более 5-20 мкм. Гашение основано на протекании сильной экзотермической реакции (8.5), что ведет к разогреву реагирующей массы:



Теоретически для реализации реакции (8.5) необходимо 32% воды от количества оксида кальция, однако практически при получении *извести-пушонки* долю воды увеличивают в 2-2,5 раза, что составляет

60-80% массы извести. Это обусловлено тем, что при гашении часть воды испаряется, а 3-5% ее адсорбируется. Вследствие одновременной сорбции воздуха высокодисперсными частицами объем извести-пушонки увеличивается в 2-2,5 раза против исходного у негашеной извести, а ее насыпная масса составляет лишь 0,4-0,5 г/см³, причем 3/4 объема материала занимают пустоты. Пушонку хранят и транспортируют затаренной в мешки или навалом.

Температура разогрева гасящейся извести может стать достаточной для закипания воды затворения, чем обусловлено другое название негашеной извести — *известь-кипелка*.

Температура разогрева непосредственно связана со скоростью гашения извести. В соответствии с ГОСТ 9179-89 она подразделяется на быстрогасящуюся (менее 8 мин), среднегасящуюся (не более 25 мин) и медленногасящуюся (свыше 25 мин). За скорость гашения принимают время от момента смешения извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения. У высококачественной извести печей кипящего слоя и вращающихся она составляет менее одной минуты.

На скорость гашения влияет ряд веществ. Ускоряют ее добавки хлористых натрия и кальция, гидроксида натрия, замедляют — некоторые соли неорганических кислот, ПАВ, например сульфитно-спиртовая бражка, сульфитно-дрожжевая бражка, мылонафт и др.

При гашении в *тесто* количество воды в 2-3 раза превышает массу извести. Получаемый продукт представляет сметанообразную композицию белого цвета со средней плотностью 1,3-1,4 г/см³, содержащую около 50% воды.

При еще большем расходе воды получают *известковое молоко* (суспензию), а при дальнейшем разбавлении — *известковую воду*, в которой известь находится в растворенном виде. Следует иметь в виду, что растворимость гидрата оксида кальция в воде с увеличением температуры заметно уменьшается:

Температура, °С	0	15	25	50	99	150	200
CaO, г/л	1,3	1,22	1,13	0,917	0,523	0,247	0,05

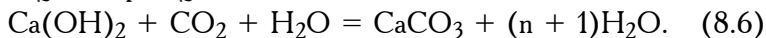
В заводских условиях при гашении в пушонку комовую известь со склада направляют в дробилку (молотковую или ударно-центробежную), где измельчают до 3-10 мм, а затем гасят в специальных аппаратах (гидраторах) непрерывного или периодического действия. Обычно используют барабанные, в том числе многобарабанные, лопастные гидраторы с производительностью по гашеной извести 5 т/ч. При наличии медленногасящейся извести после гидратора ее на 1-2 суток подают в силосы для догашивания. После них продукт на-

правляют в воздушный сепаратор для отделения непогасившихся зерен. Последние подвергают тонкому измельчению и вновь подают в силосы на вторичное гашение. В некоторых случаях, например на заводах силикатного кирпича, молотую известь гасят в смеси с песком, используя пар под давлением 0,3-0,5 МПа. Обычно гасильный барабан имеет объем до 15 м³ и вращается с частотой 3-5 мин⁻¹. За 30-40 мин обеспечивается полное гашение извести, даже содержащей пережог.

Для гашения извести в тесто созданы барабанные, бегунковые, лопастные, фрезерные и другие машины периодического и непрерывного действия.

Гашеную известь широко применяют для приготовления известково-песчаных и смешанных растворов, при штукатурных и каменных работах, как связующее при производстве малярных работ, при безобжиговом окусковании руд и концентратов. Она используется также при получении силикатных кирпича и бетона.

Без активных минеральных добавок (кремнезем, глинозем и т.п.) твердение извести протекает в основном по карбонатной схеме, включающей два одновременно реализуемых процесса: а) кристаллизацию гидроксида кальция из пересыщенного раствора, б) образование карбоната кальция по реакции:



При испарении воды из раствора гелевидная масса карбоната и извести уплотняется, частицы срастаются, возможно, с образованием соединений типа $\text{CaCO}_3 \times n\text{Ca(OH)}_2 \times m\text{H}_2\text{O}$, и создают затвердевшую структуру. Наиболее интенсивная карбонизация имеет место при влажности твердеющей массы 5-8%.

Растворы, приготовленные на гашеной извести, очень медленно набирают прочность. Лишь через 5-7 суток она становится достаточной для расформовки изделия, а через месяц достигает 0,5-1 МПа. При длительном твердении в течение многих десятилетий прочность возрастает до 5-7 МПа. Это объясняется не только большей степенью карбонизации раствора или бетона, но и взаимодействием заполнителей (кремнеземистых, карбонатных и т.п.) с гидроксидом кальция, приводящим к образованию контактной зоны с повышенными механическими свойствами.

Высокие вяжущие свойства гашеная известь проявляет в сочетании с кремнеземистым компонентом в условиях повышенных температуры и влажности. Такие условия реализуются при производстве силикатных кирпича и бетонов (разд. 9.2.4). В этом случае работает гидросиликатный механизм твердения известково-песчаных смесей, аналогичный рассмотренному для портландцемента (разд. 8.1.3).

До недавнего времени воздушную известь применяли только в гашеном виде. В 30-х годах В.И.Смирнов предложил применять известь в тонкоизмолотом негашеном виде. Он, а затем Б.В.Осин показали, что при определенных условиях возможно гидратное твердение негашеной извести, т.е. с образованием сростка гидрата оксида кальция аналогично тому, как это происходит при гидратации цемента. Условия нормального процесса гидратационного твердения извести сводятся к следующему.

1. Применение извести тонкого помола, что исключает перегрев материала, кипение воды и разрыхление структуры схватывающихся новообразований.

2. Соблюдение определенного водоизвесткового отношения, равного 1-1,5. Недостаток воды приводит к быстрому разогреву смеси, парообразованию и разрушению структуры, а избыток ее — к возникновению несхватывающейся рыхлой массы.

3. Отвод тепла или использование других приемов, не допускающих разогрева твердеющей смеси. Для этого понижают температуру гидратации примерно до нуля, применяют охлажденную воду, частично гасят известь перед ее использованием, вводят добавки-замедлители гидратации (ССБ, СДБ и др.).

4. Прекращение перемешивания растворной смеси на определенном этапе с целью сохранения возникшей кристаллизационной структуры твердения.

В работах В.А.Ульянова 90-х годов 20 в. показана возможность получения гидравлически твердеющей извести при изменении технологии обжига известняка: известь выдерживается при 1150-1200°C в течение 10 ч для укрупнения ее частиц до 40-50 мкм. Вибрированные при водо-известковом отношении 0,35 образцы через 28 суток твердения в воде набирают прочность 51-56 МПа. С целью стабилизации гидравлических свойств извести при ее обжиге может быть введен ряд добавок в количестве 1-2%. Из них наиболее эффективна смесь гипса с сульфатом натрия или бурой ($N_2B_4O_7 \times 10H_2O$).

Растворы на молотой негашеной извести схватываются через 15-60 мин. Продолжительность этого процесса зависит от скорости гидратации оксида кальция и условий твердения. Измельчение комовой дробленой извести осуществляют либо без, либо с активными минеральными добавками, применяя обычно шаровые, а также валковые, роликовые, бегунковые, маятниковые, вибрационные и другие типы мельниц.

Заводы выпускают молотую негашеную известь с удельной поверхностью 3500-5000 $см^2/г$, что соответствует остатку на сите № 008 до 2-7%, и с насыпной массой 0,8-1 $г/см^3$. Производительность помольных установок достигает 30 т/ч при расходе электроэнергии 15-25 кВт·ч на 1 т продукта. Молотую известь хранят на складе не

более 5-10 суток во избежание значительной карбонизации и гидратации и отправляют потребителю в битумизированных мешках, контейнерах, в железнодорожных и автомобильных цементовозах.

Тонкомолотая негашеная известь при использовании для приготовления растворов и бетонов имеет ряд преимуществ перед пушонкой или известковым тестом: гораздо меньшие сроки схватывания, лучшую удобоукладываемость при меньшем количестве воды, существенно более высокие прочность, плотность и водостойкость, возможность производства работ в зимних условиях из-за саморазогрева смеси и т.д. Перспективно ее применение при безобжиговом окучивании руд и концентратов. Однако необходимо учитывать более высокие требования к обеспыливающим устройствам помольных агрегатов, поскольку негашеная известь резко воздействует на окружающую среду и обслуживающий персонал.

8.3. Гипсовые вяжущие

Эти вяжущие, как и известь, применялись еще в глубокой древности. Их мировой выпуск в конце 20 в. составлял около 110 млн т/год. К ним относятся материалы, состоящие из полуводного гипса или ангидрита, получаемые обычно тепловой обработкой исходного сырья и его помолом. В зависимости от температуры тепловой обработки гипсовые вяжущие разделяют на две группы.

Первую составляют *низкообжиговые* вяжущие — продукты прогрева гипсового камня до 110-180°С. Они состоят главным образом из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ и характеризуются быстрым твердением. К ним относятся строительный, формовочный и высокопрочный (технический) гипс. Для производства низкообжиговых вяжущих обычно используют природный двуводный гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовый камень), а также глиногипс, некоторые отходы промышленности, состоящие в основном из двуводного, полуводного и безводного сернокислого кальция или их смесей (фосфогипс, фторогипс, борогипс и др.). Наиболее распространенным низкообжиговым вяжущим является строительный гипс.

Для получения *строительного гипса* (алебастра) из гипсового камня разработано несколько технологий: обжиг в гипсоварочных котлах; обжиг во вращающихся, шахтных, камерных и других печах; совмещенные сушка, обжиг и помол. Прочность строительного гипса достигает М 250.

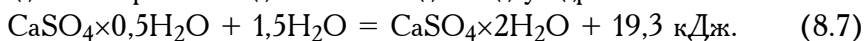
Высокопрочный гипс получают в результате 5-8-часовой обработки гипсового камня в автоклаве при 125°С (давление 0,23 МПа). Затем

через автоклав пропускают топочные газы с температурой 120-160°С в течение 3-5 ч, а полученный материал измельчают.

Высокопрочный гипс производят также варкой в водном растворе некоторых солей. Температура их кипения выше дегидратации гипса, и последний при 105-110°С переходит в полуводный гипс. В этой технологии, как и в автоклавном способе, тепло интенсивно передается от раствора к гипсовому камню. Он равномерно нагревается и быстро перекристаллизовывается в материал с плотной крупнокристаллической структурой. В качестве жидкой среды используют растворы хлористых кальция, магния и др. Технология реализуется при атмосферном давлении. Наибольшая прочность данного вида вяжущего соответствует М 500.

Формовочный гипс отличается от строительного более тонким помолом, большей прочностью и постоянством свойств.

Схватывание и твердение низкообжигового гипса обусловлено переходом его при взаимодействии с водой в двугидрат:



Теоретически для гидратации вяжущего по реакции (8.7) необходимо 18,6% воды от его массы. Практически для получения теста нормальной густоты строительному гипсу требуется до 50-70% воды, а высокопрочному — 30-40%.

Поскольку гипс относится к вяжущим воздушного твердения, то при смешении с водой твердеет и длительно сохраняет прочность лишь в сухой среде.

Рассмотренные виды полуводного гипса по своим основным свойствам во многом одинаковы. Плотность их — 2,6-2,75 г/см³, насыпная масса — 0,8-1,1 г/см³. Это быстротвердеющие вяжущие с началом схватывания 4-6 мин и концом его 6-30 мин. Главное различие состоит преимущественно в показателе прочности.

Прочность на сжатие стандартных образцов строительного гипса определяется после 1,5 ч воздушного твердения и последующей их сушки до постоянной массы при температурах не более 70°С. Обычно она составляет 18-20 МПа. Высокопрочный гипс имеет семь марок (от М 200 до М 500), которые определяются через одни сутки твердения в воздушно-влажных условиях. Предел прочности образцов формовочного гипса первого сорта через 24 ч твердения и последующей сушки до постоянной массы должен составлять не менее 16 МПа. Остаток на сите № 02 после измельчения для строительного и высокопрочного гипса не может превышать соответственно 15 и 0,5%.

Поскольку гипсовые изделия неводостойки, их следует использовать лишь в неувлажненных средах. Этот недостаток в значительной степени устраняют введением ряда гидравлических добавок (портланд-

цемента, гранулированного доменного шлака, диатомитовой земли, трепела и т.д.), получая *гипсо-пуццолановый цемент*.

Сферы применения низкообжигового вяжущего разнообразны. Строительный гипс используют главным образом для производства сухой штукатурки, перегородок, для стеновых камней, панелей и блоков, вентиляционных коробов, при возведении наружных стен малоэтажных домов. Высокопрочный гипс рекомендуется для тех же изделий, но повышенной прочности. Формовочный гипс идет на изготовление форм, моделей и изделий в строительной, керамической, машиностроительной и других отраслях. Высокопрочный и формовочный гипс применяют для лепки архитектурных и скульптурных произведений. Особые сорта высокопрочного гипса используют в медицине.

Вторая группа гипсовых вяжущих представлена *высокообжиговыми* композициями — продуктом термообработки гипсового камня при 600°C и более. К ней относятся ангидритовый цемент и эстрих-гипс, оба представленные сульфатом кальция.

Следует иметь в виду, что гипсовый камень, обожженный при 400-550°C, практически не твердеет и лишь термообработка при более высоких температурах и использование добавок-ускорителей твердения вновь пробуждают в нем вяжущие свойства. Достоинство высокообжигового вяжущего — более длительные сроки схватывания.

Ангидритовый цемент получают нагреванием двухводного гипса при 600-700°C с последующим его измельчением до остатка на сите № 008 не более 15%. Вяжущие свойства возбуждают добавки 3-5% извести, 1-2% сульфатов некоторых металлов (натрия, калия, алюминия, железа, меди), обожженного доломита, основных гранулированных доменных шлаков, зол и т.п. Начало схватывания ангидритового цемента должно наступать не ранее 30 мин, а конец — не позднее 24 ч от момента затворения. Иногда это вяжущее получают только помолом природного ангидрита с активаторами твердения. Лучшие свойства ангидритовый цемент приобретает при упрочнении сначала во влажной среде, а затем — в сухой. Его максимальная марочность равна 200 (через сутки твердения с последующей сушкой до постоянной массы). Ангидритовое вяжущее используют для приготовления кладочных и штукатурных растворов, бесшовных полов, подготовленных под линолеум, для получения искусственного мрамора, в легких и тяжелых бетонах и т.д.

Эстрих-гипс производят нагреванием гипсового камня до 800-1000°C с последующим его измельчением. Обожженный продукт состоит в основном из ангидрита и небольшого (2-3%) количества свободного оксида кальция, образующегося при частичном разложении сульфата кальция при высокой температуре. Свободный оксид кальция придает некоторые вяжущие свойства эстрих-гипсу. Последний мед-

ленно твердеет, начало схватывания наступает не ранее 2 ч от момента затворения. Конец схватывания обычно составляет 12-36 ч и не нормируется. Марка этого цемента равна 200. Затвердевший эстрих-гипс обладает высоким сопротивлением истиранию, превышающим аналогичный показатель керамической плитки для полов. Области его применения такие же, как и ангидритового вяжущего.

Помимо традиционных вяжущих, в последнее время большое внимание в строительстве привлекает *полимер-гипс*. Его получают затворением гипсовых вяжущих водными растворами или дисперсиями полимеров. Такие составы имеют существенную прочность при сжатии (до 30 МПа), большую плотность, малую водопроницаемость и повышенное сопротивление истиранию. Так, введение в гипсовое вяжущее водной эмульсии эпоксидной смолы ЭД-20 увеличивает сроки схватывания в 5-15, а прочность в 1,2-2,5 раза и в 2-7 раз снижает водопоглощение.

8.4. Другие вяжущие

Крупнотоннажное производство составляет лишь незначительную часть номенклатуры цементов, используемых в тех или иных специальных случаях. Из этого обширного круга вяжущих кратко охарактеризуем магнезиальные и растворимое стекло.

К *магнезиальным вяжущим* относят каустические магнезит и доломит.

Каустический магнезит (технический MgO) — порошкообразный материал, полученный обжигом магнезита при $700-800^{\circ}C$ с последующим его измельчением. При затворении водой он твердеет медленно, для ускорения процесса используют растворы хлористого ($MgCl_2 \times 6H_2O$) или сернокислого ($MgSO_4 \times 7H_2O$) магния. В первом случае соотношение оксид/хлорид магния в вяжущей композиции, известной как цемент Сореля, обычно равно 3:1 по массе (без учета кристаллизационной воды). Во втором случае доля MgO составляет 80-84%.

Магнезиальные цементы являются быстротвердеющими воздушными вяжущими марок 400, 500, 600 со сроками схватывания: начало не ранее 20 мин, конец — не более 6 ч. Уже через 24 ч их прочность на сжатие достигает 35-50% от 28-суточной марочности. Степень измельчения этих вяжущих — не более 25% остатка на сите № 008.

В отличие от других цементов, каустический магнезит дает высококачественные растворы и бетоны не только с минеральными, но и с органическими заполнителями (опилки, стружка, костра и др.), сообщая последним высокую стойкость против гниения. Цемент Сореля

используют при устройстве ксилолитовых полов, фибролита, арболита и цементно-стружечных плит.

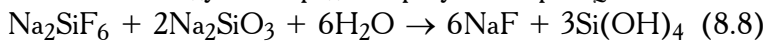
Каустический доломит является аналогом каустического магнезита. Его получают обжигом при 600-700°C доломита $(Ca, Mg)CO_3$ — изоморфной смеси карбонатов кальция и магния. При данной температуре разлагается только карбонат магния, который и обуславливает твердение вяжущего при его затворении водными растворами солей хлористого и сернокислого магния. Начало схватывания при комнатной температуре наступает через 3-10 ч, конец — через 8-20 ч. Предел прочности через 28 суток воздушного твердения составляет 10-30 МПа. Области применения каустического доломита те же, что и каустического магнезита.

Растворимое стекло — технический продукт, состоящий из щелочных силикатов с общей формулой $R_2O \times nSiO_2$, где R_2O — оксиды Na и K. Величина n (модуль) колеблется от 1,5 до 4. В промышленности используют преимущественно растворимые силикаты натрия с модулем 2,5-3,0 на основе силикат-глыбы.

Силикат-глыбу производят, расплавляя в стекловаренных печах при 1350-1400°C тщательно перемешанную шихту из размолотого кварцевого песка, кальцинированной соды или поташа, или сульфата натрия. Расплав охлаждают на воздухе или сливают в воду, а затем измельчают.

Жидкое стекло — это полупрозрачная вязкая масса, содержащая 30-35% щелочных силикатов, которые обычно получают обработкой силикат-глыбы паром в автоклаве при давлении 0,5-0,6 МПа.

Твердеет жидкое стекло при взаимодействии с водой в присутствии ускорителя — кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6), добавляемого в количестве 10-15% от массы цемента. Наиболее благоприятной для упрочнения является воздушная среда. В результате реакции



образующийся гель кремниевой кислоты сообщает твердеющей массе необходимую прочность.

Могут быть использованы и другие ускорители твердения, в частности до 1% хлорида, нитрата, сульфата хрома, нитрата или сульфата железа.

Растворимое стекло применяют для изготовления силикатных огнезащитных красок, литейных форм и стержней, окускования руд и концентратов, уплотнения (силикатизации) грунтов, получения жаростойких и кислотоупорных цементов и бетонов. Последнее производят, добавляя в смесь жидкого стекла и кремнефтористого натрия кварцевый песок. Вместо них можно применять и другие, не разлагаемые кислотами, материалы (андезит, базальт и т.п.). Начало схватывания кислотоупорного цемента составляет 20-40 мин, конец — 8 ч, предел

прочности при сжатии равен 30-40 МПа и более при остатке на сите №008 порядка 10%. Оптимальной средой его твердения является воздушно-влажная.

Кислотоупорный цемент используют для футеровки химической аппаратуры, возведения резервуаров и других сооружений химической промышленности. Присутствие кремнефтористого натрия в нем обуславливает его токсичность, что необходимо учитывать при строительстве объектов пищевой промышленности. Щелочи, кипящая вода, водяной пар легко разрушают этот цемент. Не допускается его эксплуатация и при температуре ниже чем -20°C .

8.5. Воздействие на окружающую среду

Технологии неорганических вяжущих (ТНВ) относятся к производствам с умеренным загрязнением окружающей среды. Долю их выбросов в общем объеме промышленных загрязнений можно оценить в 1,5%. Такая же доля сбросов в водоемы приходится на ТНВ вкупе со всеми остальными вместе взятыми предприятиями производства строительных материалов (бетон, керамика, стекло, древесина, полимерные и т.д.).

Приоритетные загрязнители ТНВ — пыль и взвешенные вещества. Основное количество их приходится на производство портландцемента. При этом пылевынос и пылеулавливание имеют место на всех технологических операциях.

Выбросы аэрозолей из сушильных барабанов, мельниц и другого оборудования при сухом и мокром способах подготовки сырьевой смеси составляют 44 и 15 кг/т шихты.

Для очистки воздуха из камер сырьевых мельниц обычно используются устанавливаемые последовательно циклон и электрофильтр.

Воздух из сепараторов мельниц и головок элеваторов очищается в рукавных фильтрах.

Очистка воздуха из цементных мельниц производится в рукавных или электрофильтрах. При значительной запыленности необходимо перед ними устанавливать циклоны.

С уменьшением пылеобразования сокращают число перевалок на транспортных коммуникациях, отказываются от открытых складов для хранения клинкеров, гипса, других добавок и переходят на силосные системы.

Однако основным источником пылевыведения служит обжиг клинкера, сопровождаемый образованием 105-110 кг пылей на 1 т готовой продукции. В данном разделе аэрозоли представлены в основном час-

тицами с размерами -50 мкм при концентрации 25-30 г/м³ и составе, близком к клинкеру, но с повышенными потерями при прокаливании (неразложившийся известняк). Помимо пыли, в отходящих газах на 1 т цемента приходится 2-3 кг серы и 1,2 кг оксидов азота.

Для улавливания пыли печей обжига клинкера используют обычно тканевые фильтры или горизонтальные электрофильтры. При высокой степени запыленности газов (более 30 г/м³) этим устройствам предшествуют пылеосадительные камеры или батарейные циклоны. Содержание пыли в очищаемых газах при нормальной работе пылеуловителей составляет 0,04-0,06 г/м³, что соответствует санитарным нормам. Выбросы из клинкерных холодильников эффективно улавливаются тканевыми фильтрами и электрофильтрами. В США их успешно дополняют гравийными фильтрами.

В ряде случаев оптимальным вариантом является сочетание обеспыливающего оборудования для очистки печных газов и воздуха после клинкерного холодильника (Hofer).

Помимо основных загрязнителей окружающей среды (пыли, оксидов серы и азота), особого внимания требуют соединения цветных металлов на стадии обжига клинкера, поступающие с компонентами исходного сырья. Среди последних основной — пиритные огарки и другие материалы, используемые в качестве железосодержащих добавок к сырьевым смесям. Поступление цветных металлов с пиритными огарками составляет, %: 92-93 Cu, 85-90 Zn, 88-95 Pb, 56-68 Cd, 50-56 Hg (Челноков...).

При обжиге сырьевой смеси в газовую фазу переходит, %: по 90-95 Pb и Hg, 55-90 Cd, около 20-45 Cu и Zn. После пылеочистки в атмосферу выбрасываются аэрозоли с концентрацией цветных металлов, превышающей их содержание в исходных компонентах в 100-1000 раз. В пыли электрофильтров оно зачастую достигает нескольких сотен граммов на тонну.

Вместе с тем мощные энерготехнологические возможности работающих печей и значительное (несколько секунд) время пребывания газов в печи с высокими (до 1700-1800°С) температурами предопределяют существенную степень разложения ряда токсичных соединений, поступающих в печи с отходами. Так, в них утилизируют и сжигают: отработанные катализаторы нефтепереработки и низкосортные бокситы, низкощелочные стекла; шламоподобные жидкости, распыляемые в зоне горения; нефтешламы металлургические и машиностроительные; изношенные автопокрышки; бытовой мусор; отходы обработки бумаги с повышенным содержанием кальция, пищевого и пивоваренного производств, содержащих диатомовую землю; биогаз; полихлоринбифенилы и другие хлорингидрокарбонаты; хлорфторуглероды. Степень раз-

ложения токсичных соединений достигает 99,9999%, а в отходящих печных газах нет даже их следов, в том числе диоксинов и фуранов. Иными словами, их содержание меньше, чем в окружающей атмосфере, т.е. в цементной печи разрушаются даже те ХФУ, которые содержатся в воздухе.

Таким образом, цементные вращающиеся печи — своего рода мощный агрегат защиты атмосферы от многих токсичных соединений.

Следует отметить, что такую же роль защитника окружающей среды цементное производство выполняет по отношению к малолетучим цветным металлам, надежно связываемым в прочные соединения в составе клинкера (Ba, Sr, Co, Mn, Cr и др.).

Борьба с выбросами аэрозолей извести, как и портландцемента, также является одной из важнейших природоохранных проблем (кн. 3, разд. 8.1.1). Помимо пыли, при обжиге известняка на 1 т извести выделяется до 800-900 кг CO₂, а также 1,3 кг NO_x и 0,9 кг монооксида углерода.

Наиболее часто для улавливания грубой пыли устанавливают циклоны, а после них тканевые фильтры, рукавные фильтры из стекловолна, электрофильтры, скрубберы Вентури, иногда гравийные фильтры. Циклонная пыль представлена в основном известью и возвращается, как правило, в процесс. Для нормальной работы электрофильтров в них впрыскивают воду, поскольку известковая пыль имеет высокое электрическое сопротивление. Выбросы, образуемые при гашении извести, обычно подавляют распыленной водой или в мокром скруббере, а при измельчении гашеной извести применяют рукавные фильтры.

Газы термических способов производства гипсовых вяжущих — одни из самых запыленных в технологии цементов (до 1 кг пыли на 1 м³). На первой ступени их очистки применяют циклоны, а иногда осадительные камеры, что обеспечивает степень пылеулавливания до 95%. Более тонкую очистку производят в батарейных циклонах, электрофильтры применяют для осаждения самых тонких фракций пыли. Их концентрация снижается с 40-50 г/м³ на входе до 0,5 г/м³ на выходе из аппарата.

В целом некоторые оценки показывают, что суммарный ущерб, вызываемый пылегазовыми выбросами ТНВ, составляет 6-7% общих издержек на его производство (Волженский..., 1979).

Промышленность строительных материалов и изделий

9.1. Определение, классификация и свойства строительных материалов

Строительными называют материалы, из которых возводят здания и сооружения различного назначения, изготавливают для них отдельные детали и конструкции. Их производством в основном занимается отрасль, составляющая промышленность строительных материалов, хотя часть из них (пластмассы, резины и т.п.), имеющую полифункциональное, а не только строительное назначение, выпускают другие отрасли народного хозяйства. Промышленность строительных материалов многопрофильна и по числу составляющих ее отраслей уступает лишь машиностроению и металлообработке. Она включает производство строительных природных материалов, керамики, бетонных и железобетонных изделий, вяжущих. Однако последние, учитывая их исключительную важность и многотоннажный объем производства, в данном курсе рассмотрены отдельно (глава 8).

Объемы перевозок строительных материалов составляют более четверти грузооборота страны. В общей стоимости строительного-монтажных работ их доля составляет около 60%.

Разнообразие этих материалов вызывает необходимость их классификации, которая проводится по производственному назначению, виду исходного сырья, показателям качества (например их массе, прочности) и т.д. Наиболее общей можно считать классификацию по генезису (происхождению): природные и искусственные строительные материалы.

Природные (естественные) строительные материалы и изделия получают непосредственно из земных недр или из возобновляемых источников растительного и животного происхождения. Обработкой им придают необходимые форму и размеры, воздействуя на них лишь физическими методами и не изменяя химико-минералогического состава. Из природных особенно часто применяют каменные материалы и изделия, лесоматериалы, а также некоторые другие продукты растительного (солома, камыш, костра, торф, лузга) и животного (шерсть, коллаген и т.п.) происхождения.

Искусственные строительные материалы и изделия производят из природного сырья, реже — из побочных продуктов промышленности, сельского хозяйства, используя физические и химические методы их переработки.

По химическому составу строительные материалы можно разделить на *неорганические* и *органические*. Наиболее распространена первая группа.

Технологии производства искусственных строительных материалов по температуре их осуществления классифицируют на безобжиговые и обжиговые.

При производстве *безобжиговых* материалов отсутствуют процессы плавления и спекания отдельных составляющих смеси. Их создают на основе органических и неорганических вяжущих. В последнем случае материалы получают при нормальных или несколько превышающих их температурах окружающей среды, используя режимы нормального, ускоренного твердения, автоклавной обработки и т.п. (разд.5.6.2). Строительные материалы на основе органических вяжущих производят в условиях обычных температур или сушки. К наиболее распространенным безобжиговым неорганическим материалам относятся бетон и железобетон, строительные растворы, силикатные изделия, к органическим — асфальты, битумы и дегтевые композиции.

Обжиговые строительные материалы синтезируют из неорганических веществ при температурах спекания исходных сырьевых смесей или образования расплавов, при охлаждении и застывании которых образуется упрочняющая связка. Из этого класса материалов наиболее известны керамика, стекло и изделия из шлаковых расплавов.

Разделение на безобжиговые и обжиговые материалы в достаточной мере условно, так как не всегда удается осуществить четкую идентификацию строительнообразующих процессов.

Химический состав и структура в значительной степени определяют свойства строительных композиций. Ряд из них имеет общетехнологическое значение, например: плотность, пористость, теплоемкость, механические характеристики (прочность, твердость, истираемость и т.п.). Другие свойства, часть из которых рассматривается ниже, характерны преимущественно для строительных материалов.

Водостойкость — способность материала сохранять прочность при водонасыщении. Численно она характеризуется *коэффициентом размягчения*:

$$R_{\text{разм}} = R_{\text{нас}}/R_{\text{сух}}, \quad (9.1)$$

где $R_{\text{нас}}$ и $R_{\text{сух}}$ — предел прочности при сжатии соответственно водонасыщенных и сухих образцов.

Для таких материалов, как стекло, фарфор, металлы $K_{\text{разм}}$ равно единице, а, например, гипсовые изделия при насыщении водой могут полностью разрушиться ($K_{\text{разм}} = 0$). При $K_{\text{разм}} \geq 0,75$ материалы относятся к водостойким.

Водопроницаемость характеризуется давлением, при котором образцы начинают пропускать воду, или количеством ее, прошедшим сквозь образцы при данном давлении в течение определенного промежутка времени. Это свойство существенно важно для материалов гидротехнических сооружений, резервуаров, труб, коллекторов и других конструкций, подвергающихся гидростатическому воздействию. Особо плотные вещества (стекло, металлы, полиэтилен и др.) практически водонепроницаемы. Достаточно высока водонепроницаемость гидротехнического бетона и цементного теста, достигающая 10-12 атм.

Морозостойкость — способность материала в водонасыщенном состоянии выдерживать многократные попеременные замораживание и оттаивание без выраженных признаков разрушения и потери прочности. Параметр измеряется стандартным методом по изменению предела прочности при сжатии или изгибе, потере массы или трещинообразованию. Число циклов замораживания и оттаивания для тяжелых бетонов составляет 25-200, для гидротехнических бетонов оно равно 50-300.

Теплопроводность определяется количеством тепла, передаваемого через толщу материала, при наличии разности температур по обе его стороны. Величина теплопроводности характеризуется коэффициентом теплопроводности, равным количеству теплоты, проходящей через образец толщиной 1 м, площадью 1 м² за 1 ч при разности температур на противоположных поверхностях образца в 1°С. В строительной технике этот показатель (размерность Вт/м×°С) является одним из главных для стеновых и теплоизоляционных материалов и изменяется от 0,035-0,10 для минеральной ваты и древесноволокнистых плит до 1,3-1,5 — в тяжелых бетонах и 55-60 — в стали.

Огнестойкость — способность материалов выдерживать без разрушения одновременное действие высоких температур и воды. Она характеризуется *пределом огнестойкости* — временем (в часах) от огневого испытания до появления одного из следующих признаков: сквозных трещин, обрушения, повышения температуры на необогреваемой поверхности более чем на 140°С в среднем или на 180°С в любой точке в сравнении с периодом до испытаний. Предел огнестойкости кирпичной стены толщиной в один кирпич равен 5,5 ч; незащищенных стальных колонн — 0,25 ч; балок, ферм, плит, стеновых панелей из железобетона — 0,5 ч.

Термостойкость материала определяется максимальной температурой, при которой его конструкционные свойства сохраняются неоп-

ределенно длительное время. Например, для древесины она равна 50°C , обычного бетона — $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$, полимербетона — 140°C , жаростойкого бетона — около 1200°C .

9.2. Искусственные неорганические строительные материалы

9.2.1. Безавтоклавный бетон

9.2.1.1. Применение и компоненты бетонной смеси

Бетон — один из древнейших строительных материалов. Из него сложены галереи египетского лабиринта (3600 г. до н.э.), часть Великой китайской стены (3 век до н.э.), ряд сооружений на территории Индии, Древнего Рима и др. Однако его использование в массовом строительстве началось только со второй половины 19 в. после получения и организации промышленного выпуска портландцемента, ставшего основным вяжущим веществом для бетонных и железобетонных конструкций и изделий. В настоящее время бетоны, наряду с железобетоном, применяются во всех областях строительства и составляют порядка 60% его объема.

Технико-экономические преимущества применения бетона: универсальность, так как ему можно придавать разнообразные свойства (по прочности, плотности, теплопроводности и т.п.); индустриальность; вовлечение местного сырья, возможность механизации процесса изготовления; высокая долговечность и низкий уровень эксплуатационных затрат.

Недостаток бетона, как и любого каменного материала, — малая прочность на растяжение и изгиб, которая в 5-10 раз ниже, чем при сжатии. Это обуславливает большую массу несущих конструкций, образование трещин в растянутой зоне изгибающих элементов (перекрытий, покрытий).

Бетонами называют искусственные каменные материалы, получаемые при затвердевании взятой в определенной пропорции тщательно перемешанной и уплотненной смеси из вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителя. До затвердевания эту смесь называют *бетонной*. К каждому из компонентов бетонной смеси предъявляют определенные требования, рассматриваемые ниже. Наиболее известны бетоны, приготовленные на портландцементных и шлакопортландцементных вяжущих (до 90% общего выпуска). Используют также пуццолановые, гипсовые, шлакощелочные и многие другие виды бетонов.

В качестве *заполнителей* применяют преимущественно природные минеральные породы, отходы производства (шлаки, топливные золы), искусственно полученные заполнители (керамзит, аглопорит, шунгизит и т.п.). Использование заполнителей исключает большую усадку цементного камня, снижает расход вяжущего и стоимость бетона.

Заполнители делят на крупные и мелкие. Природный *крупный заполнитель* с размерами частиц 5-150 мм состоит из щебня или гравия. Щебень получают дроблением плотных горных пород, обычно известняка или гранита. Гравий представлен выветрившимися горными породами. Наибольший размер зерен щебня и гравия не может превосходить одной четверти наименьшего сечения бетонной конструкции, а их прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии должна превышать в 1,5-2 раза и более класс бетона. Последнее необходимо для большей надежности, поскольку в заполнителе могут встречаться отдельные слабые зерна. *Мелким заполнителем* в бетоне служит природный (чаще кварцевый) или искусственный песок крупностью 5-0,14 мм. Различают пески крупные (5-2,5 мм), средние (2,5-1,9 мм) и мелкие (1,9-0,14 мм). В высокопрочных бетонах применяют только крупные и средние пески.

К заполнителям предъявляют определенные требования по количеству, химическому составу и крупности нежелательных веществ. Щебень и гравий не должны содержать более 1% сернистых и сернокислых соединений. В зависимости от класса и назначения бетона, допустимая доля пылевидных, илстых и глинистых частиц в крупных заполнителях ограничивается 1-3%. Песок не может иметь в своем составе более, %: 0,5 — слюды, 1 — сернистых и сернокислых соединений, 5 — глинистых примесей.

Различают заполнители рядовые, содержащие зерна различных размеров, и *фракционированные*. В последних зерна разделяют на отдельные фракции, включающие частицы близких размеров, например 5-10 или 20-40 мм. Количество более мелких или крупных, чем запланированные, зерен не превышает 5%.

Заполнители составляют 30-50% и более стоимости бетонных конструкций.

Вода, применяемая для изготовления бетона, не должна содержать примесей, замедляющих его твердение. Нельзя использовать болотную или загрязненную кислотами, солями, маслами воду (рН не ниже 4). Содержание сульфатов в воде ограничивают 2700 мг/л при общем содержании солей не более 5000 мг/л.

Обычно 1 м³ бетонной смеси содержит 200-350 кг цемента, 500-750 кг песка, 1200-1450 кг щебня или гравия. Вода для затворения смеси составляет 60-90% массы цемента.

Помимо вышерассмотренных обязательных компонентов, используют различные химические добавки. Они ускоряют (замедляют) схватывание бетонной смеси, делают ее более пластичной и удобоукладываемой, повышают скорость твердения бетона, увеличивают его прочность и усиливают морозостойкость, регулируют другие свойства. Их расход обычно составляет 0,1-0,2% массы цемента. Эти добавки классифицируют по основным эффектам действия.

Пластифицирующие добавки увеличивают подвижность (снижают жесткость) бетонной смеси, ее однородность, нерасслаиваемость, текучесть, удобоукладываемость. В их качестве широко применяют ПАВ, в частности гидрофильную ЛСТ (прежнее название — СДБ). Эту добавку вводят в бетоны и растворы с большим содержанием вяжущего, что позволяет экономить до 10% его массы. Для композиций с малым расходом цемента рекомендуются гидрофобные ПАВ: ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94 (кремнийорганические жидкости). В настоящее время используют *суперпластификаторы* — синтетические полимерные материалы, в частности С-3 на основе нафталинсульфокислоты.

В качестве *ускорителей твердения* применяют вещества, оказывающие влияние на гидратацию цемента (хлорид кальция, сульфат натрия и др.). Из замедлителей чаще всего практикуют ГКЖ-10 и ГКЖ-11.

Как *противоморозные добавки* используют поташ, хлористые натрия, калий и др. Они снижают точку замерзания воды и способствуют твердению бетона при отрицательных температурах.

Добавки, *регулирующие плотность и пористость* бетонной смеси, делятся на *газообразующие* (алюминиевая пудра ПАК и ГКЖ-94), *уплотняющие* (нитрат кальция, хлорид и сульфат железа, сульфат алюминия и т.п.), *пенообразующие* и др. Некоторые добавки обладают полифункциональным действием.

9.2.1.2. Классификация бетонов

В настоящее время в строительстве применяют целый спектр бетонов с различными свойствами, назначением и т.п.

По *назначению* бетоны делятся на конструкционные и специальные. *Конструкционные* составляют большую часть бетонов и используются для изготовления несущих и ограждающих конструкций всех зданий и сооружений. К ним прежде всего предъявляют требования по механическим свойствам, а в необходимых случаях и по стойкости против воздействия внешней среды (морозостойкости, водонепроницаемости и т.д.). К данной группе бетонов относятся: обычные — для несущих бетонных конструкций (фундаментов, колонн, балок, перекрытий и др.); гидротехнические — для плотин, шлюзов, облицовочных кана-

лов, водопроводно-канализационных сооружений и т.д.; для ограждающих конструкций (легкий бетон для стен зданий; для полов, тротуаров, дорожных и аэродромных покрытий). *Специальные* бетоны обладают специфическими характеристиками и включают такие их типы, как жаростойкие, химически стойкие, радиационно-защитные, теплоизоляционные, декоративные и др.

По *плотности* бетоны делятся на особо тяжелые (более 2500 кг/м^3), тяжелые (1800-2500), легкие (500-1800), особо легкие (менее 500 кг/м^3). Вариации плотности обеспечиваются различным набором заполнителей. Для *особо тяжелого бетона* используют *специальные заполнители* — стальные опилки или стружку, железную руду, барит; для *тяжелого*, одного из наиболее распространенных — *плотные заполнители* из горных пород типа гранита, диабаз, известняка и др.; для *легкого* — *пористые заполнители* (керамзит, аглопорит, вспученный шлак, пемзу, туф); для *особо легких* создают ячеистую структуру за счет введения в состав бетонной смеси *специальных добавок-вспучивателей* (газо- и пенобетоны).

По *показателям прочности*, в соответствии со стандартами, действующими с 1984 г., установлены классы бетона, однако для ранее запроектированных конструкций сохранены марки бетона. Марки же бетона в настоящее время характеризуют другие его свойства: плотность, морозостойкость, водонепроницаемость.

Класс бетона выражает его прочность на сжатие с гарантированной вероятностью 0,95 (марка принималась по средним значениям испытаний). Испытываемые образцы бетона, как и цемента, твердеют во влажных условиях при обычных температурах в течение 28 суток. ГОСТ предусматривает девятнадцать классов бетона (от В1 до В60), где цифра в номинации означает прочность на сжатие, МПа.

9.2.1.3. Технология бетонов

Технология включает приготовление бетонной смеси, ее укладку и уплотнение, твердение и распалубку изделия.

Приготовление бетонной смеси состоит из двух основных операций — дозирования исходных материалов и их перемешивания. Дозирование осуществляют как по массе компонентов, так и по объему. Первый вариант точнее и обеспечивает получение более однородного бетона. Перемешивание его компонентов осуществляется в бетоносмесителях непрерывного или периодического действия. Этой операции уделяется большое внимание. В практику вошли аппараты интенсивного действия, обеспечивающие механическую активацию бетонной смеси или отдельных ее компонентов (вяжущего, воды затворения). В част-

ности, внедрены интенсивные отдельные технологии приготовления бетонных смесей, предусматривающие, например, первоначальную активацию их цементно-песчаных компонентов, а затем подачу в смеситель крупного заполнителя. Для интенсивной технологии используют принципы турбулентного и струйного перемешивания. Для активации воды затворения применяют ее электромагнитную обработку или механическое диспергирование.

Укладка и уплотнение бетонной смеси осуществляются в форме или опалубке. Допустимый промежуток времени с момента приготовления до укладки не превышает продолжительности начала схватывания (обычно 0,8-1,5 ч), и в этот срок реологические свойства бетонной смеси (подвижность, жесткость) сохраняются. Конец схватывания бетонной смеси не наступает обычно позднее 12 ч.

Бетон должен быть уложен и уплотнен так, чтобы изделие было однородным. Качество уплотнения в значительной степени определяет свойства бетона. Эту операцию чаще всего осуществляют вибрационными способами (на вибростолах, виброплощадках, поверхностными вибраторами и т.д.). Из других вариантов механического уплотнения можно отметить также формование методами литья (для весьма подвижных смесей), прессования (для жестких и особо жестких бетонных смесей), горячее формование, вакуумирование, вибропрессование, вибровакуумирование, центробежный способ, торкретирование, пневмобетонирование.

Нарастание прочности уложенной бетонной смеси возможно лишь при определенных температурно-влажностных условиях и обеспечивается цементной составляющей. Оптимальная температура твердения должна быть не ниже 10-15°С и, во всяком случае, положительной. В зимних условиях необходимые температурные режимы твердения поддерживают различными приемами, например: разогревом бетонной смеси в момент приготовления, выдержкой в утепленных и греющих опалубках, электрическими и инфракрасными источниками тепла, введением химических добавок, снижением температуры замерзания и т.д.

Влажность бетона поддерживают, покрывая его пленками и эмульсиями, песком, опилками, поливая водой. Последние три способа реализуют не ранее конца схватывания бетонной смеси.

Для ускорения твердения бетонов применяют различные способы, из которых наиболее распространены тепловлажностные при температурах 80-95°С, позволяющие сократить сроки твердения в 10-20 раз. При их осуществлении бетон через 10-16 ч приобретает 70% классной прочности. В заводских условиях тепловлажностную обработку обычно проводят в пропарочных камерах разнообразных конструкций: ямных и напольных, непрерывного и периодического действия, кассетных и туннельных. Для силикатного бетона, содержащего известково-

кремнеземистое вяжущее, интенсивно твердеющее в условиях более высоких температур, применяют автоклавную технологию упрочнения.

Режимы тепловой обработки включают прогрев (2-4 ч), изотермическую выдержку (6-10 ч) и охлаждение (2-4 ч) бетонных изделий. В некоторых случаях этим стадиям предшествует предварительная выдержка на воздухе при обычных температурах.

Помимо тепловлажностной обработки, используют ряд других факторов интенсификации процессов твердения: электро- и пароразогрев бетонной смеси перед укладкой, горячее формование. К уложенным и уже твердеющим бетонным смесям прилагают такие интенсифицирующие факторы, как токи высокой частоты, электромагнитные поля, ультрафиолетовое и рентгеновское излучения, ультразвук, комбинации различных параметров (электрический ток и магнитное поле, магнитное поле и ультразвук и т.п.). В зависимости от места выполнения работ, различают сборные и монолитные бетонные конструкции.

Сборные конструкции изготавливают серийно на заводах в виде крупногабаритных изделий для фундаментов, каркасов, стен, перекрытий зданий, конструкций мостов и т.п.). Затем их собирают на строительной площадке с помощью монтажных кранов и других средств механизации, что обеспечивает значительное сокращение сроков и снижение трудоемкости производства.

Монолитные конструкции возводят на месте будущего сооружения в форме-опалубке, воспроизводящей габариты и конфигурацию изделия. Опалубку можно изготовить из досок тут же либо собрать из сборных щитов заводского изготовления. Более совершенной является металлическая опалубка. Для крупных конструкций применяют также плиты-оболочки, которые служат одновременно их облицовкой. Опалубку монолитных конструкций можно разделить также на *стационарную*, т.е. неподвижную, и *скользящую*. Последнюю применяют при бетонировании гладких прямоугольных и цилиндрических конструкций-резервуаров, силосных башен, элеваторов и т.п.

Хотя монолитный бетон имеет длительный (28 суток и более) период твердения, что может привести к затягиванию строительного цикла, он часто обходится дешевле сборного. Поэтому метод монолитного бетонирования с применением механизированной опалубки в настоящее время превращается в индустриальный способ возведения зданий и сооружений (мировое производство более 1,5 млрд м³/год).

9.2.2. Железобетон

Железобетон устраняет основной недостаток бетонных изделий — низкую прочность на растяжение. Этот строительный материал сочетает

выгоды совместной работы бетона и арматурной стали. Бетон в нем воспринимает сжимающие усилия. Стальная же арматура бетона главным образом выдерживает растягивающие усилия, которые хорошо переносит. Наиболее целесообразно применять железобетон в строительных конструкциях, работающих на изгиб. При этом виде деформации возникают растягивающие усилия, воспринимаемые сталью, и сжимающие, передающиеся на бетон, что в целом обеспечивает успешную работу такой конструкции. Бетон и арматура создают монолитную структуру, чему способствует близость коэффициентов их линейного расширения. Кроме того, бетон надежно защищает металл от коррозии.

Арматура выполняется в виде стальных стержней, проволок, прядей, канатных или прокатных профилей. Ее делают на *обычную* и *предварительно напряженную*. Элементы последней, как правило, проволоку диаметром 2-6 мм, перед укладкой бетона в конструкцию растягивают (напрягают) специальными механическими натяжными устройствами. После полного затвердевания бетона натяжные устройства снимают, но растянутая арматура, сцепившись с бетоном, удерживает его массу в сжатом состоянии. Помимо механических, применяют также *электротермический* и *электротермомеханический* методы натяжения арматуры, а также способ *самонапряжения* с использованием расширяющихся цементов. Применение предварительно напряженной арматуры обеспечивает уменьшение массы и увеличение прочности конструкций с одновременным сокращением примерно на 40% расхода стали и экономией цемента.

Технология и оборудование, применяемые для упрочнения железобетона, в значительной степени аналогичны используемым для бетонных изделий. Как и последние, железобетон готовят в виде монолитных и сборных конструкций.

Монолитный железобетон нашел преимущественное распространение в гидротехническом строительстве. Почти во всех остальных отраслях промышленности и в гражданском строительстве используют сборные железобетонные конструкции, из которых практически полностью изготавливают перекрытия для промышленных, гражданских и жилых зданий, не менее 30% стен зданий и сооружений, свыше 30% фундаментов зданий и 60% каркасов промышленных корпусов. Более 90% сборного железобетона составляют типовые унифицированные конструкции. Их производят на специальных заводах железобетонных изделий в многократно используемых формах и упрочняют в различного типа пропарочных камерах, включая электромагнитные. В последних прогрев материала осуществляется за счет нагревания стальной арматуры переменным током промышленной частоты.

Готовые сборные конструкции специальным транспортом доставляют к месту строительства и там монтируют. Длина транспортируемых элементов, как правило, не превышает 25 м при их ширине 3 м и массе 25 т.

9.2.3. Строительные растворы

Строительный раствор — это затвердевшая смесь вяжущего, мелких заполнителей, воды и добавок при водоцементном отношении, превышающем их значения в цементах и бетонах. До затвердевания строительные растворы называют растворной смесью. Эти композиции предназначаются для заполнения швов в крупнопанельных и крупноблочных зданиях, связывания частей каменной кладки, штукатурной отделки поверхностей, для придания последним специальных свойств (водонепроницаемости, кислотности и т.д.).

Строительные растворы классифицируют: по *плотности* — на тяжелые (масса в сухом состоянии более 1500 кг/м^3) и легкие (менее 1500 кг/м^3); по *сложности вяжущего* — на простые (на одном их типе) и смешанные (например, цементно-известковые, цементно-глиняные); по *условиям твердения* — на воздушные и гидравлические. По *прочности на сжатие* растворы делят на девять марок (от М4 до М300). Марочность определяется через 28 суток воздушно-влажного твердения при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$.

Вяжущими в строительных растворах служат все виды портландцемента, известь, гипс и др. Наибольшее распространение получили цементно-известковые композиции. В качестве известкового компонента в них используют известковое тесто, реже — молотую негашеную известь, известь-пушонку. Мелкими заполнителями являются природные и искусственные пески.

Наиболее известны растворы для каменной кладки и отделочные. Если основное требование к первому — выдерживание свойств, то для отделочного раствора решающее значение имеют удобоукладываемость и адгезия к основанию. В состав отделочно-декоративных растворов, предназначенных для фасадных и интерьерных работ, входят специальные добавки, придающие им необходимые фактуру и цвет.

9.2.4. Автоклавные материалы

Материалы типа бетонов, железобетонов и строительных растворов, рассмотренные выше, производят, как правило, на базе вяжущих портландцементного и других типов, хорошо твердеющих в условиях обычных или температурах, не превышающих 100°C , т.е. при давлени-

ях паров воды не более атмосферного. Однако данные вяжущие относительно дороги, поэтому, естественно, предпринимаются попытки заменить их более дешевыми видами. К последним относятся прежде всего известково-песчаные смеси.

Недостаток известково-песчаных смесей состоит в том, что их вяжущие свойства заметно проявляются лишь при температурах, превышающих 100°C (порядка 170°C и более), когда начинается активный синтез ГСК в них. Для реализации гидратного механизма упрочнения гидросиликатов кальция и других новообразований в известково-кремнеземистых композициях должна содержаться влага. Это становится возможным при внешнем давлении паров воды, отвечающем их равновесному давлению при данной температуре. Равновесное давление водяных паров при температурах свыше 170°C составляет $0,8$ МПа и более. Очевидно, что аналогичное их внешнее давление можно создать только в замкнутом пространстве. Для этого используют автоклавы, подобные применяемым в гидрометаллургии и безобжиговом упрочнении руд и концентратов.

Автоклавные технологии изготовления строительных материалов внедрены прежде всего при производстве силикатного кирпича, плотных силикатных бетонов — разновидности тяжелого бетона, а также для получения ячеистого пено- и газобетона.

Силикатный кирпич имеет марки 75-200, среднюю плотность $1800-1900$ кг/м³, морозостойкость не менее 15 циклов и применяется для возведения стен и столбов всех зданий.

Силикатный бетон выпускают марок 100-400 с плотностью до 2200 кг/м³, морозостойкостью до 50 циклов и более. Его используют для изготовления несущих конструкций: плит перекрытий, стеновых блоков, балок, площадок, лестничных маршей и т.п.

Ячеистый бетон (средняя плотность $300-1200$ кг/м³, марка — до 100) распространен при производстве наружных ограждающих конструкций, несущих стеновых панелей, плит перекрытий, мелких и крупных блоков.

Показатели водостойкости и морозостойкости силикатных материалов несколько ниже, чем у цементных бетонов, что исключает их применение для конструкций, работающих во влажной среде, например в гидротехническом строительстве.

Типовые технологии производства силикатных кирпича и блоков начинаются с приготовления сырьевой массы, состоящей на 92-93% из песка и на 7-8% из известки. Применяют три варианта подготовки массы: силосный (наиболее распространенный), барабанный и дезинтеграторный. В их основе лежат разные приемы гашения известки перед смешением с песком.

На одном из участков по производству силикатного кирпича при участии автора разработана и внедрена технология подготовки сырьевой массы, предусматривающая смешение негашеной извести с влажным кремнеземистым компонентом и ее гашение в процессе механической активации шихты. Марка кирпича достигает 125.

Сырьевую смесь прессуют на штемпельных прессах при усилии 17-20 МПа, получая кирпичи размером 65×115×230 мм. Производительность оборудования превышает 3000 штук кирпича-сырца в час. Эти кирпичи автоматом-укладчиком или вручную укладывают на запарочную вагонетку. В ряде случаев с целью интенсификации последующего автоклавного упрочнения сырца могут подвергать различным воздействиям (электропрогрев постоянным и переменным током, магнитным полем и т.п.).

Автоклавную обработку ведут при давлении пара 0,8-1,6 МПа, что соответствует температурам 170-203°С. Ее режимы, как и пропаривания, предусматривают выдержку изделий перед запаркой, подъем давления пара, изотермическую выдержку и сброс давления до атмосферного. Стандартная продолжительность отдельных стадий составляет, ч: 3÷4 + 2÷3 + 3÷5 + 1÷5.

Автоклавы по конструкции делят на проходные (с двумя торцовыми крышками) и тупиковые (с одной крышкой). В первом случае запарочный вагон подают в автоклав с одной стороны и после окончания цикла обработки выкатывают с другой. В тупиковом автоклаве обе операции выполняют с одной стороны. Наиболее крупногабаритный автоклав имеет диаметр и длину, равные 3,6×27 м.

Производство силикатного бетона в части подготовки и формования изделий мало отличается от получения обычного бетона, а на стадии запарки — от технологии силикатного кирпича.

При выпуске изделий из ячеистого бетона их перед загрузкой в автоклав дольше выдерживают в цехе, но быстрее поднимают давление в автоклаве (за 0,8-1,5 ч). В остальном технология запарки аналогична производству силикатного кирпича и бетона.

В последние годы в производстве автоклавированных строительных материалов распространена плазменная обработка их поверхности. Это обеспечивает создание на ней стекловидных защитно-декоративных покрытий и обеспечивает повышение морозо- и химической стойкости, долговечности и самоочищаемости изделий.

9.2.5. Керамика

Керамическими, или *обожженными*, называют формованные каменные материалы и изделия, получаемые из глин и их смесей при сушке или обжиге.

Глины содержат ряд ведущих минералов, представленных водными алюмосиликатами с общей формулой $n\text{Al}_2\text{O}_3 \times m\text{SiO}_2 \times \rho\text{H}_2\text{O}$. Кроме таких минералов (каолина, монтмориллонита, гидрослюды и т.п.), в глине присутствуют примесные соединения (кварцевый песок, карбонаты, оксиды железа и т.д.). Размер частиц размытых глин обычно не превышает 5 мкм.

Для регулирования свойств глиняной массы в нее вводят ряд добавок: *отошцающих*, *порообразующих*, *плавней*, *пластифицирующих*.

Отошцающие добавки уменьшают усадку изделий при сушке и обжиге, что предотвращает образование трещин. В этом качестве применяют 10-25% кварцевого песка, молотого шлака, золы, отходов керамзитового и аглопоритового производств. Более качественными являются добавки молотой дегидратированной при 700-750°C глины или глины, обожженной при температуре обжига изделия, измельченного боя обожженных изделий. Их вводят в количестве до 40%.

Порообразующие, или *выгорающие*, добавки применяются для уменьшения средней плотности керамики и сокращения расхода технологического топлива. При сушке эти добавки выполняют роль отошцителей. В данном качестве используют 8-25% древесных опилок, 2-2,5% углей, до 15% золы ТЭС и др.

Плавни снижают температуру обжига изделий. К ним относятся полево-шпатовые и нефелиновые породы, вулканическое и обычное стекло, шлаки, фосфаты натрия, калия и т.п.

Пластифицирующие добавки имеют то же назначение, что и в технологии бетона. Их составляют высокоплавкие сорта бентонитовых глин, ПАВ типа АСТ и С-3.

Технология производства керамических изделий включает добычу сырьевых материалов, подготовку исходных масс к формованию, формование с получением сырца, сушку и обжиг последнего.

Формование изделий осуществляют полусухим или пластическим (мокрым) способом.

При *полусухом* способе глина дробится в валках, подсушивается до влажности 5-8%, измельчается в дезинтеграторе и поступает в глиносмеситель, где перемешивается с добавками и увлажняется до 10-12%. Однородная масса поступает на прессование при усилии 10-15 МПа, после чего сырец подают на обжиг.

При *пластическом* способе влажность глины в глиносмесителе доводят до 20-25%, изделия формируют на ленточных прессах и сушат в камерах периодического или непрерывного действия до влажности 8-12%.

Обжиг — один из наиболее ответственных этапов в производстве керамических изделий. При температурах 800-1500°C, уровень которых зависит от состава сырьевой смеси и вида полученного материала, происходит спекание массы, аналогичное процессам агломерации и обжига при окусковании металлургических шихт (разд. 5.6.1).

При *охлаждении обожженных изделий* нельзя допускать резкой смены температур, ведущей к образованию трещин. Вначале ее снижают медленно, и лишь при температурах 650°C и менее скорость охлаждения можно увеличить.

Керамические материалы разнообразны и весьма различаются по своему назначению. По этому признаку их разделяют на стеновые, облицовочные, санитарно-технические и др.

К *стенowym* материалам относятся кирпич обыкновенный (красный), утолщенный, модульный, камни, стеновые блоки и панели.

Из данной группы наиболее распространены кирпич обыкновенный (размер 250 × 120 × 65, масса 2,75-3,0 кг, плотность 1,6 т/м³ и более) и модульный (250 × 120 × 88 мм). По прочности на сжатие кирпич делят на 8 марок — от М75 до М300. Температура обжига составляет 900-1100°C при его продолжительности несколько часов, расход топлива достигает 125-145 кг на 1 тыс. штук.

Облицовочные керамические материалы применяют для наружной и внутренней отделки зданий различного назначения. Эти изделия включают лицевые кирпич и камни, мелкие плитки и крупногабаритные плиты, фасонные детали для устройства карнизов, сливов и т.п. Технология их производства аналогична используемой для получения красного кирпича, однако они обжигаются при температуре 1500°C и более до образования однородной полностью спекшейся массы — черепка. Поверхность облицовочных материалов выполняется гладкой или рельефной, в некоторых случаях — глазированной.

К *санитарно-техническим изделиям* относятся керамические трубы канализационные и дренажные, санитарные приборы (умывальники, унитазы, смывные бачки и пр.). При изготовлении канализационных труб исходную смесь формируют в специальном трубном прессе с получением изделий диаметром 150-600 мм. Отформованные трубы сушат, покрывают снаружи и внутри глазурью и обжигают при 1200-1800°C в туннельных печах. Технология изготовления дренажных труб аналогична, однако глазируют только внешнюю поверхность. Их диаметр составляет 25-250 мм, длина — до 500 мм. Санитарно-технические приборы выполняют из фаянса, фарфора и полуфарфора по одинаковой техноло-

гии, различия состоят в свойствах исходных сырьевых материалов. Фарфор представлен тонкой спекшейся керамикой, фаянс имеет мелкопористую структуру с большой пористостью и водопоглощением. При подготовке фарфоровых и фаянсовых смесей их тщательно измельчают, отмучивают, перемешивают, получая сметанообразную массу — *шликер*. Изделия формируют в гипсовых формах методом литья, затем подсушивают их, покрывая глазурью, и обжигают при 1500°С.

Значительное распространение получила керамика типа керамзита и аглопорита, используемая в качестве заполнителя для легких бетонов, звуко- и теплоизоляционных материалов. Их получают вспучиванием легкоплавких глин и сланцев, содержащих 6-12% оксидов железа, 2-3% щелочных оксидов и до 3% органических примесей. Вспучивание достигается обжигом продолжительностью до 50 мин при 1100-1350°С. Керамзит и аглопорит достаточно легки (200-1300 кг/м³), а высокая температура обжига определяет их низкое водопоглощение (6-20% по массе).

Керамзит перед термообработкой формуют в «колбаски», продавливая исходную смесь шнеком через фильеры, или окомковывают на грануляторах, или брикетируют на ленточных прессах, оборудованных перфорированной плитой. Сырые полуфабрикаты сушат и обжигают во вращающихся барабанных печах. Использование последних позволяет получать керамзитовый гравий в виде сфероидов размером 5-40 мм с плотной поверхностной коркой и прочностью на сжатие 0,6-4 МПа.

Аглопорит — единственный из распространенных керамических материалов, который получают из неформованной смеси, агломерируя ее на машинах ленточного типа или спекательных решетках. После дробления и отсева аглоспека получают щебень размером 6-40 мм.

Из прочих керамических изделий можно указать на кровельную *черепицу*, кирпич для дорожных покрытий (клинкер), огнеупорные материалы (рассмотрены в разд.1.5), кислотоупорные изделия.

К особой группе керамики следует отнести *вспученные теплоизоляционные материалы* (вермикулит и перлит). *Вспученный вермикулит* получают кратковременным обжигом с последующим измельчением природного вермикулита (гидросиликата магния и железа из группы гидрослюд). При нагревании последний увеличивается в объеме в 20 раз. Его применяют как теплоизоляционный, звукоизоляционный, огнестойкий материал или как заполнитель в особо легком (вермикулитовом) бетоне, используемом с теми же целями в панелях стен, перекрытий и покрытий зданий. *Вспученный перлит* — вулканическое стекло, состоящее из мелких шариков, вкрапленных в породу или составляющих весь ее объем. При нагревании в интервале 700-1200°С

оно значительно увеличивается в объеме. Области применения его и перлитобетона аналогичны вермикулиту.

Помимо традиционной керамики, получаемой обжигом достаточно однородных по составу глинистых смесей, распространение получают композиционные строительные материалы высокотемпературного синтеза, образуемые объединением разнородных веществ в монолитную структуру. По прочности, жесткости и другим свойствам композиты превосходят обычные конструкционные материалы. К новому классу композитов относятся металлические бетоны (метоны). Они состоят из заполнителей (минералы, горные породы, стекло, шлаки), металлов (алюминий, сталь, чугун, титан, свинец, медь и т.д.), а также добавок (растворы солей щелочных и других металлов, оксиды, сульфаты, ПАВ и т.п.).

Исходную метоновую смесь нагревают, расплавляя в основном металлическую фазу, и при охлаждении получают монолитную массу металла и заполнителя, сцеплению которых способствуют добавки. Метоны исключительно прочны, мало истираются, в сравнении с металлами обладают пониженной теплопроводностью. Например, композит, состоящий (по объему) из 25% алюминия, 74% щебня и 1% щелочи, имеет прочность на сжатие 220 МПа и истираемость (на круге ЛКИ-2) 0,0003 г/см².

Рациональная область применения метонов: изделия и конструкции, испытывающие ударные, сжимающие нагрузки с одновременным воздействием агрессивной среды, нагрева, радиации; колонны и стойки промышленных зданий, сваи и опоры, опорные конструкции мостов, плиты покрытий в горячих цехах, радиационнстойкие изделия АЭС, покрытия аэродромов, бронематериалы, космическая техника.

Многообразие областей применения керамических материалов объясняется широким спектром их свойств и рядом других преимуществ: доступностью сырья, долговечностью изделий, их высокой прочностью, морозо-, водо- и огнестойкостью. К недостаткам данных материалов относятся их малые размеры, что значительно повышает как трудоемкость строительных работ, так и энергоемкость технологий изготовления.

9.2.6. Стекло и изделия из минеральных расплавов

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 разделяют на силикатные, алюмо- и

боросиликатные, алюмофосфатные, силикотитановые, еще более сложные трехкомпонентные и др.

Стекла обладают комплексом отсутствующих у других строительных материалов свойств. Их плотность изменяется в широких пределах ($2,2-8,0 \text{ г/см}^3$), прочность на сжатие достигает $700-1000 \text{ МПа}$, а при растяжении — $70-80 \text{ МПа}$. Они имеют низкую теплопроводность и высокие звукоизоляционные свойства, влагонепроницаемы. Свето-пропускная способность некоторых стекол составляет 97% . Их можно многократно переплавлять без изменения свойств. Основной недостаток стекол — хрупкость.

Варка стекла осуществляется в многотоннажных стекловаренных печах ванного типа, хотя особо качественные оптические и другие специальные составы получают в тиглях, иногда под вакуумом с целью удаления воздуха (прозрачное кварцевое стекло из горного хрусталя). Жидкую стекломассу перерабатывают в изделия несколькими способами.

Вытягивание и прокатку на специальных машинах применяют для получения листового стекла, трубок и стержней. *Вытягивание* листа осуществляют следующим образом. В охлажденную до температуры формования стеклянную массу вводят специальное устройство-лодочку, имеющую продольную прорезь. Через эту прорезь массу вытягивают асбестовыми валками. При *прокатке* неотвердевшую стекломассу пропускают между двумя вращающимися навстречу друг другу валками. Для улучшения светопропускания горячее стекло после прокатки полируют на специальных устройствах. *Прессование* используют для изготовления тонкостенных изделий. В этом случае навеску расплавленной массы помещают в форму и сдавливают пуансоном, получая изделие с конфигурацией матрицы. Метод *выдувания* применяют для производства тонкостенных изделий сложных очертаний, например баллонов ламп, электронно-лучевых трубок и других приборов. Раскаленная масса, набранная на металлическую трубку, выдувается в металлическую форму, воспроизводящую контуры изделия. Одновременно вращение трубки помогает стекломассе принять заданную форму. *Спекание* стеклянных порошков используют для деталей сложной конструкции, эксплуатируемых в условиях больших тепловых нагрузок. Порошок помещают в графитовую форму, не смачиваемую стеклом, и нагревают токами высокой частоты до температуры спекания. Применяют также методы *литья* (для низковязких масс и несложных изделий), *литья под давлением* и *центробежного*, аналогичные используемым в технологии металлов, *формирования стеклянной ленты* на поверхности расплавленного металла (олова).

Стекланные изделия и полуфабрикаты после изготовления подвергают отжигу при 400-600°С для снятия остаточных напряжений. Его длительность зависит от толщины изделия.

Область применения строительного стекла и изделий на его основе за последние годы значительно расширилась. Наиболее распространены следующие их виды: листовое стекло (оконное, армированное, закаленное), объемные конструкции (стеклоблоки, стеклопрофилит, стеклопакеты), трубы, облицовочные плиточные материалы.

Особая группа материалов на основе стекла — *ситаллы*. Так называют искусственные композиции *микроструктурного строения*, получаемые *направленной иницированной кристаллизацией* изделий из стекол. От стекол ситаллы отличаются более высокими физико-химическими и механическими свойствами (твердостью, химической стойкостью, еще более существенными диэлектрическими характеристиками). Они могут иметь различный цвет, быть прозрачными или непрозрачными.

Часть ситаллов (*шлакоситаллы*) получают на основе преимущественно доменных шлаков, а также отходов химической промышленности и теплоэнергетики. Шихта включает обычно доменный шлак, кварцевый песок и центры направленной кристаллизации (нуклеаторы) — сульфат натрия, кремнефтористый натрий, оксиды и сульфиды хрома, титана, марганца, цинка, железа и т.п.

Изделия из ситаллов формуют методами вытягивания и прокатки, прессования, литья под давлением. Из них изготавливают трубы (диаметр 3-100 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.

Одна из областей широкого использования изделий из стекла и минеральных расплавов — изготовление тепло- и звукоизоляционных материалов (минеральной ваты и плит, стекловолокна).

Наиболее массовыми их видами являются *минеральная вата* и плиты на ее основе, составляющие более 50% в общем выпуске теплоизоляции. Малая теплопроводность этих изделий обусловлена высокой пористостью. Например, минераловатный войлок на синтетической связке имеет объемную массу 50 кг/м³, истинную пористость 98% и коэффициент теплопроводности в 20 раз более низкий, чем у кладки из красного кирпича. Минераловатные изделия могут применяться при температурах до 600°С. Они имеют относительно низкую стоимость. Более 80% минераловатных изделий производится из расплавленных металлургических шлаков (кислых доменных, мартеновских, ваграночных).

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.

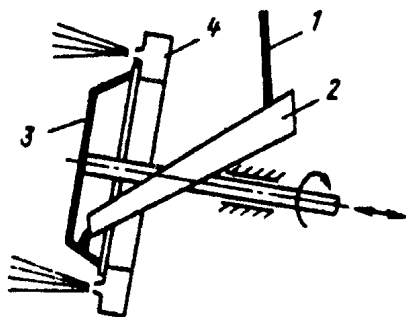


Рис. 9.1. Схема центробежно-дутьевого способа получения минеральной ваты

- 1 — струя расплава; 2 — лоток; 3 — вращающаяся чаша; 4 — кольцевое сопло

Наиболее эффективен комбинированный центробежно-дутьевой способ фирмы «Стилмеш-Франсэз», внедряемый у нас с 1961 г. (рис. 9.1). Способ 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 выходом волокна до 80% при расходе пара или воздуха 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.

Рулоны минераловатного войлока с подшитой одно- или двусторонней обкладкой из водостойкой бумаги называют *матами*.

Стекловолокно как теплоизоляционный материал, по аналогии с минераловатными изделиями, также производят в виде стекловолокна, стекловаты, стекловолоконных матов. Кроме того, стекловолокно выпускают в виде нитей неограниченной длины диаметром 3-10 мкм для ткани и 10-30 мкм для теплоизоляционных изделий.

Для производства непрерывного стекловолокна используют вытягивание его из расплава через фильеры печи или с оплавляемых *штабиков* (вертикальных стеклянных стержней диаметром 4-7 мм и длиной 1700 мм). Вытягиваемые нити наматывают на барабан. Фильтровая пластина печи может иметь до 200 отверстий, а диаметр наматывающего барабана составлять 1150 мм при частоте вращения 3-8 с⁻¹.

9.2.7. Другие материалы

Здесь следует назвать асбест, асбошифер, асбоцемент, грунтовые и саманные материалы.

Асбест — волокнистый материал из группы серпентина, представленный гидросиликатами магния. Он способен расщепляться на тонкие и прочные волокна, легок, био- и атмосфероустойчив, прост в обработке, неэлектропроводен, обладает высокими теплоизоляционными свойствами, огне-, кислото- и щелочестоек. В виде асбестовой 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 асбоцементных изделий, получаемых из смеси асбеста, портландцемента и воды. Распушенные асбестовые волокна, сцепленные с цементным камнем, армируют его и придают изделиям высокую прочность, сохраняя в них все специфические свойства асбеста, как, например, в асбошифере.

Асбошифер — прессованные волнистые тонкие плиты из отходов асбестового волокна и цемента, применяется как кровельный материал.

До недавнего времени асбоцементные изделия в виде плит достаточно широко использовались не только для кровель жилых, гражданских и административных зданий, но и в качестве стеновых материалов, покрытий, внутренней и наружной облицовки зданий и т.д. Асбоцементные трубы, несмотря на их хрупкость, широко применяли для подземных коммуникаций (водоснабжение, канализация, энергоснабжение, связь, газоснабжение и т.п.). Однако исследования выявили опасность некоторых видов асбеста, изделий из него и на его основе для человека (раздел 9.7).

Грунтовые материалы широко применяются в безлесных районах нашей страны при сельскохозяйственном и жилищно-гражданском строительстве. Супесчаные грунты с добавлением 7-15% глины, а также суглинки с 15-35% глины служат для устройства обмазок (штукатурок) наружных и внутренних поверхностей каркасных стен простых зданий. Из этих же грунтов устраивают глинобитные полы, глино-соломенные или глино-камышевые покрытия (кровли).

Саман — одна из разновидностей грунтовых стеновых материалов, изготовленных из смеси, содержащей 25% песка, 20% соломенной сечки и 55% глины. Он неводостоек и поэтому может использоваться только для устройства защищенных от увлажнения стен. Для повышения влагостойкости в смесь вводят около 20-25% известково-смоляной эмульсии. В этом случае саманные блоки приобретают также значительную прочность и возможно их применение для возведения стен даже двухэтажных жилых домов.

9.3. Естественные неорганические материалы

Естественные неорганические материалы строительного назначения получают из различных горных пород. В процессе добычи и переработки они подвергаются только физическим методам воздействия, сохраняя неизменными свои минеральный и химический составы. Добычу практически на 100% ведут открытым способом, получая *дробленые рваные* (образуются при взрыве массива горной породы), *пиленые* и *молотые* строительные материалы, основные из которых рассматриваются ниже.

В наибольших масштабах используют различные каменные материалы. По количеству (более 10 млрд т/год) они занимают первое место среди всех групп извлекаемой горной массы.

Бутовый камень добывают (выламывают) ручным и механизированным способом. Штучный камень вырубает или выпиливают камнерезными машинами непосредственно из залегающего массива либо из крупных глыб, полученных при взрыве породы.

Булыжный камень, состоящий из гранитов, базальтов и других твердопородных оглаженных кусков размером 100-250 мм, добывают с помощью экскаваторов в естественно залегающих россыпях валунно-галечных отложений карьеров, а также в руслах рек, прибрежных зонах морей и озер.

Валунный камень отличается от булыжного большими размерами (250-1000 мм и выше). Его сбор (добычу) производят на поверхности земли, реже — в руслах рек и других водоемов и используют как

крупные заполнители бетонных конструкций массивных гидротехнических сооружений, а также для дробления на бутовый камень и щебень.

Ракушечный камень добывают из отложений известковых скелетов отмерших простейших организмов — ракушек. Он употребляется в качестве пиленых блоков.

Туфовый камень получают из отложений вулканической лавы в виде штучных пиленых изделий. Это пористый материал с небольшой объемной массой (750-1000 кг/м³) и механической прочностью 5-20 МПа, обладающий высокими теплоизоляционными свойствами.

Гравий и *гальку* в виде окатанных гранитных, базальтовых или диабазовых камней размером 6-80 мм берут из естественно залегающих отложений в руслах рек, на дне морей и озер, в горных складках земной коры, используя экскаваторные и землечерпальные машины.

Строительный песок представлен кварцевыми, полевошпатовыми и другими кристаллическими зёрнами размером 0,5-5 мм. Его добывают, как и гравий, в горных выработках (карьерах), оврагах, со дна водоемов, в донах пустынь, получая соответственно горный, овражный, речной, озерный, морской и донный пески.

Мировой объем добычи песка и гравия (6,6 млрд т/год) уступает только каменным материалам.

Глина — продукт выветривания полевых шпатов, представляет порошкообразную достаточно однородную массу различных цветов: белого, серого, коричневого, красного, зеленого, голубого. В естественном (сыром) виде она употребляется для гидроизоляционных и печных работ. Добывают глину в карьерах экскаваторами или вручную.

По назначению материалы и изделия из естественного неорганического сырья разделяют на используемые для каменной кладки, наружной и внутренней облицовки, устройства дорог (покрытий, отсыпки полотна).

Для *кладки фундаментов*, стен неотапливаемых зданий, устройства подпорных стенок служит бутовый камень в виде камней неправильной формы или плит из известняка, доломитов, песчаников.

Для *кладки стен* отапливаемых зданий применяют пиленный или тесаный камень, для изготовления которых используют легкие породы (туфы, ракушечник). По физико-химическим свойствам стеновые материалы из естественного камня не уступают кирпичу, а по декоративным качествам его превосходят.

Для *наружной облицовки* служат породы, достаточно устойчивые против выветривания, атмосферных осадков и смены температур. К ним относятся гранит, базальт, плотные известняки и песчаники. Для *внутренней облицовки* применяют также менее плотные и прочные породы: мрамор, гипс, вулканический и известняковый туфы, обла-

дающие более высокими декоративными свойствами. Для облицовки изготавливают плиты из легких пород и тесаные — из тяжелых, а также колотый облицовочный камень (для цоколей зданий, устоев мостов).

Для устройства *дорожных покрытий* используют материалы из тяжелых пород (гранит, диабаз, гнейс, плотный известняк). Их применяют в виде булыжных камней, брусчатки, бортовых камней. *Отсыпку дорожного полотна* ведут щебнем, песком, гравием.

9.4. Искусственные строительные материалы на основе органических вяжущих

Данный вид материалов представлен битумами, дегтями и твердеющими композициями на их основе.

Битумы — сложные смеси углеводородов и их производных, получаемых при переработке нефти. Битумы второй ступени перегонки нефти (мазута под давлением порядка 0,01 МПа) называют *гудроном*, представляющим собой вязкую черную смолистую массу. Битум получают также при переработке сланцев. Он может находиться в жидком, твердом или полутвердом видах, имеет темный, почти черный цвет. Основные его достоинства заключаются в водонепроницаемости, пластичности, кислотостойкости. Встречается он и в природных условиях, образуя пласты, поверхностные и жильные отложения. В зависимости от назначения битумы классифицируют на строительные, кровельные и дорожные, используемые соответственно для устройства гидроизоляции, получения рулонных кровельных материалов, для сооружения дорог и асфальтобетонных покрытий.

Дегтевые вяжущие являются продуктами конденсации летучих углеводородов и их производных, образующихся при сухой перегонке твердых топлив и других органических веществ. Часто дегти называют *смолами*. В строительстве наиболее распространены каменноугольные дегти — черная маслянистая жидкость весьма сложного состава с плотностью 1,12 кг/м³ и более. При нагревании до 360°С из них последовательно удаляются вода и различные масла. По окончании отгонки масел и остывании получают твердое или вязкое аморфное вещество черного цвета (*пек*).

Каменноугольные дегти, пек, малотекучее антраценовое масло используют для получения дегтебетонов и растворов, применяют для строительства и ремонта дорог, а также для приготовления кровельных и гидроизоляционных материалов. В сравнении с битумными дегтевые вяжущие имеют более низкие физико-механические свойства, но обладают высокими биостатическими и адгезионными способностями.

Из строительных материалов на основе битумных и дегтевых вяжущих наиболее распространены асфальтовые и дегтевые бетоны, растворы и гидроизоляционные.

Асфальтобетон — дорожно-строительный материал, получаемый в результате уплотнения и затвердевания смеси щебня или гравия, песка, минерального порошка и битума. Исходные смеси могут быть *горячими* (до 120°С), укладываемыми на сухое основание, и *холодными*, которые кладут на влажное основание при температуре окружающей среды, но не ниже +5°С.

Для изготовления *дегтебетона* используют те же минеральные заполнители, что и для асфальтобетона, но физико-химические характеристики его существенно ниже, и он более чувствителен к изменению температуры. При укладке деготь нагревают до 80-100°С, а заполнитель — до 100-130°С. Горячий дегтебетон применяют для устройства верхних и нижних слоев покрытий дорог негородского типа, а также при ремонте дорог.

Асфальтовые растворы представляют смесь битумной мастики и песка. Мастики — это пластичные гидроизоляционные материалы, получаемые смешением органических вяжущих веществ с минеральными наполнителями и различными добавками, улучшающими качество смеси. Такие растворы используют для устройства полов, тротуаров, гидроизоляции.

Для защиты конструкций зданий и сооружений от воздействия атмосферной влаги и грунтовых вод широко применяют различные гидроизоляционные материалы, особенно рулонные кровельные, в том числе и для пароизоляции. Последние получают пропиткой *основы* (кровельного картона, стекловолокна и др.) нефтяными битумами. Рулонные материалы обычно выполняют из нескольких слоев, соединенных между собой битумными или дегтевыми мастиками (*кровельный ковер*). Иногда готовят *безосновные* кровельные материалы, которые представляют смесь органических вяжущих с наполнителями (асбестом и др.), раскатанными в полотна заданной толщины.

Из давно известных кровельных и гидроизоляционных материалов используют *рубероид* (картонная основа, пропитка битумом, двусторонняя присыпка минеральным порошком), *пергамин* (готовый аналог рубероида, но без минеральной присыпки), *стеклорубероид* (стекловолоконная основа рубероида), *толь* (производится аналогично рубероиду, но пропитка — дегтем), *гидроизол* (асбестовый картон, пропитанный нефтяными битумами, с поверхностью, присыпанной тальком).

9.5. Строительные материалы из древесины

Они относятся к числу естественно воспроизводимых природных ресурсов органического происхождения, нашедших широкое применение. Во многих районах России древесина является единственным материалом для жилищно-гражданского строительства и возведения небольших производственно-хозяйственных построек. Привлекательность древесины объясняется ее специфическими свойствами: сравнительно высокой прочностью, небольшой объемной массой, низкой теплопроводностью, легкостью обработки простым инструментом. Кроме того, отдельные элементы конструкций сопрягаются между собой с помощью врубок, шпонок, шипов, гвоздей, клея. Вместе с тем эти материалы имеют недостатки: низкую прочность на изгиб, загниваемость, усыхание, растрескивание, воспламеняемость, сгораемость, пороки и болезни древесины.

В строительстве используются главным образом хвойные породы (сосна, сибирская лиственница, ель, пихта). В меньших количествах применяют лиственные породы (бук, дуб, ясень, березу и др.).

Лесные материалы и изделия разделяют на круглые лесоматериалы, пиломатериалы, строительные детали и конструкции.

Круглые лесоматериалы — отрезки древесных стволов разных пород и размеров, очищенные от коры и сучьев (бревна). Они должны иметь диаметр не менее 14 см (в верхнем торце), длину более 4 м. Бревна используют в качестве свай (диаметр 22-34 см, длина до 8,5 м), опор линий электропередач (диаметр 20-28 см, длина до 18 м), стенового материала, настилов дорог, мостов, ограждений территорий и т.д. Круглые материалы составляют категорию необработанной (сырой) древесины.

Мировое производство круглых лесоматериалов в 90-х годах 20 в. составило свыше 3500 млн м³ (в России — около 200 млн м³), т.е. по объему они занимают одно из первых мест среди промышленной продукции, превышая добычу нефти и цемента.

Пиломатериалы относят к числу обработанных. Их получают при раскросе бревен, они имеют стандартные размеры и качество и применяются непосредственно в строительстве или для производства заготовок, деталей, изделий. Основные виды пиломатериалов представлены на рис. 9.2. Их годовой выпуск превысил 450 млн м³ (в России — более 40 млн м³). Из пиломатериалов изготавливают различные рассматриваемые ниже строительные детали и конструкции.

Строительные детали — это элементы сборных домов, столярные изделия, выполненные на специализированных домостроительных ком-

бинатах (ДСК). Наиболее прогрессивными являются клееные деревянные конструкции, древесностружечные и древесноволокнистые плиты, фанера.

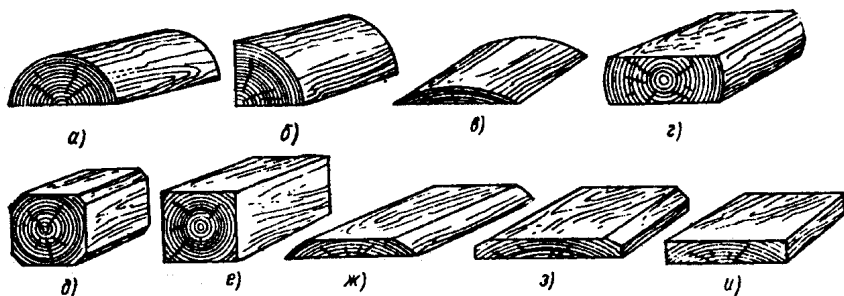


Рис. 9.2. Пиломатериалы:

а — пластина; б — четвертина; в — горбыль; г — лежень; д — тупокантный брус; е — четырехкантный брус; ж — необрезная доска; з — полуобрезная доска; и — обрезная доска

Клееные деревянные конструкции получают путем склеивания досок (брусков) и фанеры. Технология их изготовления в качестве основных включает операции сушки пиломатериалов, обработки поверхности для склеивания, нанесения клея, запрессовки и выдержки в прессах под давлением. В строительстве используют клееные конструкции двух принципиально различных видов: несущие и ограждающие. Несущие конструкции являются многослойными, т.е. составленными из слоев древесины, иногда армированных металлической или пластмассовой арматурой. Конструкции такого вида делятся на плоские (балки, рамы, фермы, арки, колонны, стойки) и пространственные — оболочки и купола.

Древесностружечные плиты (ДСП) формируют горячим прессованием древесных частиц (стружек), смешанных со связующим. Применяют специально изготовленную стружку определенных форм и размеров, полученную на стружечных станках. Для формирования используют прессы периодического, непрерывного и экструзивного действия. В первых двух случаях сжатие производят перпендикулярно плоскости плиты, а в третьем — параллельно (в торец). По числу слоев плиты делят на одно-, трех- и многослойные.

Средняя плотность плит составляет $550-650 \text{ кг/м}^3$, прочность на изгиб — $13-24 \text{ МПа}$; длина, ширина и толщина достигают $5500 \times 2400 \times 25 \text{ мм}$. Их используют как тепло- и звукоизоляционный

материал облицовки стен, перегородок, дверных полотен, встроенной мебели и т.п. Выпуск ДСП составил 51,6 млн м³ (в России — 3,9 млн м³).

Древесно-волоконистые плиты (ДВП) — листовой материал, получаемый горячим прессованием и сушкой массы из древесного волокна. Основные технологические операции его производства включают в себя приготовление щепы, волокнистой массы, эмульсий и проклеек, формирование плит, их сушку при 150°С и охлаждение. Для выпуска ДВП пригоден низкосортный и маломерный круглый лес, отходы в виде горбыля, отделки, реек и т.п. Основное направление использования плит — жилищное и промышленное строительство, мебель и тарное производство. Их изготовление достигло 19 млн м³, в том числе в России 1,3 млн м³.

Фанера — листовой древесный материал толщиной 1-12 мм, склеиваемый из трех и более слоев шпона с перекрестным расположением волокон древесины.

Шпон получают на специальных станках срезанием непрерывной ленты с вращающегося распаренного отрезка ствола дерева (березы, сосны, ольхи, дуба и др.). В зависимости от вида применяемого клея, производят водостойкую, средней и ограниченной водостойкости фанеру, изготовленную соответственно на формальдегидном, карбамидном и белковом клеях. Наибольшая длина листовой фанеры составляет 1830 мм.

Фанера применяется как элемент несущих клееных деревянных конструкций, для обшивки стен, потолков, перегородок, в мебельном производстве. Ее выпуск составил 48 млн м³ (в России — 1 млн м³).

Помимо строительных материалов из древесины, в некоторых случаях используют естественные органические материалы из другого строительного сырья (соломы, камыша, торфа), обычно в качестве теплоизоляционных.

9.6. Комбинированные строительные материалы

В данную группу входят материалы, включающие в свой состав как органические, так и неорганические компоненты. Наибольшее практическое значение имеют полимербетоны, бетонополимеры и древесно-цементные материалы.

9.6.1. Полимербетоны и бетонополимеры

Эти материалы являются весьма химически стойкими и используются в сильно агрессивных средах.

Полимербетонами называют бетоны, в которых вяжущими служат различные полимерные смолы с отвердителями, а заполнителями являются неорганические материалы — песок и щебень.

Компоненты полимербетонов перемешивают в высокоскоростных смесителях, укладывают в формы, уплотняют на виброплощадке или с помощью наружных вибраторов и упрочняют в естественных условиях при температуре не ниже 15°C и влажности 60-70% в течение 28 суток. Твердение композиций в необходимых случаях можно ускорить их прогревом при 80°C в сушильных печах или в пропарочных камерах.

Бетонополимеры готовят на базе обычного бетона, пропитывают его полимерными составами. Производство таких изделий может быть организовано по различным технологиям. Наиболее высокая прочность достигается по схеме, включающей операции сушки, вакуумирования, пропитки мономером и полимеризации последнего непосредственно в теле бетона.

Сушка с подогревом удаляет влагу из изделий либо полностью, либо до определенного уровня, либо только в поверхностном слое. Режим сушки должен исключать деструктивные явления при ее реализации. В полигонных условиях в летнее время используется и естественная сушка.

Вакуумирование является желательной операцией, обеспечивающей последующую более глубокую и ускоренную пропитку.

Лучшие результаты *пропитки* получают при использовании мало-вязких мономеров типа метилметакрилата, образующего при полимеризации полиметилакрилат (органическое стекло), или стирола — жидкого углеводорода ароматического ряда, полимеризующегося в полистирол. Ускорению пропитки способствует проведение ее вначале под вакуумом, а затем с небольшим избыточным давлением. Продолжительность операции колеблется от 10-20 мин до 3-5 ч. Пропитку и полимеризацию осуществляют обычно в одной установке, что снижает потери мономера.

Полимеризацию проводят в жидких или газовых средах, а также под пленкой или другими изолирующими материалами. Жидкие среды (вода, глицерин, парафин и т.д.) имеют высокий коэффициент теплопередачи и тем самым ускоряют прогрев изделия, но при этом могут вымыть или частично растворить мономер из поверхностных слоев. Газовые среды (инертные газы, иногда водяной пар) зеркально отражают достоинства и недостатки жидких сред. Продолжительность полимеризации составляет обычно 3-6 ч.

Для поверхностной *пропитки* допустимо применение составов, содержащих добавки, ускоряющие полимеризацию и обеспечивающие ее реализацию при нормальной температуре. В этом случае значительно

упрощается технология, не требуется прогревание. Подобные составы используют также для ремонта железобетонных конструкций и изделий.

К недостаткам полимербетонов и бетонополимеров относятся усложненность технологии и высокая стоимость, что ограничивает их широкое распространение в строительстве.

9.6.2. Древесно-цементные материалы и изделия

Изделия данного вида достаточно однотипны, изготавливаются по сходным технологиям и включают арболит, фибролит, цементно-стружечные плиты, ксилолит, опилкобетон и др.

Арболит — разновидность легкого бетона, в состав которого входят органические заполнители, минеральные вяжущие, химические добавки-ускорители и вода. Заполнителями служат измельченная древесина из отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки хвойных и лиственных пород, костра конопли и льна, измельченные стебли хлопчатника и рисовой соломы. В качестве вяжущих используют различные разновидности портландцемента с марочностью не ниже 300 для теплоизоляционного арболита и 400 — для конструкционного. Химическими добавками являются хлористый кальций, жидкое натриевое стекло, сернокислый алюминий. Основные операции производства арболита включают в себя двухстадийное дробление (измельчение) древесных отходов, приготовление арболитовой смеси, ее укладку в формы, уплотнение гидравлическими прессами или вибропрессование, тепловую обработку и сушку изделий, отделку их поверхности. Изделия из арболита — крупноформатные стеновые панели, стеновые блоки, плиты покрытий и перекрытий, перегородки, плиты для полов и другие строительные конструкции и детали. Они должны эксплуатироваться при относительной влажности воздуха не более 60% и в неагрессивной среде.

Фибролит готовят из смеси минеральных вяжущих (портландцементного, магнезального и др.) и длинноволокнистых стружек (древесной шерсти), минерализованных (пропитанных) 5%-м раствором хлористого кальция. Древесная шерсть представляет собой образования длиной 300-500 мм, шириной 1-6 мм и толщиной 0,1-0,8 мм. Длинноволокнистые заполнители обеспечивают значительно большую прочность плит на изгиб в сравнении с опилками и короткой стружкой фуговальных станков. Фибролит выпускают в виде прессованных под давлением до 0,4 МПа плит толщиной 30-150 мм, шириной 500-1200 мм, длиной 2400-3000 мм. Они имеют плотность 300-500 кг/м³, изготавливаются и упрочняются по технологиям, аналогичным производству арболита и других древесно-цементных материалов и изделий. Плиты используют

для устройства перегородок, как заполнители деревянных каркасов стен, для утепления стен, покрытий и чердачных перекрытий, в частности для зданий с пониженной влажностью.

Цементно-стружечные плиты получают из древесных стружек и минерального вяжущего (портландцемента, гипса, каустического магнетита, шлакового) с добавками-ускорителями твердения (жидким стеклом, сернистым алюминием). Они обладают равной (по 5 МПа) прочностью на сжатие, изгиб и меньшей (1 МПа) — на растяжение. Плиты огне-, био- и морозостойки, широко применяются в сборном деревянном домостроении.

Ксилолит готовят из смеси магнезиального вяжущего, древесных опилок, преимущественно хвойных пород, с добавлением тонкодисперсных минеральных веществ (талька, асбеста, мраморной муки) и щелочестойких пигментов. Он может использоваться в виде монолитной массы, укладываемой по месту, или в виде ксилолитовых плит, произведенных по обычным технологиям древесно-цементных материалов (усилие прессования 2,5-10 МПа).

Ксилолит употребляют для устройства полов, не подвергающихся постоянному увлажнению и воздействию агрессивных сред. Они гигиеничны, прочны, теплы, огне- и биостойки.

Опилкобетон — легкий материал на основе опилок, песка и портландцемента или известково-трепельно-цементного и известково-цементного вяжущего. Из него формируют чистые полы, стеновые блоки и панели, а из монолитного опилкобетона возводят стены зданий различного назначения.

Заканчивая рассмотрение промышленности строительных материалов, отметим, что она, включая технологию вяжущих веществ, дает большую часть необходимых народному хозяйству конструктивных изделий. Однако значительная доля их производится вне этой отрасли (металл, огнеупоры, пластмассы, резина и т.д.).

9.7. Воздействие на окружающую природную среду и человека

Разнообразие спектра строительных материалов и их свойств обуславливает то, что, наряду с традиционным, отдельные представители данной группы могут оказывать специфическое влияние на окружающую среду и человека.

В предыдущей главе отмечалось, что выбросы загрязняющих веществ от предприятий промышленности строительных материалов (ПСМ) содержат в основном пыль. Она составляет до 55% суммар-

ных выбросов по отрасли, причем порядка 40% ее приходится на цементную промышленность. Таким образом, традиционные выбросы от рассматриваемых здесь технологий можно оценить на уровне 2% от общего индустриального загрязнения атмосферы.

Это загрязнение прежде всего связано с открытой добычей полезных ископаемых (естественных строительных ископаемых) в карьерах (разд. 4.1.1.4), с последующей стадией их дробления и измельчения (разд. 5.5) применительно к технологиям производства бетона, железобетона и теплоизоляционных изделий. На данной стадии для защиты окружающей среды используется стандартное оборудование (пылесоса-дительные камеры, циклоны, фильтры и электрофильтры). В относительно небольших количествах здесь, наряду с пылью, присутствуют как приоритетные в промышленности (оксиды серы, азота, углерода), так и специфические выбросы (формальдегид, стирол, др.), обусловленные производством искусственных строительных материалов на основе органических вяжущих.

Столь же незначителен вклад ПСМ в загрязнение водного бассейна (около 1,5% вместе с производством цемента).

Гораздо большая проблема — складирование строительных отходов. В нашей стране вскрышные породы добычи сырья для предприятий стройиндустрии (10 млрд т) и отходы производства и использования строительных материалов (1,2 млрд т) — среди наиболее крупнотоннажных, на уровне отходов добычи и обогащения руд черных и цветных металлов, угля. Однако их применение недостаточно, главным образом для обратной засыпки карьеров, выравнивания рельефа местности и т.п. Оно составляет примерно 40% для вскрышных пород и 20% для отходов производства и использования строительных материалов. Индустриальная переработка отходов промстройматериалов у нас практически отсутствует.

Вместе с тем некоторые виды строительных материалов оказывают специфическое воздействие на окружающую среду и, прежде всего, на людей, так как большую часть времени они проводят в промышленных, административных, торговых, жилых и других типах зданий и сооружений. К специфическим свойствам относятся канцерогенность, радиоактивность, низкая био- и огнестойкость строительных материалов природного происхождения и изделий на их основе.

Канцерогенность строительных материалов может иметь химическую и радиоактивную природу.

В качестве примера *химически канцерогенного* материала обычно приводят асбест и асбестовые изделия.

Как реальная опасность канцерогенность асбеста впервые была показана Р. Доллом в 1955 г. (Greenberg). В частности, он установил,

что смертность от рака легких у рабочих, имевших контакт с асбестом, в 10 раз выше аналогичных показателей жителей Уэльса соответствующих возрастов. Администрация асбестового производства, которой до публикации был послан экземпляр статьи, наложила запрет на ее издание. Лишь через некоторое время, с согласия главного редактора, статью опубликовал «Британский журнал индустриальной медицины» (1955 г.). Поскольку асбестовая индустрия быстро осознала для себя вред этой публикации, то это имело следствием запоздание на 20 лет мер специального контроля за заболеваемостью и смертностью от рака легких при обращении с асбестом.

В последние десятилетия сформировалась принципиальная линия на повсеместное сокращение применения асбеста и изделий из него. Масштабы использования этих материалов уже сужены втрое. В ряде стран введены законодательные запреты на их применение во всех случаях возможного прямого контакта с людьми, печами, водой, особенно в гражданском строительстве. Так, Европейская комиссия, высший исполнительный орган Европейского Союза, приняла решение ввести запрет на применение белого хризотил-асбеста повсеместно, кроме изготовления волокнистых диафрагм для хлорных электролизеров. Запрет касается, в частности, производства асбестоцементных покрытий, фрикционных прокладок, уплотнений и др. Он уже действует во многих странах ЕС и должен быть введен в остальных участниках организации к 2005 г. (CI plants...). Амфиболовый асбест запрещен во всех странах, включая Россию.

Вывод о канцерогенности асбеста и его соединений разделяют также ведущие российские специалисты в вопросах гигиены труда, профилактики патологий и промышленной патологии (Сравнительная ...). На этом фоне явным диссонансом выглядит позиция российских производителей асбеста, и спустя 50 лет после публикации Р. Долла утверждающих, что кампания по сокращению объемов его использования носит «политический, коммерческий и эмоциональный характер» и необходимо вести «разъяснительную работу... о действительных причинах антиасбестовой кампании» (Асбцементу...).

Радиоактивное облучение как канцерогенный фактор имеет место в ряде отраслей промышленности, в том числе строительных материалов, использующих минеральное сырье с повышенным содержанием радионуклидов. Продуктами радиоактивного распада являются, прежде всего, изотопы радиоактивного газа радона и его короткоживущие дочерние продукты, выделяющиеся из материалов в воздух жилых и общественных помещений.

На долю радона приходится примерно 60% дозы облучения, создаваемого естественными радионуклидами в строительных материалах.

В нашей стране при проектировании жилых и общественных зданий, в соответствии с НРБ-99, предусматривается среднегодовая эквивалентная равновесная объемная активность изотопов радона и торона в воздухе помещений не более 100 Бк/м^3 , а в воздухе жилых помещений — 200 Бк/м^3 (Лукутцова).

Практически во всех регионах сложилась система радиационного контроля местных и ввозимых извне строительных материалов.

В 2003 г. из местных материалов отнесено, %: 98,5 — к первому классу, который по радиационно-гигиеническим показателям допускается в жилищном строительстве; 1,03 — ко второму (применение в промышленном и дорожном строительстве в черте населенных пунктов); 0,4 — к третьему классу (использование в дорожном строительстве вне населенных пунктов). Из строительных материалов, поступающих по импорту, 92,5% соответствовали первому классу; 6,60% — второму и 1,10% — третьему.

Низкая био- и огнестойкость характеризует материалы на основе древесины и синтетические. Для их повышения древесину обрабатывают антисептиками и антипиренами.

Антисептики представляют собой химические вещества, вызывающие гибель микробов при соприкосновении с ними. Антисептики для обработки древесины и изделий из нее разделяют на растворимые в воде и в органических жидкостях, пасты. В промышленности наиболее распространены органические маслянистые антисептики: каменноугольное, в частности полукоксовое, масло, антраценовое и сланцевое, карболинеум. Их применяют в подогретом до $50-60^\circ\text{C}$ состоянии. Древесина, пропитанная ими, снижает свою гигроскопичность, имеет резкий запах и не поддается окраске. Маслянистые антисептики являются лучшими для шпал, воздушных опор, опор мостов и т.д.

Для защиты древесины от возгорания применяют конструктивные и предохранительные меры, защищающие ее от непосредственного контакта с огнем. С этой целью относят древесные элементы и конструкции от источников нагрева, покрывают их штукатуркой или другими негорючими материалами, окрашивают огнезащитными составами, пропитывают антипиренами.

Антипирены — вещества или смеси, предохраняющие древесину и другие материалы органического происхождения от воспламенения и самостоятельного горения. Их действие основано на низкой температуре плавления с образованием плотной пленки, преграждающей доступ кислорода к материалу, а также на разложении при нагревании с выделением инертных газов или паров, затрудняющих воспламенение. Наиболее распространенными антипиренами являются фосфаты и сульфат аммония, бора и борная кислота.

Урон, наносимый пожарами, из года в год в последнее время сохраняется примерно на одном уровне. Так, в 2003 г. на объектах экономики в жилом секторе зарегистрировано почти 240 тыс. пожаров, в которых погибло свыше 19 тыс. человек, а потери составили 72,6 млрд руб. Зафиксировано более 40 пожаров с групповой гибелью людей, в том числе возгорание в г. Махацкале здания школы-интерната для детей-инвалидов (глухонемых). Тогда погибло 30 детей.

В целом защита ОС, населения и непосредственно занятых от предприятий строительной индустрии, их продукции и потребительских свойств неудовлетворительна. Прежде всего это обусловлено общим тяжелым состоянием экономики страны. На многих предприятиях очень высока доля ручного труда, технологическое оборудование изношено на 50-65%, уровень шума выше допустимого на 10-20 дБА, температура воздуха на 5-10° ниже нормируемой, механизация трудовых процессов составляет лишь 35-50%.

Крайне неудовлетворительны условия труда на предприятиях деревообрабатывающей промышленности. Например, в ООО «Сыктывкарский фанерный завод» имело место следующее превышение ПДК, раз: до 6,4-7 в цехе смол по фенолу, в 29,5-49,8 в цехе фанеры по метанолу, в 11,6-12,6 по формальдегиду в цехе ДСП.

Особенно неблагоприятны тенденции на средних и малых частных предприятиях. Они крайне неохотно вкладываются в мероприятия по улучшению состояния ОС и условий труда. В отсутствие экономических преференций государства в их выполнение норма прибыли крупных предприятий заметно снижается.

Производства основной химии

Развитие народного хозяйства передовых стран характеризуется глубоким проникновением химии во все отрасли промышленности и сельского хозяйства. Химические производства выпускают тысячи продуктов, различных по назначению и свойствам. Значительную часть этих производств составляют отрасли основной химии (получение неорганических кислот, щелочей, солей, удобрений и т.п.). Далее рассматриваются наиболее значимые из них для народного хозяйства страны.

10.1. Кислоты

Известны 22 вида неорганических кислот, из которых в наибольших количествах выпускают серную, азотную, соляную и фосфорную.

10.1.1. Серная

Серная кислота H_2SO_4 является наиболее дешевой и производится в значительных количествах (в России — 9,2 млн т в 2004 г.). Это прозрачная тяжелая масляная жидкость плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$, кипящая при 304°C и кристаллизирующаяся при $10,4^\circ\text{C}$. Она способна растворить значительное количество серного ангидрида с образованием *олеума*. При ее взаимодействии с водой возникают гидраты серной кислоты с одной, двумя и четырьмя молекулами H_2O . Получаемые продукты поставляют в виде башенной кислоты (74-75%), купоросного масла (90,5-92,5%), аккумуляторной кислоты (92-94%) и олеума, в том числе концентрированного и высококонцентрированного, содержащих соответственно 18,5-20 и 63-67% свободного серного ангидрида.

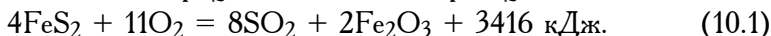
Серная кислота используется в основном на производство минеральных удобрений, а также других кислот (фосфорной, соляной), солей взрывчатых веществ, различных органических продуктов, для очистки нефтепродуктов от сернистых соединений, при травлении прокатанных металлических изделий, осушке газов, в качестве катализатора в гидролизной промышленности и во многих других отраслях.

Базовым сырьем для получения серной кислоты является сернистый ангидрид, который образуется при сжигании серного колчедана (пирита) FeS_2 или элементарной серы. В ряде случаев утилизируют отходящие сернистые газы и сероводород — продукты комплексной пере-

работки руд цветных металлов, угля, нефти или природного газа. Потенциальным сырьем для производства серной кислоты служат также гипс, фосфогипс, сернокислые натрий и железо, которые при высокой температуре разлагаются с выделением сернистого ангидрида.

Лучшим сырьем для выпуска серной кислоты является сера, мировая доля которой в общем балансе исходного сырья достигла 75% или около 55 млн т/год. Она не содержит мышьяка и фтора, отравляющих ванадиевые катализаторы, которые применяют при получении кислоты контактным способом. Доля серного колчедана и отходящих сернистых газов составляет около 10%, сероводорода — менее 5%.

Колчедан (40-47% серы, около 40% железа) обжигают в печах кипящего слоя. Их производительность при температуре обжига 800-850°C достигает 450 т/сут. при высоте слоя 800-1000 мм, концентрации сернистого ангидрида в отходящих газах 12-14%. Последние поступают в котел-утилизатор, где охлаждаются до 400-450°C и выделяют тепло, достаточное для получения 1,2-1,5 т пара на 1 т обжигаемого колчедана; затем газы направляют на очистку. Обжиг колчедана — автогенный процесс, описываемый реакцией:



Наряду с сернистым ангидридом при обжиге образуется дисперсный порошок (*пиритный огарок*). Как правило, пиритные огарки содержат 45-47% Fe, 0,5-4,6 S, десятые доли процента меди и цинка, 0,04-0,07% AS и за рубежом зачастую комплексно перерабатываются с получением чугуна и цветных металлов.

Недостатком печей кипящего слоя является значительный пылевывнос, достигающий 40-100% массы огарка. В некоторых случаях используют обжиг серного колчедана во взвешенном состоянии.

Сжигание элементарной серы производят в печах факельного (форсуночного) и циклонного типов, в которые она подается в расплавленном виде (температуры плавления и кипения серы равны соответственно 119 и 444,6°C) или в печах кипящего слоя, куда сера поступает в кусках. В связи с истощением запасов самородной (природной) серы возрастает доля так называемой регенерированной серы. Ее получают из сероводорода по реакции Клауса, основанной на взаимодействии H_2S с сернистым ангидридом. Источники сероводорода в России — Оренбургское и Астраханское газоконденсатные месторождения и соответствующие газоперерабатывающие, а также нефтеперерабатывающие заводы.

Получение серной кислоты из сернистого ангидрида реализуется в соответствии с суммарной реакцией:



Процесс осуществляют двумя способами: контактным и нитрозным. Первый наиболее распространен. В России на его долю приходится более 95% выпускаемой серной кислоты. В соответствии с принципиальной схемой (рис. 10.1) контактный способ включает три стадии: очистку газов от ядов катализатора, окисление сернистого ангидрида в серный, абсорбцию последнего.

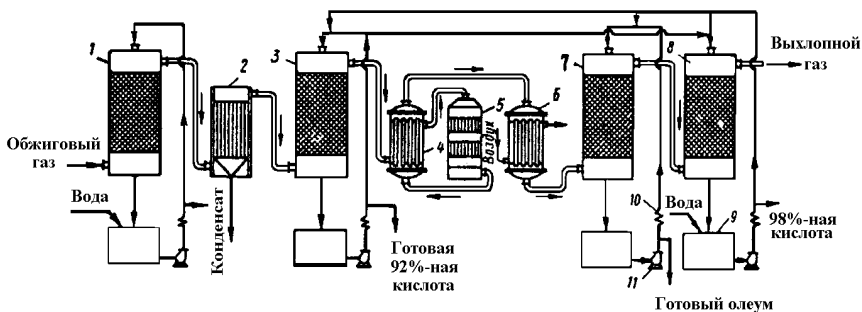
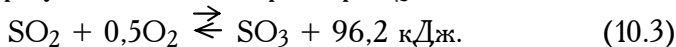


Рис. 10.1. Схема получения серной кислоты контактным способом

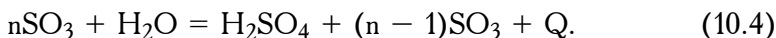
Очистка газов от паров воды, пыли, оксидов мышьяка и селена, серного ангидрида производится при 300°C. Обжиговый газ поступает в промывную башню-скруббер (на рис. 10.1 не показана), орошаемую холодной 75%-й серной кислотой. Пары воды и серного ангидрида при охлаждении конденсируются, образующийся туман частично улавливается здесь же, а также в скруббере 1 с насадкой в виде керамических колец, обмываемых 25-40%-м раствором кислоты. Тут же происходит очистка от пыли, оксидов селена и других примесей, а их окончательное улавливание осуществляется в мокром электрофилтре 2. Для полного удаления паров воды газы подают в сушильный насадочный скруббер 3, орошаемый 92-96%-й серной кислотой. Сухой сернистый газ поступает на окисление в присутствии катализатора по реакции:



Лучшим катализатором служит платина, однако она дорога, поэтому используется менее активный ванадиевый катализатор. Он содержит 6-8% V_2O_5 , распределенного среди кремнеземистого носителя (силикагель, диатом) с добавлением промоторов (K_2O и др.). Катализатор выпускают в виде пористых столбчатых гранул диаметром 4-5 и высотой 10-15 мм, таблеток или колец, имеющих внутреннюю поверхность порядка $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Для реализации реакции (10.3) оптимальна температура 440-450°C и концентрация сернистого ангидрида, равная 7%.

Окисление сернистого в серный ангидрид осуществляют в *контактном узле*. Вначале газ в теплообменнике 4 повышает температуру до 240°C, а затем поступает в контактный аппарат 5 с внутренним теплообменником, где нагревается до 440-450°C и проходит через катализатор. Контактный аппарат представляет собой футерованный цилиндр диаметром 3-8 м и высотой 10-20 м, на четырех-пяти решетках которого расположен ванадиевый катализатор, а между ними — трубчатые теплообменники. Производительность контактного узла достигает 100 т/сут. серной кислоты. Пройдя его, газ поступает в холодильник 6, где охлаждается до 60°C.

Последней стадией производства является абсорбция серного ангидрида из газовой фазы с образованием серной кислоты. Он растворяется в кислоте и взаимодействует с содержащейся в ней водой по реакции:



Полнота абсорбции достигается при минимальном значении равновесного давления паров серного ангидрида над серной кислотой, что соответствует температуре 60°C и концентрации кислоты 98,3%.

Абсорбция осуществляется в две стадии в двух последовательно установленных башнях. В первой башне 7, называемой *олеумным абсорбером*, серный ангидрид поглощается 18,5-20%-м олеумом, во второй башне 8 (*моногидратный абсорбер*) — 98,3%-й серной кислотой. Оба абсорбера представляют собой насадочные скрубберы с керамическими кольцами Рашига. Абсорбер производит 1000 т/сут. кислоты. Он имеет диаметр 8 м и высоту 12 м, поверхность насадки до 1000 м² и более.

Для поддержания постоянной концентрации олеума в первой и кислоты во второй абсорбционных башнях в них подают соответственно моногидрат серной кислоты и 93-94%-ю серную кислоту из сборника сушильной башни.

Общая степень превращения сернистого ангидрида в кислоту при контактном способе составляет 99,8%. Непоглощенный газ, содержащий 0,02-0,03% SO₃, выбрасывается в атмосферу через выхлопную трубу.

Товарную серную кислоту хранят в емкостях объемом до 3000 м³: концентрированную — в стальных нефутерованных, а неконцентрированную — в стальных футерованных кислотоупорным материалом баках. Перевозку олеума и концентрированной серной кислоты осуществляют в стальных цистернах.

Расходные коэффициенты при производстве 1 т серной кислоты из элементарной серы контактными способом составляют: 40 кВт·ч электроэнергии, 52 м³ охлаждающей циркуляционной воды, 0,1 кг контактной массы.

Срок службы контактной массы равен 3-5 годам. Исключение составляет первый слой катализатора, заменяемый ежегодно. Отравление контактной массы происходит главным образом мышьяком за счет образования летучего при 550-600°C соединения $V_2O_5 \times As_2O_5$, удаление которого снижает концентрацию V_2O_5 в первом слое катализатора. При снижении температуры $V_2O_5 \times As_2O_5$ десублимирует и на других слоях катализатора образует корки, что увеличивает сопротивление потоку газа в контактном аппарате. Другими причинами снижения активности ванадиевого катализатора является уменьшение в 3-10 раз его удельной поверхности и общего объема пор, прежде всего мезопор размером менее 100 нм, обусловленное процессом старения (рекристаллизации) частиц контактной массы.

10.1.2. Азотная

Азотная кислота HNO_3 — тяжелая бесцветная жидкость с удельной массой 1,52 г/см³ (при 15°C), дымящая на воздухе, замерзающая при -41°C и кипящая при 86°C. С водой она смешивается в любых соотношениях с выделением тепла и образованием нитридов, содержащих 1 и 2 молекулы воды.

Азотная кислота — сильнейший окислитель. Она переводит серу в серную кислоту, разрушает многие органические вещества, в частности животные и растительные ткани. Это может сопровождаться их воспламенением (бумага, дерево). Металлы, кроме золота и платиноидов, образуют с азотной кислотой соли, называемые нитратами, или *селитрами*.

По объему выпуска азотная кислота занимает второе место, вслед за серной. В промышленных условиях получают неконцентрированную (46-60%-ю трех сортов) и 98%-ю концентрированную азотную кислоту. Первую используют при изготовлении удобрений и различных солей, вторую — при синтезе искусственного шелка, красителей, взрывчатых веществ, в фармацевтической промышленности и т.д.

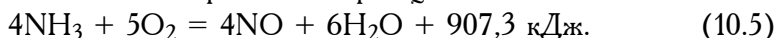
Сырьем для производства азотной кислоты в настоящее время служат аммиак, воздух и вода. Впервые такой способ был предложен русским инженером И.И.Андреевым, который в годы Первой мировой войны разработал и внедрил метод получения азотной кислоты из аммиака коксовых газов. Сейчас для этих целей применяют газообразный синтетический аммиак. Основу технологии составляют три стадии: а) контактное окисление аммиака до монооксида азота; б) окисление монооксида азота до диоксида; в) абсорбция диоксида азота водой с образованием азотной кислоты.

Окисление аммиака проводят при 800-900°С в присутствии платинового катализатора с добавлением 4% палладия и 3,5% родия, если технология осуществляется при обычном давлении, или 7,5% родия — при повышенном давлении. Катализатор готовят в виде сеток из проволоки толщиной 0,09 мм. Могут применяться и менее активные катализаторы на основе оксида кобальта или железа с промоторами. Катализаторы очень чувствительны к примесям сероводорода, пыли и прочим, поэтому воздух перед смешением с аммиаком тщательно очищают. Срок службы платинового катализатора в зависимости от технологии окисления аммиака составляет от 1-3 до 10-12 месяцев, а неплатинового — 3-5 лет. В последнее время внедряется сотовая структура оксидного катализатора.

В нашей стране разработан двухступенчатый катализатор, состоящий из платиновой сетки и слоя неплатинового катализатора высотой 50-60 мм. Его применение позволяет снизить расход платины в три раза.

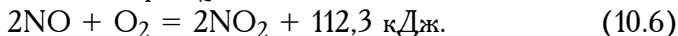
Регенерацию платиноидных сеток осуществляют обработкой их 10-15%-м раствором соляной кислоты при 60-70°С в течение 2-3 ч в фарфоровых или кварцевых ваннах с последующей промывкой дистиллированной водой, сушкой и прокалкой.

Окисление аммиака протекает по реакции:



Содержание аммиака в смеси поддерживается равным 9,5-11,5% при соотношении кислорода и аммиака 1,7-2,0 (остальное — азот воздуха). При концентрации аммиака более 13% смесь становится взрывоопасной. Степень его окисления в монооксид азота составляет 97-98%; 2-3% аммиака образуют молекулярный азот. Процесс ведут в контактном аппарате цилиндрической формы общей высотой до 4,1 м, диаметром 2,9 м, производительностью до 10 т/сут. по аммиаку, имеющем либо верхний, либо нижний подвод реакционной смеси.

Окисление монооксида азота (так называемых нитрозных газов) в диоксид осуществляется по реакции:



Оптимальна для ее проведения температура менее 100°С, поэтому нитрозные газы охлаждают до 30-50°С, используя отдаваемое тепло в котле-утилизаторе. Последний может вырабатывать пар с давлением 40 МПа и температурой 440°С.

Абсорбция диоксида азота водой сопровождается реакцией:



Реакции (10.6) и (10.7), протекающие практически одновременно в одной абсорбционной колонне, могут быть суммированы:



Абсорбционная колонна содержит до 50 ситчатых тарелок с диаметром отверстий 2,25 мм и шагом 10 мм. Нижние три тарелки выполняют роль окислительного объема, остальные служат для абсорбции оксидов азота. Диаметр колонны достигает 3 м, высота — 45 м.

Неконцентрированную и концентрированную азотную кислоту производят по различным технологиям.

Неконцентрированная кислота может быть получена следующими способами: а) при атмосферном давлении на всех трех стадиях процесса; б) по комбинированной схеме, когда аммиак окисляется под атмосферным давлением, а процесс в абсорбционной колонне реализуется под давлением 0,36 МПа; в) при давлении аммиака 0,73 МПа; г) по схеме АК-72. Последняя схема наиболее экономична. Она предусматривает использование жидкого аммиака, который под давлением 2 МПа дросселируют перед подачей в испарительную установку, где превращают в нитрозные газы. Их охлаждают под давлением 0,42-0,47 МПа и абсорбируют при 1,1-1,2 МПа, выпуская продукцию в виде 60%-й азотной кислоты. Мощность установки по кислоте достигает 380 тыс.т/год.

Концентрированную кислоту получают двумя способами: из 47-60%-й азотной кислоты с помощью водоотнимающих средств и прямым синтезом из жидкого оксида азота, кислорода и воды.

По первому методу разбавленную азотную кислоту концентрируют с помощью 91-92%-й серной кислоты (купоросного масла) или магниевого плава. Использование водоотнимающего средства обусловлено тем, что азотная кислота при концентрации 68,4% образует с водой *азетропную смесь*. Повысить в ней содержание кислоты за счет упаривания в принципе невозможно. Напротив, при введении серной кислоты она связывается с водой и образует гидраты. При нагревании такой смеси в барботажной тарельчатой колонне диаметром 1 м, высотой до 9 м при 220-240°C из нее выделяются только пары азотной кислоты, которые конденсируются в холодильнике в 96-98%-ю кислоту.

Отработанная серная кислота с концентрацией 65-68% при температуре около 170°C поступает для упаривания при 100°C на купоросное масло. Эта операция необходима, поскольку для получения 1 т азотной кислоты требуется вовлечь 3-4 т серной кислоты.

Крупным недостатком концентрирования купоросным маслом является высокое содержание паров и тумана серной кислоты в выхлопных газах после электрофильтров (0,3-0,8 г/м³). Поэтому разработана альтернативная технология, основанная на концентрировании кислоты при температуре 160-180°C с помощью 72-80%-го плава азотнокислого магния.

Прямой синтез концентрированной азотной кислоты построен на взаимодействии жидкого тетраоксида азота с газообразным кислородом и водой (вместо последней обычно используют слабую азотную кислоту):



Тetraоксид азота 100%-й переходит в жидкое состояние при атмосферном давлении уже при температуре 21,5°C. Реакцию осуществляют при давлении кислорода, равном 5 МПа, и температуре 80°C в автоклавах непрерывного действия. Их изготовляют из стали и футеруют алюминием, который пассивируется азотной кислотой. Габариты автоклава (dхl) составляют 1220х8160 мм. Концентрация полученной кислоты достигает 98%. Способ характеризуется высоким расходом электроэнергии (500-550 кВт·ч) и воды (450-500 м³) на 1 т кислоты.

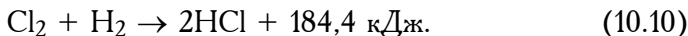
Неконцентрированную азотную кислоту хранят в сборниках, выполненных из нержавеющей стали. Ее, как правило, используют на месте. Концентрированный продукт хранят и доставляют в алюминиевых сборниках и цистернах. Чаще же его перевозят в виде меланжа (смеси 89% азотной кислоты, 7,5% купоросного масла и 3,5% воды) в цистернах из обычной стали.

10.1.3. Соляная

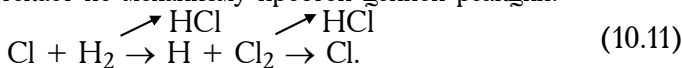
Соляная кислота в народном хозяйстве находит разнообразное применение и по масштабам использования занимает одно из первых мест среди других неорганических кислот. Ее расходуют на производство различных солей, красителей, каучука, для омыления жиров и масел, травления металлов, в гидрометаллургии, при получении сахара, дубления и окраске кож, в гальванопластике и т.д.

Чистая соляная кислота бесцветна, техническая имеет желтовато-зеленый оттенок из-за примесей железа и хлора. В промышленности применяют продукт, содержащий 27,5-37% HCl. Плотность его при 31%-й концентрации и 20°C равна 1,15 г/см³, температура замерзания составляет -30°C, а кипения порядка 87°C. В соляной кислоте растворяются все металлы, кроме золота, платиноидов, тантала и ниобия.

Производство кислоты включает две основные стадии: получение хлористого водорода и его абсорбцию водой. Способы производства отличаются друг от друга лишь источником поступления хлористого водорода. Основную долю последнего получают прямым синтезом при взаимодействии хлора и водорода:



Процесс протекает по механизму простой цепной реакции:

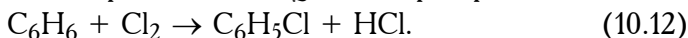


Источниками атомарного хлора или водорода, инициирующих начальную стадию процесса, являются нагрев или световое облучение.

Хлористый водород получают сжиганием водорода в атмосфере хлора в печи, состоящей из двух соединенных в основании усеченных конусов с наибольшим диаметром 2 м и общей высотой 5,2 м. В днище печи установлена горелка, в которую непрерывно подают хлор (по внутренней трубке из специальной стали) и водород — по наружной из жаростойкого материала (динаса, кварца или нержавеющей стали). Корпус печи также выполняют из специальной стали и в зоне факела пламени (температура порядка 2000°С) защищают футеровкой из диабазовых плиток или графита.

Количество водорода, поступающего на сжигание, на 5-10% превышает необходимое для реакции (10.10), что позволяет избежать создания взрывоопасных концентраций. Хлористый водород на выходе через верхнюю боковую часть печи имеет температуру 350-400°С. Его охлаждают до 120-150°С в воздушных трубчатых или пластинчатых холодильниках, выполненных из графита, пропитанного фенолформальдегидной смолой, которые выдерживают воздействие влажного хлористого водорода. Последний далее отправляется на абсорбцию.

Значительное распространение в производстве соляной кислоты получил так называемый *абгазный хлористый водород* — побочный продукт хлорирования органических веществ, например бензола:



В настоящее время хлорирование органических веществ для получения различных хлорпроизводных широко применяют на предприятиях органического синтеза. На них же эксплуатируют установки по производству соляной кислоты из абгазов.

Абсорбцию хлористого водорода осуществляют по способу инженера А.М. Гаспаряна в адиабатическом режиме, т.е. без отвода тепла. Количество последнего составляет 73,3 кДж на 1 моль хлористого водорода или 586,6 кДж на 1 т 31%-й соляной кислоты. Тепла достаточно для нагревания образующейся кислоты до кипения. При этом удаляется вода, а концентрация кислоты повышается до 31-33 мас.%. Температура процесса составляет 82-85°С.

Абсорбцию проводят в простых аппаратах колонного типа, выполненных из фаолита (вид пластмассы) и снабженных насадками из колец Рашига.

Растворимость хлористого водорода с повышением температуры снижается. Поэтому, если необходимо повысить концентрацию кислоты, устанавливают дополнительный абсорбер, выполненный из материала с высокой теплопроводностью, например из графита. Тепло в нем отводят через стенку, а кислота одновременно донасыщается хлористым водородом до 39-40%-й концентрации.

Кислота из абгазов содержит 22-26% хлористого водорода и является весьма коррозионноактивной. Для предотвращения коррозии в нее вводят ингибитор. Ингибированная кислота составляет основную долю товарного продукта из абгазного хлористого водорода. Часть абгазной кислоты очищается и используется для получения 100%-го хлористого водорода, направляемого вновь на производство хлорорганических продуктов.

Хранение и перевозку больших количеств соляной кислоты осуществляют в стальных гуммированных цистернах емкостью до 50 м³, футерованных дополнительно диабазовой или другой кислотоупорной плиткой. Небольшие количества кислоты хранят и перевозят в баках и контейнерах из фаолита, фарфора и керамики, в стеклянных бутылках емкостью до 40 л, обложенных стружкой или соломой. Ингибированную соляную кислоту можно перевозить в стальных нефутерованных цистернах.

10.1.4. Фосфорная

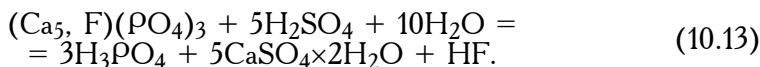
Фосфорной обычно называют *ортофосфорную кислоту* H₃PO₄. Она может существовать в безводной форме в виде бесцветных гигроскопических кристаллов, расплывающихся на воздухе. Безводная ортофосфорная кислота плавится при 42°С, кипит при 261°С. При остывании она легко переохлаждается и при 15°С представляет густую маслянистую жидкость плотностью 1880 кг/м³ и с динамической вязкостью 263 МПа·с.

Практическое значение имеет также суперфосфорная кислота, представляющая смесь ортофосфорной и различных полифосфорных кислот (H₄P₂O₇, H₅P₃O₁₀ и др.). Она содержит 70-80% P₂O₅ или 96-110% в пересчете на H₃PO₄, имеет плотность 1,8-2,0 г/см³, замерзает при 3-8°С и очень вязка (1400 МПа·с при 20°С и концентрации 79,8% P₂O₅).

Промышленную фосфорную кислоту производят двумя методами: экстракционным и термическим.

Экстракционный способ основан на разложении природных фосфатов сильными кислотами, чаще — серной. Образующаяся экстракционная кислота содержит 30-60% H₃PO₄ и загрязнена примесями исходного сырья, поэтому для ее производства применяют высококачественные или обогащенные фосфаты. Она используется для получения минеральных удобрений (90-95% ее выпуска) и технических солей. Вследствие низкой стоимости доля экстракционного способа составляет более 90% общего объема производства фосфорных кислот.

При воздействии серной кислоты оптимальной 20%-й концентрации (в смеси) на важнейший фосфатный минерал *фторапатит* развивается реакция с выпадением в осадок гипса:



Процесс реализуют при 70-80°C и концентрации 30-45% H_3PO_4 в смеси. При больших (90-100°C) температуре и содержании (50-60%) ортофосфорной кислоты в осадок выпадает полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$. Соответственно различают *дигидратный* и *полугидратный* способы промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты. Последний получил преимущественное распространение из-за относительно высокой концентрации образующейся кислоты, больших интенсивностей процессов разложения фосфатов и фильтрации.

Наряду с фторапатитом серная и образующаяся фосфорная кислоты совместно разлагают примесные карбонаты кальция, магния, оксиды железа и алюминия с выделением растворимых и нерастворимых сульфатов и фосфатов соответствующих металлов, а также других загрязняющих веществ.

В результате реализация процесса (10.13) и сопутствующих реакций образуется густая малоподвижная пульпа, поэтому в экстрактор вводят *раствор разбавления* — смесь части продуцированной фосфорной кислоты и промывного раствора, получая соотношение ж:т в смеси, равное 1,7÷3,5/1. Продолжительность процесса экстракции составляет 4-8 ч, степень разложения фосфатов достигает 98-98,5%.

Оборудование для экстракции (*экстрактор*) представляет собой железобетонный прямоугольный аппарат с плоским дном, футерованный кислотоупорным кирпичом и угольными блоками и разделенный на ряд секций с мешалками. Пульпа перетекает из секции в секцию через чередующиеся верхние и нижние перетоки в перегородках. Размеры экстрактора 25 × 11 × 6,5 м при объеме 730 м³ и производительности 140 тыс.т и более P_2O_5 в год. В последнее время получили распространение цилиндрические реакторы объемом 900 м³.

Раствор фосфорной кислоты отделяют от осадка на вакуум-фильтрах (ленточных, дисковых и др.). Осадок, в основном дигидрат или полугидрат сульфата кальция, содержит неразложившиеся компоненты исходного сырья и образует отвальный продукт, так называемый *фосфогипс* или *фосфополугидрат*, один из наиболее крупнотоннажных отходов основной химической промышленности. Ежегодный выход его в мире находится на уровне 130 млн т. Отношение масс сухого фосфогипса и природного фосфата (*гипсовое число*) равно 1,3-1,6.

Стандартная экстракционная фосфорная кислота непригодна для производства концентрированных фосфорных удобрений. Для этого необходима концентрация, равная 70-75%. Ее достигают упариванием в вакуум-выпарных аппаратах или (реже) в барботажных установках.

При дальнейшем упаривании можно получить суперфосфорную кислоту. Она менее агрессивна, имеет низкую температуру замерзания и поэтому более удобна для перевозки и хранения.

Экстракционную кислоту перевозят в железнодорожных цистернах, гуммированных или из износостойкой стали. Весьма вязкую суперфосфорную кислоту хранят и транспортируют в нагретом виде.

Термический метод основан на высокотемпературном восстановлении оксидов фосфора в электропечи с последующим окислением элементарного фосфора и гидратацией образовавшегося фосфорного ангидрида. Термическая фосфорная кислота отличается от экстракционной более высоким (73-90%) содержанием ортофосфорной кислоты. Она расходуется в основном для получения кормовых фосфатов и концентрированных удобрений (55-60% всего выпуска), а также в керамической, стекольной и других отраслях промышленности.

Производство фосфора включает: а) подготовку сырья, в том числе получение обожженных окатышей и агломерата из фосфоритовой мелочи — аналогично процессам окускования черной металлургии; б) возгонку фосфора в электропечах и его последующую конденсацию.

В качестве флюсующей добавки в печь вводят кварцит. Основность шихты составляет 1,1-1,3. Восстановителем служит кокс с размером кусков 3-25 мм в количестве 110-120% от стехиометрически необходимого для восстановления пентаоксида фосфора. Электровозгонку фосфора осуществляют при 1400-1500°C в печах с самоспекающимися электродами. Их производительность по фосфору достигает 70 тыс. т/год. Часть его переходит в *феррофосфор*. Этот сплав разливают в изложницы и используют как лигатуру при выплавке фосфористого чугуна. Негранулированный шлак перевозят в отвал, гранулированный применяют как строительный материал. Степень восстановления фосфора при его концентрации в отходящих газах 6-10% равна 96-97%, его переход в газы — 92%.

Очищенные отходящие газы охлаждают до 57-60°C в «горячем» конденсаторе, где 99% P выделяется в виде бесцветной или бледно-желтой жидкости (белого фосфора), имеющей температуры плавления и кипения соответственно 44 и 287°C. Для увеличения степени извлечение фосфора газы доохлаждают в «холодном» конденсаторе при 7-12°C. Конденсаторы представляют собой полые орошаемые скрубберы высотой 22-23 м и диаметром до 2,2 м.

Жидкий фосфор окисляют при 1000-1400°C и двукратном избытке воздуха до пентаоксида, распыляя форсункой, установленной в верхней части *башни сжигания* факелом вниз. Башня имеет коническую форму со средним диаметром 4,25 м и высотой 13,5 м, футерована диабазовой плиткой и кислотоупорным кирпичом. В нее подают охлажденную обо-

ротную фосфорную кислоту, что позволяет снизить температуру образующихся газов до 85-100°C и поглотить часть их. Одновременно синтезируемая кислота упаривается и при выходе из башни содержит уже до 95% ортофосфорной кислоты. Окончательное поглощение фосфорного ангидрида происходит в башне гидратации, орошаемой оборотной разбавленной кислотой (45-47% H_3PO_4). Башня имеет высоту 15 м, диаметр 3,2 м, три яруса форсунок для распыла кислоты и два яруса насадок из колец Рашига. Мощность единичной технологической линии составляет 60 тыс. т. 100%-й ортофосфорной кислоты в год.

Термическим методом можно получать также полифосфорную кислоту, используя в качестве абсорбента фосфорного ангидрида концентрированную фосфорную кислоту.

10.2. Минеральные удобрения

Удобрениями называют вещества, вносимые в почву для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а также их качества, устойчивости к болезням, изменениям климатических условий и другим неблагоприятным факторам окружающей среды.

Удобрения по химическому составу обычно делят на органические (навоз, торф, отходы, отбросы промышленных предприятий, зеленые — трава, ветки и т.п.) и минеральные, получаемые на заводах.

Потребление минеральных удобрений в постсоветской России резко сократилось (Хомяков...):

Год	1990	1996	1999	2003
Производство	16,0	9,1	8,6	14,0
Потребление	11,0	1,6	1,65	1,3

Потребление минеральных удобрений в различных странах составляет, кг/га посевов за год: Ирландия — 595, Нидерланды — 450, Япония — 301, Китай — 256, Франция — 215, Белоруссия — 129, США — 103, Россия — 16.

Минеральные удобрения по типам содержащихся в них для растений питательных веществ классифицируют на фосфорные, азотные и калийные. Удобрения, содержащие в своем составе один питательный элемент, называют простыми, при двух и более питательных компонентах — комплексными. Если последние получены в результате химических реакций, то их именуют сложными, а если механическим перемешиванием простых удобрений — то смешанными. Удобрения, содержащие в своем составе 30% и более питательных веществ (в пересчете на сумму $N + P_2O_5 + K_2O$) являются концентрированными.

10.2.1. Фосфорные

Эти удобрения составляют 20% их общего производства в стране.

Простые фосфорные удобрения, выпускаемые в России, в настоящее время представлены двойным суперфосфатом, получаемым химическим путем, а также производством фосфоритовой муки и термофосфатов.

Качество фосфорных удобрений оценивают в первую очередь по содержанию усвояемого пентаоксида фтора. К этой форме относятся его водо-, цитратно- и лимонно-растворимые соединения. Они растворяются соответственно в воде, аммиачном растворе лимоннокислого аммония (цитрата аммония) и в 2%-м растворе лимонной кислоты.

Водо- и цитратнорастворимые удобрения можно применять на любых почвах и под любые сельскохозяйственные культуры. Лимонно- и малорастворимые (частично растворимые в лимонной кислоте) формы эффективны только на кислых почвах.

Сырьем для производства фосфорных удобрений служат природные апатитовые и фосфоритовые руды. Мировые запасы их составляют соответственно свыше 5 и около 58 млрд т, которых достаточно на 300-400 лет при 2,5%-м годовом росте потребностей в них (Беглов...). В *апатитах* фосфор находится в виде минералов одноименной группы с общей формулой $3Ca_3(PO_4)_2 \times CaX_2$, где X может быть представлен фтором, гидроксильной группой или хлором. Наиболее распространен фторапатит, в химически чистом виде содержащий 42,2%, а в природном — в среднем 40,7% P_2O_5 . В *фосфоритовых* рудах фосфор представлен фторапатитом и апатитоподобными минералами переменного состава, образованными в результате изоморфного замещения части PO_4^{3-} карбонатными группами CO_3^{2-} . Примесными минералами в фосфорном сырье являются нефелин, каолин, кварц, кальцит, доломит, оксиды железа и др. Мировая добыча фосфатных руд (содержание P_2O_5 21-38%) достигает 140 млн т/год, из которых 90% расходуется на производство минеральных удобрений.

Месторождения фосфатов в России находятся на Кольском полуострове, в Московской, Кировской и Брянской областях. Ведущими являются хибинские апатито-нефелиновые руды, из которых производят более 80% всех фосфорных удобрений.

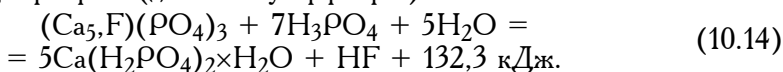
Современные методы переработки природных фосфатов в удобрения, в соответствии с основной номенклатурой выпускаемой продукции, разделяют на несколько групп:

механическое измельчение фосфоритов с получением фосфоритовой муки, непосредственно используемой в качестве удобрений. Последние относят к числу малорастворимых;

термическое производство путем спекания или сплавления при 1200-1800°С природных фосфатов с различными добавками: фосфорной кислотой, кремнеземом, известняком (обесфторенные фосфаты), силикатами магния (плавленные магниевые фосфаты), щелочными соединениями (термофосфаты). К термофосфатам условно относят и основные сталеплавильные шлаки с высоким содержанием фосфора, получаемые при переработке руд Керченского, Лисаковского, Ангарского и других месторождений. Они содержат 20% усвояемого Р₂О₅ и 40-50% СаО, что делает их особо эффективными на кислых почвах. В целом термические фосфаты относятся к числу цитратно- и лимоннорастворимых соединений. Обычно их получают в электрических печах мощностью 0,5-10 МВт (Япония, Ю. Корея, ЮАР, Бразилия), а также в шахтных (КНР, Индия, Вьетнам). Фосфоритовая мука и термические фосфаты, не являясь водорастворимыми, выпускаются только в виде порошков;

химические способы производства с обработкой фосфоритов минеральными кислотами. Таким образом получают двойной суперфосфат — основное фосфорное удобрение. Его технология состоит в следующем. Первичное фосфатное сырье дробят, грохотят, промывают водой для частичного удаления пустой породы и подвергают флотации. При флотационном обогащении хибинских апатито-нефелиновых руд выделяют апатитовый концентрат и нефелиновые хвосты. Последние используют как сырье для производства глинозема.

При воздействии на фосфаты, например фторапатит исходного сырья или концентрата, фосфорной кислотой образуется моногидрат монокальцийфосфата (двойной суперфосфат):



Производство суперфосфата осуществляют по поточной технологии с применением экстракционной фосфорной кислоты средней (37% Р₂О₅) и низкой концентраций (28-32%).

Процесс реализуют в две стадии. На первой в реактор емкостью 40 м³ на измельченное сырье подают фосфорную кислоту и ведут разложение не менее 60 мин при температуре 90-105°С, поддерживаемой подачей пара. Пульпа из первого реактора перетоком поступает в реактор второй ступени емкостью 100 м³, где прогрев пульпы повторяют. Оба аппарата имеют цилиндрическую форму, футерованы кислотоупорным кирпичом и снабжены трехлопастными мешалками с линейной скоростью вращения 5-7 м/с.

Из реактора второй ступени пульпа с влажностью 35% поступает в аппарат БГС (барабанный гранулятор — сушилку), в котором совмещаются процессы грануляции и сушки. Это значительно упрощает тех-

нологию и повышает производительность процесса. Сушку ведут топочными газами с температурой на входе в аппарат 600-700°C и на выходе 110-120°C. Гранулированная масса с влажностью не более 4% подвергается двухстадийному грохочению с выделением товарной фракции крупностью 1-4 мм и прочностью 0,6-2,5 МПа. Мелкие и крупные (после дробления) фракции гранул возвращают в БГС в качестве циркулирующей нагрузки (ретура), количество которой достигает 300%. Диаметр и длина БГС соответственно равны 3,5-4,5 и 16-18 м, производительность ее по двойному суперфосфату составляет 40 т/ч.

Товарную фракцию продукта нейтрализуют аммиаком в барабане. Аммиак взаимодействует со свободной фосфорной кислотой, образуя моноаммонийфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — компонент азотных удобрений. Взаимодействуя с собственно суперфосфатом, аммиак частично переводит его в дикальцийфосфат CaHPO_4 , имеющий цитратно растворимую форму, но общее количество усвояемого P_2O_5 в продукте не уменьшается.

Нейтрализованное удобрение охлаждается воздухом до 35-45°C в аппарате кипящего слоя и направляется на склад.

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, содержащее 42-50% усвояемого P_2O_5 , в том числе 37-42% водорастворимого. В гранулированном виде он хорошо рассеивается и дает повышенный агрохимический эффект, поскольку в этом случае на кислых почвах замедляется переход водорастворимых фосфатов в труднорастворимые фосфаты железа и алюминия.

Помимо фосфорных удобрений, выпускаются также *кормовые фосфаты (преципитаты)*, применяемые как добавки в корм животных при недостатке в их рационе фосфора и кальция. Они отличаются от удобрений практически полным отсутствием вредных примесей железа, мышьяка и тяжелых цветных металлов. Преципитаты получают из термической или упаренной экстракционной фосфорных кислот, воздействуя на них суспензией известняка (мела) или известковым молоком с осаждением основного компонента — двухводного дикальцийфосфата $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (брушита). Технический продукт имеет 46% усвояемого пентаоксида фосфора. Его количество оценивается по содержанию P_2O_5 , растворимого в 0,4%-м растворе соляной кислоты, соответствующем ее предельной условной концентрации в желудочном соке. Технологические операции и режимы производства преципитата аналогичны используемым при получении двойного суперфосфата, однако температуры его осаждения (50-80°C) являются более низкими. Объемы выпуска преципитата сопоставимы с тоннажем двойного суперфосфата. Преципитат эффективен и как удобрение, но используется в этом качестве ограничено из-за высокой стоимости.

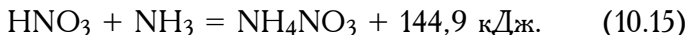
10.2.2. Азотные

Эта группа наиболее распространена, составляя почти половину минеральных удобрений, производимых в стране. В них азот находится в аммиачной (NH_4^+) или нитратной (NO_3^-) формах, иногда — в обеих (нитрат аммония H_4NO_3). В нашей стране распространены нитрат аммония (аммиачная селитра), содержащий до 35% азота, и карбамид (мочевина) — наиболее концентрированное по азоту (до 46,6%) удобрение. Используют также сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20-21% азота) и в незначительных количествах — кальциевую и натриевую селитры. Эти удобрения выпускают обычно в гранулированном виде, но в связи со значительным ростом производства аммиака увеличивается объем выпуска жидких азотных удобрений.

Аммиачная селитра — вещество белого цвета с желтоватым оттенком, гигроскопичное и хорошо растворимое в воде. Оно легко усваивается растениями, относится к числу физиологически кислых удобрений и применяется перед посевом и для всех видов подкормок. Для уменьшения слеживаемости гранулы аммиачной селитры обрабатывают поверхностноактивными веществами, защищающими продукт от контакта с влагой воздуха. Родиной этого удобрения, нашедшего распространение в ряде стран, является СССР.

Изготавливают аммиачную селитру, как правило, на заводах, получающих аммиак и азотную кислоту. Производство селитры включает стадии: нейтрализацию разбавленной (47-60%) азотной кислоты газообразным аммиаком; упарку раствора нитрата аммония до плава, содержащего до 99,8% этого вещества; гранулирование.

Реакция *нейтрализации* является практически необратимой и протекает между нагретой до 70-80°C кислотой и аммиаком с температурой 120-130°C.



Выделяющееся тепло используют на испарение воды и концентрирование раствора. Реакцию обычно ведут при атмосферном давлении, однако в некоторых странах имеются установки, работающие под давлением 0,34 МПа. Реализуют процесс в вертикальных цилиндрических аппаратах диаметром 3,8 и высотой 10,1 м.

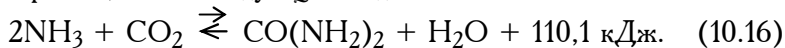
Упаривание нейтрализованного раствора производят паром под давлением 1,4 МПа и воздухом, нагретым примерно до 180°C. Вертикальные цилиндрические теплообменные аппараты имеют диаметр до 3,8 и высоту до 16 м.

Упаренный раствор перекачивают на верх *грануляционной башни* длиной 11, шириной 8, высотой до 70-100 м и в каплевидном состоянии вращающимся разбрызгивателем подают в нее. При падении капли охлаждаются потоком поступающего снизу воздуха и превращаются в гранулы диаметром 2,5 мм. С температурой 90-110°С на выходе из башни они поступают в трехсекционный аппарат кипящего слоя, где при обдуве воздухом снижают ее до 40-50°С. Каждая секция снабжена индивидуальным подводом воздуха и точкой для выгрузки селитры, поэтому последняя, в зависимости от технологической необходимости, может охлаждаться в одной, двух и трех секциях.

Производительность современной линии по выпуску аммиачной селитры достигает 450 тыс.т/год.

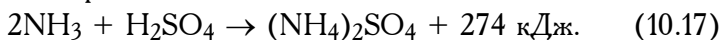
Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 132,7°С, плотностью 1335 кг/м³, хорошо растворимое в воде (52% при 20°С). Будучи концентрированным азотным удобрением, он считается одним из лучших в этой группе. Карбамид применяют не только для внесения в почву, но и для внекорневой подкормки растений в виде 1%-го раствора, наносимого на листья. Его используют также в качестве кормовой добавки крупному рогатому скоту.

Сырьем для производства карбамида служат аммиак и углекислый газ. Суммарная реакция синтеза карбамида, впервые реализованного А.И.Базаровым, имеет следующий вид:



Реакцию проводят в колоннах синтеза при давлении 18-20 МПа и температуре 180-200°С в течение 30-40 мин. Существуют также системы, работающие при более высоких и низких давлениях. Выход продукта составляет 60-70%. Его плав, содержащий 29-31% карбамида, упаривают в двухстадийных аппаратах под давлением до 30-40 кПа и температуре 130°С. После упаривания 99,7-99,8%-й жидкий карбамид поступает в грануляционную башню, где, подобно аммиачной селитре, распыляется, гранулируется и охлаждается (до 60-70°С). Полученный продукт рассеивают, дополнительно охлаждают, упаковывают и в виде гранул диаметром 1-4 мм отправляют на склад. Мощность агрегатной линии для производства карбамида достигает 500 тыс. т/год.

Сульфат аммония — низкоконцентрированное азотное удобрение, в промышленных условиях образуется при нейтрализации 78%-й серной кислоты газообразным аммиаком:



В нашей стране сульфат аммония выпускают как побочный продукт при очистке коксового газа от аммиака серной кислотой. Его получают также при переработке растворов от производства капролактама (ис-

ходного продукта для выработки капрона), содержащих 40-42% сульфата аммония, воды и следы органических примесей. Количество сульфата аммония, находящегося в растворах, составляет 2,8-4,5 т/т капролактама. Расходование синтетического аммиака на производство этого удобрения нецелесообразно, поскольку аммиак более рационально использовать для изготовления аммиачной селитры и карбамида.

Все большее распространение получают *жидкие азотные удобрения*. Они дают такой же прирост урожая, как и твердый продукт, но их производство проще и себестоимость в пересчете на 1 т азота ниже. Однако цех жидких удобрений должен иметь хранилище большой емкости, так как потребление этих веществ имеет сезонный характер. Кроме того, во избежание потерь аммиака жидкие удобрения необходимо вносить в почву на глубину 10-15 см.

Используют три основных типа жидких азотных удобрений: аммиак, аммиачную воду и аммиакаты — растворы азотсодержащих веществ в аммиаке или аммиачной воде.

Жидкий аммиак — наиболее концентрированное азотное удобрение (82% азота). Его хранят и транспортируют в стальных цистернах или баллонах под давлением 2 МПа.

Аммиачная вода — водный 25%-й раствор аммиака с желтоватым оттенком, замерзающий при -50°C . Ее хранят и транспортируют в обычных цистернах и стальных емкостях.

Аммиакаты получают при насыщении аммиаком водных растворов солей аммиачной или кальциевой селитры, мочевины или их смесей, а также при растворении этих веществ в аммиачной воде. Аммиакаты имеют сильный запах аммиака, хранятся и перевозятся в цистернах или баллонах под небольшим давлением.

10.2.3. Калийные

Их выпуск в стране составляет 32% общего производства минеральных удобрений.

Калийные удобрения готовят из природных минералов, содержащих соли калия. Мировая добыча калийных солей достигает 320 млн т/год. Наибольшее значение имеет *сильвинит* $\text{KCl} \times \text{NaCl}$. Самое крупное месторождение сильвинита в мире (Верхнекамское) расположено на Среднем Урале.

Основным калийным удобрением в России является *хлорид калия*, составляющий около 95% их выпуска. Он имеет плотность 2000 кг/м^3 , при температуре 25°C образует 26,5%-й водный насы-

щенный раствор. Водорастворимый хлористый калий применяют в качестве удобрения на всех почвах и почти под все культуры.

Ведущим способом получения хлористого калия из сильвинита служит *флотация*, на долю которой приходится более 80% его выпуска. Разработан также способ обогащения сильвинитовых руд *сухой электрической сепарацией* в аппаратах с единичной мощностью 150-200 т/ч по руде.

Устаревающей технологией производства хлорида калия из сильвинита является *галургическая*, основанная на различной растворимости в воде этой соли и хлорида натрия в зависимости от температуры. Принципиальная схема включает выщелачивание сильвинита при 90-100°C с преимущественным переходом хлористого кальция в раствор, охлаждением последнего до 25°C, с выпадением из него в осадок чистой калийной соли, нагрев оставшегося раствора до 90-100°C и возвращение его на стадию выщелачивания. Хлористый калий можно выщелачивать также из карналлита $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$, однако отмеченная выше технология переработки сильвинита в этом случае заметно усложняется.

Для сельского хозяйства хлорид калия выпускают в гранулах, полученных прессованием мелкодисперсного осадка с последующим его дроблением и классификацией по крупности, либо в виде естественных кристаллов, образующихся при крупнозернистом методе флотации.

В некоторых случаях в качестве некондиционного калийного удобрения находит применение *молотый сильвинит*.

Использование хлорида калия под ряд сельскохозяйственных культур снижает качество продуктов и урожайность (картофеля, табака, винограда, цитрусовых) вследствие вредного влияния хлор-иона. В этих случаях необходимо вносить бесхлорные калийные удобрения, в основном *сульфат калия*. Технологии производства последнего включают методы растворения и флотации.

Сульфатные удобрения получают также из рассолов соляных озер и *конверсионным* методом, т.е. по обменной реакции между хлоридом калия и сульфатсодержащей солью, например магниевой.

В малых количествах как бесхлорное калийное удобрение используют *поташ* K_2CO_3 , поскольку он дорог и обладает значительной гигроскопичностью.

10.2.4. Комплексные и микроудобрения

Комплексные удобрения (сложные и смешанные) имеют ряд преимуществ перед простыми. На их внесение в почву затрачивается меньше времени и труда, чем при раздельном применении простых удобре-

ний. Они позволяют распределять полезные элементы в почве более равномерно, содержат 30-70% питательных веществ, т.е. относятся к концентрированным. Более 80% удобрений, выпускаемых в СНГ, являются комплексными и концентрированными и часто содержат также добавки микроэлементов, стимуляторов роста и плодоношения растений.

Промышленность выпускает большое число марок комплексных удобрений, отличающихся содержанием и соотношением питательных элементов. В сельском хозяйстве широкое распространение получили около 12 марок уравновешенных (сбалансированных по основным питательным веществам) комплексных удобрений. Из них наибольшее значение имеют с массовым соотношением питательных компонентов (азота, фосфора, калия), равным соответственно 1:1:1; 1:1:0,5; 1:1,5:1; 1:4:0 и 0:1:1.

Ведущее место в ассортименте комплексных удобрений занимает *аммофос* (более 40%), получаемый на основе фосфорной кислоты. Это двойное гранулированное азотно-фосфорное удобрение, содержащее 42-52% усвояемого пентаоксида фосфора и 10-12% азота в виде $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Аммофос может включать хлористый кальций, образуя *аммофоску*. Достаточно распространены и сложные удобрения на основе фосфорной и азотной кислот (*нитроаммофос* $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ и *нитроаммофоска* — то же плюс хлористый калий), составляющие около 30% выпуска комплексных удобрений, а также *нитрофос* и *нитрофоска*, получаемые на основе фосфатов и азотной кислоты (20% производства).

Помимо питательных, растениям для нормального развития необходим ряд веществ в элементарной форме, причем в микроскопических количествах. При недостатке микроэлементов в почве их в нее вводят либо в виде простых микроудобрений, либо в составе макроудобрений. Если растения одновременно нуждаются и в тех и в других, более эффективно вносить макроудобрения, включая в них микроэлементы. С добавками микроэлементов (бора, молибдена, меди, марганца, цинка) выпускают двойной суперфосфат, аммофос, нитроаммофоску, хлорид калия и другие микроудобрения.

В качестве простых микроудобрений используют либо различные продукты, получаемые специально на химических предприятиях, либо технические соли и некоторые отходы производства, например пиритные огарки (содержат медь, цинк, кобальт, молибден и другие микроэлементы) и металлургические шлаки.

10.3. Получение газов

В первой главе рассмотрена важная роль воздуха как постоянного компонента вещественной части природных ресурсов, участвующего практически во всех технологических процессах, обычно в качестве окислителя и теплоносителя. Однако в ряде случаев широкий спрос в народном хозяйстве имеют отдельные компоненты воздуха или синтезированные газообразные продукты. Так, азот очень широко используют для производства аммиака. Он, в свою очередь, является основным сырьем при получении азотных удобрений, взрывчатых веществ, хладагентов и т.д. Он же нашел значительное применение в ряде технологических процессов для создания защитных сред (сухое тушение кокса, контролируемая атмосфера и продувка стали в металлургии, хранение сельскохозяйственной продукции). Другие инертные газы (аргон, гелий, неон, криптон, ксенон) применяют для создания защитных средств, в светотехнике. Кислород используют для обогащения дутья металлургических и топливосжигающих устройств с целью интенсификации процесса горения, при очистке сточных вод. Водород необходим для синтеза аммиака, весьма перспективен в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Наибольшее распространение нашли кислород, азот, водород и аммиак.

10.3.1. Разделение воздуха на азот и кислород

Разделение основано на различии температур кипения сжиженного азота (-196°C) и кислорода (-183°C). Если сжигать воздух, а затем дать ему испариться, то в газообразную фазу будет преимущественно переходить более низкокипящий компонент (азот), и пары обогатятся им, а жидкость — кислородом.

Разделение воздуха на азот и кислород состоит из трех основных стадий: очистка и осушка, сжижение, ректификация воздуха.

При *очистке* и *осушке* воздух освобождают от пыли, водяных паров и диоксида углерода, чтобы исключить при сжижении образование льда.

Наиболее распространенная технология *сжижения воздуха* основана на способе академика П.Л.Капицы, предусматривающем охлаждение газа при его адиабатном расширении с выполнением работы. В адиабатном, т.е. не имеющем теплообмена с окружающей средой, процессе работа расширения газа, в соответствии с первым законом термодинамики, сопровождается уменьшением внутренней энергии системы и связанной с нею температуры.

Струю сжатого воздуха подают на лопасти колеса турбины (*детандера*). Приведа его во вращение, охлажденный воздух далее направляется в противоточный теплообменник, где охлаждает воздух, поступающий к детандеру. Неоднократно (до шести раз) повторенный цикл компримирования, детантирования воздуха и его охлаждения в теплообменнике приводит к достижению температуры ниже критической и сжижению.

Сжатие воздуха осуществляется в турбокомпрессоре производительностью до 25 тыс.м³/ч с давлением нагнетания более 0,7 МПа. Производительность турбодетандера составляет 17 тыс.м³/ч.

Ректификация воздуха с испарением азота из кипящего воздуха приводит к получению смеси, содержащей 93% азота и 7% кислорода. Практически полное разделение воздуха на эти компоненты реализуется двукратной ректификацией в двухколонном аппарате диаметром до 3,2 и высотой до 10 м, выполненном из нержавеющей стали. Установка производит 15 тыс.м³/ч азота чистотой 99,998% и 8 тыс.м³/ч кислорода 95%-й концентрации.

Мощность наиболее крупной криогенной установки в мире для разделения воздуха достигает, по зарубежным источникам, до 2500 т/сут. кислорода. Она предназначена для удовлетворения нужд металлургического завода в Индии по кислороду, азоту и аргону.

На воздухоразделительных установках можно также получать инертные газы в соответствии с их температурами кипения, при наличии дополнительных колонн для ректификации требуемого газа.

Для удовлетворения нужд потребителей газообразных кислорода и азота воздухоразделительные установки строят возможно ближе к ним и транспортируют эти газы по трубопроводам. Для нужд мелких потребителей в состав установки включают газонаполнительную станцию, на которой используют кислородные или азотные баллоны — вертикальные цилиндрические сосуды емкостью 40 м³ под давлением до 20 МПа.

Длительное хранение кислорода и азота и их перевозки на значительные расстояния осуществляют в жидком виде, используя тщательно теплоизолированные стационарные или передвижные авто- и железнодорожные танки объемом до 30 м³.

Масштабы разделения воздуха на азот и кислород весьма значительны, особенно для нужд металлургии, так как при мировом производстве стали кислородно-конвертерным способом порядка 650 млн т/год только на образование монооксида углерода при продувке со снижением концентрации углерода в металле от 3,5 до 0,5% требуется около 26 млн т кислорода. Для его получения необходимо подвергнуть разделению не менее 130 млн т воздуха или около 100 км³. Однако практика показывает, что при конвертерном произ-

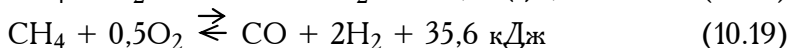
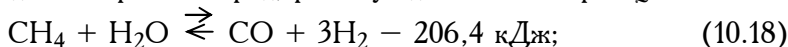
водстве расход O_2 составляет не менее 20% массы стали, т.е. может быть оценен более чем в 100 млн т/год.

10.3.2. Получение водорода и синтез аммиака

Производство аммиака является одним из наиболее крупнотоннажных химических производств. Выпуск его в России в 1993 г. — 8,9 млн т. Основную долю аммиака получают прямым синтезом из азота и водорода. Поскольку ресурсы атмосферного азота огромны, а ведущий процесс его извлечения из воздуха достаточно четко определился, то производство аммиака в основном определяется технологией водорода, мировое производство которого в начале 21 в. составляло около 100 млн т/год.

В настоящее время к *промышленным способам производства водорода* относятся: разделение коксового газа путем сжижения всех его компонентов, кроме водорода; газификация твердого (уголь) или жидкого топлива; электролитические методы. В последних предусматривается получение водорода как побочного продукта при выпуске каустической соды или при электролизе воды. Однако ведущим стал способ конверсии углеводородных газов, прежде всего природного. На долю этого метода, наиболее экономичного, приходится около 95% производства водорода и аммиака. Поскольку основным компонентом природного газа является метан (до 98%), укажем на основные конверсионные процессы в нем.

Для получения из метана водорода в качестве окислителя используют водяной пар и кислород, реализуя две основные реакции:



Протекают также взаимодействие монооксида углерода и воды с образованием диоксида углерода и водорода и реакция метана и диоксида углерода с выделением монооксида углерода и водорода.

В промышленности используют схемы конверсии природного газа при обычном и повышенном давлениях. Последние более эффективны и являются составной частью энерготехнологической схемы производства аммиака. К ним, в частности, относятся: одноступенчатая каталитическая паро-кислородная конверсия метана при 800-900°C; некаталитическая высокотемпературная кислородная конверсия при 1300-1400°C. Однако в настоящее время очень широкое распространение получил способ двухступенчатой паровой и паро-воздушной каталитической конверсии под давлением, на которой основаны практически все вновь вводимые в эксплуатацию агрегаты синтеза аммиака. Для реализации этого процесса созданы крупнотоннажные агрегаты так называемой энерготехнологиче-

ской схемы производства аммиака с мощностью по последнему 1360 т/сут. В данной схеме конверсия является первой стадией.

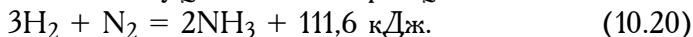
В соответствии с энерготехнологическим методом природный газ сжимают под давлением 4,6 МПа, добавляют 10% азотно-водородной смеси, нагревают до 400°C и очищают от сернистых соединений на кобальто-молибденовом катализаторе. К очищенному газу добавляют водяной пар до соотношения 3,7 : 1, полученную паро-газовую смесь подогревают до 525°C и направляют на конверсию в присутствии никелевого катализатора на носителе (глиноземе). За счет дополнительного подвода тепла температуру смеси повышают до 825°C на выходе из печи, а содержание метана в результате реакции (10.18) снижают до 9-10%.

После первой (паровой) конверсии процесс завершается на второй (паро-воздушной) ее стадии. Здесь к паро-газовой смеси добавляют паро-воздушную в соотношении, необходимом для обеспечения практически полной конверсии метана и получения стехиометрической азотно-водородной смеси. На второй стадии вначале идут экзотермические процессы окисления части водорода, метана, оксида углерода кислородом воздуха и температура резко повышается. Затем на катализаторе протекает эндотермический процесс конверсии метана водяным паром. Температура конверсированного газа на выходе из второй стадии равна 980-1000°C, его состав (объемный, %): 61,7 H₂; 0,5 CO; 17,4 CO₂; 20,1 N₂ + Ar; 0,3 CH₄.

Конверсию на первой стадии осуществляют в прямоугольной двухкамерной печи с металлическим каркасом, футерованной огнеупорами. Ее длина, ширина и высота составляют соответственно 26,21 и 18 м. На второй стадии установлен конвертор метана — вертикальный аппарат диаметром 3,7 и высотой до 17 м.

Конвертированный газ, помимо азота и водорода, необходимых для синтеза аммиака, содержит другие компоненты. Кислотосодержащие примеси (моно- и диоксид углерода, водяные пары) отравляют катализаторы синтеза аммиака. Метан и аргон, будучи инертными в химическом отношении, накапливаются в агрегатах синтеза аммиака и снижают их производительность. Поэтому конвертированный газ подвергают тщательной последовательной очистке от углекислого газа (растворами этаноламина, а затем горячего поташа, метанированием), оксида углерода (метанированием), метана и аргона (жидким азотом). На современных установках мощностью 1360 т/сут. аммиака тонкую очистку азотно-водородной смеси от моно- и диоксида углерода ведут метанированием — каталитическим гидрированием этих соединений до метана при 250-350°C на никель-алюминиевых катализаторах. В данном процессе указанные оксиды углерода взаимодействуют с водородом, образуя метан и воду по реакциям, аналогичным (10.18) и протекающим влево.

Образование аммиака осуществляется по реакции:



Она реализуется в колоннах синтеза аммиака при давлении 32 МПа, температуре 450-520°C на железных катализаторах, промотированных добавками оксидов алюминия, калия, кальция, иногда кремния. Срок службы катализатора составляет 4 года. Вне рамок энерготехнологической схемы синтез аммиака можно вести как при более высоких (45-100 МПа), так и при низких (10-20 МПа) давлениях.

При прохождении через катализатор в аммиак превращается лишь часть азотно-водородной смеси. Для его выделения смесь охлаждают до температуры сжижения аммиака, которая при давлении 30 МПа составляет -5-0°C. Жидкий аммиак, сконденсированный при охлаждении, отделяют от газовой смеси, последнюю подогревают до 185-190°C и вновь возвращают в колонну синтеза.

В энерготехнологической схеме тепло химических реакций стадий конверсии метана, монооксида углерода, метанирования и синтеза аммиака направляют на нагрев воды и получение подогретого пара давлением 10,6 МПа. Последний используют в компрессорном и насосном хозяйствах производства аммиака, а также для других технологических целей. Полученный продукт в жидком виде под давлением до 1,8 МПа и температуре окружающей среды хранят в емкостях, вмещающих его до тысячи тонн, или в изотермических хранилищах при давлении, близком к атмосферному, и температуре -33°C (емкость до 30 тыс.т).

Перевозят аммиак в железнодорожных цистернах емкостью до 90 т или автотранспортом в цистернах до 3 т. Большое значение приобретает также трубопроводный транспорт жидкого аммиака (при температуре более 0°C и давлении нагнетания 8,15 МПа). В частности, трубопровод Тольянти-Одесса протяженностью 2195 км рассчитан на годовую подачу 2,7 млн т жидкого аммиака.

10.4. Защита окружающей среды

Предприятия основной химии имеются повсеместно, загрязняя воздушный и водный бассейны, почву. Вместе с тем степень загрязнения этих сред в промышленном масштабе различна, составляя, в частности, 2,6% для атмосферы и 16,9% для водной среды. Отходы занимают многие тысячи га земли под складирование.

Основное загрязнение воздушного бассейна обусловлено аэрозолями, туманами и газами, образующимися в производстве кислот. Однако абсолютные объемы их относительно невелики в сравнении с другими отраслями народного хозяйства, такими, как металлургия, энергетика, транспорт.

По данным ученых США, наибольшее количество аэрозоля инициируется при переработке фосфористой руды (82 тыс.т/год). Во всех других химических технологиях масса выделяющейся пыли не превышает 30 тыс.т/год.

Аэрозоль фосфорного производства образуется в основном при агломерации фосфоритовых руд и представляет весьма дисперсные частицы возгонов фосфора в виде P_2O_5 , 90% которых имеют диаметр менее 1 мкм. Для их улавливания используют мокрые электрофильтры с 84%-й степенью очистки.

Выбросы кислотных туманов улавливаются в туманопоглотителях с грубыми и тонкими волокнами. Фильтры из стекловолокна снижают выбросы на 92% при грубых волокнах и на 99,9% — при тонких. В последнем случае концентрацию кислотного тумана можно довести до уровня 1,5 мг/1000 м³. При использовании грубых волокон такая степень улавливания достигается двухступенчатой очисткой в туманоуловителях в сочетании с предварительной скрубберной очисткой.

Основными газовыми выбросами являются оксиды серы, азота, хлор, фосфор и фтор. Значительные выбросы *сернистого ангидрида* (50 тыс. т/год) имеют место при выпуске серной кислоты и в других химических процессах не превышают 10 тыс.т/год. Главный метод улавливания *диоксида серы* на сернокислотных заводах — каталитическое его окисление до серного ангидрида (на 99,8%) с абсорбцией последнего. Новые установки позволяют достичь уровня окисления серы примерно до 200-250 млн⁻¹. Для более глубокой очистки дополнительно применяют мокрые скрубберы с аммиачной водой. Отработанную скрубберную жидкость можно использовать в производстве удобрений. Основным источником *оксида азота* (44 тыс.т/год) служит синтез аммиака, а затем азотной кислоты (27 тыс.т/год). Другие источники не дают более 12 тыс. т/год выбросов оксида азота. Промышленно освоен способ нейтрализации NO_x их каталитическим восстановлением водородом или сжиженным природным газом. Способ позволяет достичь уровней оксидов азота в 200-400 млн⁻¹. *Хлор* может быть эффективно уловлен в поглотительной башне с насадкой, орошаемой водой или тетрахлоридом углерода, если концентрация хлора превышает 1,0%. При его концентрации менее 0,5% используют щелочные скрубберы с известью или гидроксидом натрия. В последнем случае концентрация хлора может быть снижена до менее чем 0,2 млн⁻¹.

Основное количество выбросов *фосфора* и *фтора* связано с производством фосфорной кислоты, прежде всего с агломерацией фосфорных руд. Для улавливания возгонов фосфора и газообразного фтора в этом переделе используют циклоны и мокрые скрубберы, позволяющие снизить выбросы фтора до 4,5 мг и фосфора до 7 мг на 1 тыс. м³ газов.

При переводе хлористого калия в бесхлорные калийные удобрения и гидротермической переработке сульфидно-хлоридных руд образуются также газы, содержащие хлористый водород. Последний поглощают водой, получая техническую соляную кислоту с ее концентрацией до 27,5%.

Потребности химического комплекса в воде более чем на 90% удовлетворяются оборотными системами. Вместе с тем, поскольку водопотребление химических процессов велико, это приводит к образованию значительных объемов СВ. С ними в водоемы поступают взвешенные вещества, азот общий и аммонийный, нитраты, нитриты, хлориды, сульфаты, фосфор общий, сероводород и др.

Стоки, содержащие большое количество солей и кислот, поступают в накопители. Последние занимают площади в десятки квадратных километров, загрязняя подземные воды. Это делает невозможным их использование для питьевого водоснабжения. Поэтому в накопители не следует отправлять загрязненные стоки, которые после обработки на очистных сооружениях можно было бы сбрасывать в водоемы, или основно чистые и слишком концентрированные, например соляную и серную кислоты. Последние представляют особенно сложную проблему, так как, в зависимости от технологии производства, содержат от 8-10 до 80-85% серной кислоты и от 2-3 до 15% углеводов. Регенерация отработанной серной кислоты технологически сложна и обходится втрое дороже, чем получение чистой серной кислоты. Поэтому сернокислотные отходы зачастую сливаются в овраги, горные выработки и т.п., а при малых концентрациях кислоты — в реки (Арустамов).

Наряду с отмеченными значительны также объемы дистиллерной жидкости, отхода содового производства, мировые объемы которой ежегодно превышают 300 млн м³, образуя «белые моря» (кн. 3, разд. 8.3.3).

В некоторых случаях допускается подземное захоронение стоков химических предприятий (кн. 2, разд. 7.3.2).

На предприятиях химической промышленности страны скопилось несколько сотен миллионов тонн твердых отходов галитовых (300 млн), фосфогипсовых (140), содовых (40) и др. Уровень их использования не превышает 15%, основная масса поступает в шламохранилища (кн. 2, разд. 7.3.1).

Воздействие загрязнителей, поступающих с предприятий основной химии, как и в других областях, усиливается несовершенством и незавершенностью производственных процессов, сверхнормативной эксплуатацией основных производственных фондов.

Химическая технология органических веществ

К органическим относятся вещества, в состав которых входит углерод. Исключения составляют его простейшие соединения, например оксиды углерода, угольная кислота, ее соли и некоторые другие вещества, которые по свойствам близки к неорганическим соединениям. Наряду с углеродом в состав органических веществ чаще всего входят водород, кислород и азот, значительно реже — сера и фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Производится до 600 тыс. органических соединений, и число их продолжает быстро расти за счет синтеза веществ, в природе не встречающихся, но играющих существенную роль в жизни человеческого общества (пластмасс, каучуков, синтетических волокон, красителей, взрывчатых веществ, пестицидов, лекарственных препаратов и т.д.).

Наиболее важным источником органических соединений является нефть, состоящая в основном из смеси углеводородов различного строения. Большие запасы последних содержатся также в природном газе, каменном угле, торфе, горючих сланцах. Богаты органическими веществами растительный и животный миры нашей планеты.

В данной главе рассмотрены наиболее крупнотоннажные и экологически напряженные технологии переработки жидкого, твердого и газообразного органических веществ природного происхождения соответственно в кокс, нефтепродукты и др., охарактеризовано производство важнейших и широко распространенных высокомолекулярных соединений (целлюлозы, пластмасс, резины). Одна из технологий переработки угля (подземная газификация) была уже рассмотрена в гл. 4.

11.1. Коксохимическое производство

11.1.1. Технология

Основным сырьем для этого предела является каменный уголь. Главная цель его переработки — получение кокса, мировое производство которого составляет около 350 млн т/год.

Кокс служит основным видом топлива в ряде металлургических процессов. Его широко применяют в доменном производстве, в вагранках литейных цехов, в шахтных печах цветной металлургии. Коксовая мелочь — основной вид топлива при агломерации железных руд.

Однако значение процессов коксования этим не ограничивается. Получаемые попутно с коксом нецелевые продукты (газ, смолы, бензол и т.д.) 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.

Коксованию подвергают специальные сорта неокисленных каменных углей, способных в процессе сухой перегонки превращаться в твердую спекшуюся массу с высокими техническими и другими специфическими свойствами (реакционной способностью, горючестью, температурой воспламенения).

Технологический процесс коксохимического завода включает подготовку шихты, сухую перегонку (без доступа воздуха) и спекание угля при температурах 1100-1200°C (коксование), улавливание выделяющихся химических продуктов и обработку спека.

Подготовка шихты состоит из приема и складирования углей, их усреднения, дозирования компонентов шихты, ее обогащения и последующего обезвоживания. Крупнокусковой уголь перед обогащением предварительно измельчают до крупности 0-80 мм. Уголь обогащают на поршневой отсадочной машине, в тяжелых суспензиях или флотацией. Обогащение при выходе концентрата 66-73% снижает зольность угля в 2-3 раза, позволяет частично удалить из него пиритную и сульфатную серу. Промпродукт используют для энергетических нужд, хвосты поступают в отвал. Обезвоживание снижает влажность концентрата до 7-8%, после чего его дробят до фракции 3-0 мм в молотковых дробилках или дезинтеграторах.

Спекание шихты — основной этап производства кокса, осуществляемый в коксовых печах.

Коксовые печи представляют собой камеру в форме вытянутого параллелепипеда с габаритами по высоте, длине, ширине до 8,5 × 21 × 0,65 м, полезным объемом свыше 90 м³ и вмещают более 22 т сухой шихты, из которой получают около 17 т кокса. Группа из 45-70 камер составляет одну коксовую батарею. Между камерами расположены обогревательные простенки в виде вертикальных котлов (вертикалов), в которых движутся продукты горения доменного газа. Вертикалы в верхней части соединены перекидными каналами. Воздух для сжигания газа предварительно подогревают до 900-1100°C в кирпичных регенераторах, расположенных в нижней части коксовой батареи. На каждую камеру приходится два регенератора, один из которых нагревается продуктами горения, прошедшими по вертикалу, а затем выбрасываемыми с температурой 300-400°C. В другом регенераторе, разогретом ранее, происходит подогрев доменного газа, сгорающего в нижней части

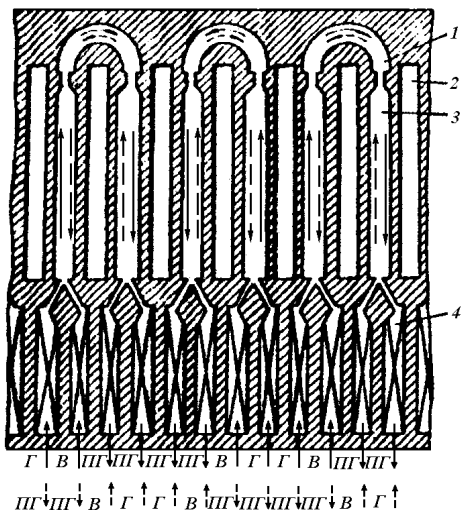


Рис. 11.1. Разрез коксовой батареи с перекидными каналами и схема потоков газа

1 — перекидной канал; 2 — камера коксования; 3 — обогревательный простенок (вертикал); 4 — регенератор; Г — газ; В — воздух; ПГ — продукты горения

вертикала (рис. 11.1). Через некоторое время (примерно 20 мин) направление движения газов изменяют — в нагретый регенератор подают газ и воздух, а в охлажденный — продукты горения. На рис. 11.1 первый период показан сплошным, а второй — пунктирными линиями.

В тех случаях, когда коксовый газ, более калорийный, чем доменный, не используется для нагревания мартеновских печей и агрегатов термообработки металла, его применяют для отопления коксовых батарей. Газ в этом случае не подогревают, и оба регенератора используют только для повышения температуры подаваемого воздуха.

В камерах коксования, работающих периодически, по мере роста температуры из шихты вначале удаляют

пары воды и летучие вещества. При 350°C и продолжающемся выделении летучих начинается разложение угля с выделением смол. При $350-500^{\circ}\text{C}$ шихта переходит в пластическое состояние. Механизм перехода состоит в том, что образующийся при разложении каменного угля битум расплавляется и начинает растворять остаточный уголь, формируя вязкую пластичную массу. При дальнейшем нагревании эта масса разлагается с выделением летучих веществ, частицы угля всплывают, плавкая масса затекает во все пустоты, давая однородный расплав, который постепенно отвердевает, превращаясь в пек (полукокс). Наконец, при повышении температуры до $1000-1100^{\circ}\text{C}$ получают кокс (спекшуюся массу). Спекание коксующегося угля сопровождается усадкой и появлением пор. Выделяющиеся смола и летучие вещества из верхней части камеры отсасываются для химической переработки.

Поскольку коксовая камера прогревается от стенок к ее центру, то и описанные стадии коксования идут в этом же направлении. Процесс считают законченным, когда и в центре камеры вся шихта превращается в кокс. Продолжительность коксования в зависимости от ширины камеры и системы обогрева составляет 15,0-17,5 ч. Современные батареи производят до 3,0 тыс. т кокса в сутки. Загрузка коксовой камеры производится через люки, расположенные в своде печи. Для выдачи готового кокса открывают две противоположные дверцы, закрывающие оба конца сквозной коксовой камеры, и раскаленный кокс при помощи коксовыталкивателя выдавливается из нее. Загрузка шихты и выгрузка кокса происходит во всех камерах батареи последовательно, так что эти операции во времени распределяются равномерно.

Вытолкнутый из камеры кокс попадает в стальной вагон, которым передается в сушильную башню для мокрого или сухого тушения. Эта операция позволяет предотвратить горение раскаленного кокса. *Мокрое тушение* предусматривает охлаждение кокса под сильным напором тонких водяных струй, при этом тепло кокса не утилизируется. Сухое тушение, разработанное в СССР, производят азотом, который, нагревшись до 750-800°C, передает тепло паровым котлам. Влажность затушенного кокса не превышает 5%. После тушения кокс фракционируют на грохотах, куски, содержащие не менее 90% кл. 25-60 мм, направляют в доменную плавку. Более мелкий кокс используют как энергетическое топливо и на аглофабриках.

Готовый металлургический кокс имеет серебряный или матовый серо-черный цвета, при постукивании издает металлический звук. Его качество определяется содержанием летучих, золы, серы, влаги, физико-химическими и физическими свойствами. Нормальное содержание летучих в коксе составляет 0,9-1,25%, более 1,5% их указывает на наличие «недопала» (недококсованного угля). Содержание золы в коксе равно обычно 8-12, редко 26%, серы — 0,5-2,0%. Часть пиритной и сульфатной серы удаляется при коксовании. Горючая масса достигает 85-96% при ее теплотворной способности 33-35,5 кДж/кг.

Механическая прочность лучшего кокса после стандартных испытаний в барабане не ниже 90% (выход класса + 25 мм), а фракция менее 10 мм не превышает 6,0%. Пористость кокса при насыпной массе 450 кг/м³ составляет 49-53%, а температура его воспламенения варьирует в пределах 600-750°C.

Основными продуктами очистки коксового газа и начальной переработки его компонентов являются органические (бензол, фенолы, нафталин, легкие пиридиновые основания, каменноугольная смола, пек) и неорганические соединения: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2S , NH_3 и HCN .

В металлургическом производстве используют только коксовый газ. Он направляется в общие для всех камер сборники (барильеры), а оттуда в цех конденсации для улавливания побочных продуктов. После охлаждения и очистки от смолы, аммиака и бензола коксовый газ поступает в газгольдер, а оттуда потребителю — непосредственно или через газосмесительную станцию. Состав очищенного коксового газа, %: 58 H_2 , 25 CH_4 , по 5-7 CO и N_2 . Из искусственных газообразных топлив (доменного, смешанного, генераторного) он обладает наибольшей теплотой сгорания (свыше 17 тыс. кДж/м³).

В целом, из 1 т сухой шихты, помимо 750-800 кг кокса, получают 320-330 м³ коксового газа, 33 кг каменноугольной смолы, 80 — подсмольной воды, 11 — сырого бензола, 3 — аммиака, которые далее перерабатывают в химические продукты числом до 100.

Дефицитность коксующихся углей непрерывно инициирует разработки по бескоксовой металлургии, прежде всего внедоменных способов производства железа и его сплавов, а также замену части кокса в доменной плавке пылеуглем и нефтью, вдуваемыми через фурмы.

Коксохимические производства металлургических заводов располагаются на территории предприятий, имеющих доменный передел. Механические характеристики кокса позволяют отгружать его и другим потребителям.

11.1.2. Попутные продукты коксования и их обезвреживание

В экологическом отношении коксохимическое производство является одним из наиболее опасных, так как при загрузке угля в коксовые батареи, в процессе коксования, при выгрузке кокса и его тушении выделяется значительная масса загрязнителей. Количество аэрозолей достигает 5-6 кг/т кокса, при этом они весьма дисперсны, поскольку содержат 25-58% частиц крупностью менее 1 мкм и 85-100% частиц размером не более 10 мкм.

Газ, выходящий из камеры при коксовании угля, содержит по несколько процентов аммиака, смоляных веществ, углеводородов, сероводорода, CO_2 , а также включает, г/м³: 0,2-0,6 бенз(а)пирена, 21-36 бензола, 1,5-3,0 толуола, цианистый водород и другие органические вещества.

При мокром тушении кокса на одну его тонну расходуется 1,9 м³ воды и образуется 960 м³ водяных паров, выбрасываемых в атмосферу. Аэрозоли на 80% представлены частицами менее 15 мкм. При сухом тушении кокса расходуется около 1500 м³ газа, в качестве кото-

рого используют азот. При этом на каждую тонну кокса утилизируется 0,5 т пара.

Газы, выбрасываемые из нагревателей коксовых батарей, содержат 5-15% O_2 , 10-12% CO_2 , 45-50% H_2O и имеют запыленность 2-4 г/м³. Их количество достигает 2800 м³/т кокса при температуре 260°C.

Для защиты атмосферы от выбросов используют разнообразные способы.

На стадии предварительного прогрева угля (до камеры коксования) наиболее распространенными системами очистки газов являются трубы Вентури, внедренные, например, в США (очистка от пыли до 0,4-1,2 г/м³).

При коксовании утечку выбросов из под крышек загрузочных дверей ограничивают с помощью механических герметизирующих устройств, гидрозатворов, смазок и т.д. В Японии над дверцами коксовых камер устанавливают вытяжные колпаки, обеспечивающие полный отсос выбросов.

Наиболее сложны схемы очистки газа, выделяющегося из батарей в процессе коксования, когда образуется максимальное количество загрязнителей. В последние 15 лет эти схемы внедрены в Ю. Корею, Тайване, Германии, Финляндии и других странах. В соответствии с ними отходящие газы с температурой 700-800°C охлаждаются при прямом контакте с циркулирующей жидкостью. При этом тугоплавкие смолы конденсируются и далее отделяются в отстойнике, а газ, пройдя электрохимическую очистку, поступает в скрубберы, орошаемые растворами соды Na_2CO_3 , поташа K_2CO_3 или аммиака NH_3 , содержащими различные добавки. Это ускоряет переход сероводорода в раствор с образованием растворимых сульфатов натрия, калия или аммония. В некоторых схемах отходящие газы пропускают через воду, а образующийся раствор H_2S продувают воздухом, что приводит к появлению воды и элементарной серы, выделяющейся в твердой фазе. Одновременно с сероводородом удаляют аммиак, обрабатывая скрубберную жидкость паром. Аммиак растворяется в последнем и вместе с ним удаляется. Далее его осаждают в виде сульфата или фосфата аммония. От бензола газы отмывают минеральным маслом или креозотом. Остаточные концентрации аммиака в отходящих газах коксовых батарей после очистки снижаются до 0,05-0,02 г/м³, а сероводорода — до 0,5-0,1 г/м³.

Один из наиболее крупных цехов в Европе по комплексной очистке сырого коксового газа (до 250 тыс. м³/год) введен в 1999 г. на Магнитогорском металлургическом комбинате.

Для улавливания выбросов при выталкивании кокса применяют несколько систем: кожухи, подвижные вытяжные колпаки, соединенные со стационарными газоходами и газоочистными устройствами, включая под-

вижные. Кожухи представляют собой сооружения над всей частью коксовой батареи, где производится выгрузка. Внутри кожуха передвигается коксоприемник (коксотушильный вагон). Для очистки газов обычно используют рукавные фильтры, трубы Вентури и мокрые электрофильтры.

Отходящие газы установок сухого тушения кокса очищают в рукавных фильтрах, а затем сжигают с образованием до 20 м^3 газа на одну тонну охлажденного кокса. Для очистки газов дымовых труб используют рукавные фильтры и электрофильтры, обеспечивающие очистку от пыли до 50 мг/м^3 .

Крупным источником токсичных веществ служат цехи коксохимического производства, перерабатывающие продукты коксования (кроме собственно кокса и коксового газа): бензол, каменноугольную смолу и др. При этом выделяются значительные количества нафталина, фенола, 3,4-бенз(а)пирена и других канцерогенных углеводородов, бензола, пиридина и их гомологов. Однако эти цехи в ряде случаев не имеют каких-либо пылегазоочистных устройств.

В целом наиболее опасными загрязнителями, выделяемыми коксохимическим производством, являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), характеризующиеся канцерогенным, мутагенным, тератогенным, токсикогенным действием. Наибольшей канцерогенной активностью в воздухе обладают бенз(а)пирен, а также другие соединения из числа так называемых приоритетных ПАУ (нафталин, фенантрен, антрацен, пирен, пр.). Коксовые батареи выбрасывают ПАУ на всех стадиях технологии, но наибольшие выбросы бенз(а)пирена наблюдаются при выдаче кокса и загрузке угольной шихты. На долю коксохимического производства приходится более 70% канцерогенов от их общего количества, образующегося в металлургии.

ПАУ загрязняют не только воздушный бассейн, но и водные объекты, и почвы. В воду полициклические ароматические углеводороды попадают адсорбированными на взвешенных частицах и накапливаются в донных отложениях. Почвы также загрязняются за счет оседания на них частиц пыли с адсорбированными ПАУ.

Сильным загрязнителем окружающей среды являются сточные воды цехов коксохимического производства. Однако в последние годы предложена эффективная схема их обезвреживания и утилизации подачей в отходящие технологические газы с температурой $700\text{-}1650^\circ\text{C}$ сталеплавильного производства (кн. 3, разд. 9.5).

Экономическая эффективность природоохранных мероприятий в коксохимии существенно снижается износом оборудования. В частности, нормативные сроки эксплуатации превышены более чем у 40% коксовых батарей.

11.2. Переработка нефти

В главах 1,3 даны общая характеристика нефти, способы ее разведки, очистки на нефтепромыслах, хранения и транспортировки.

Известные в настоящее время достоверные запасы нефти представляются, на первый взгляд, внушительными (около 140 млрд т). Однако в не меньшей степени впечатляет объем ее мировой добычи, достигший уровня 5 трлн т условного топлива в год. Переработкой нефти получают продукты более 10 тыс. наименований.

На современном этапе развития промышленного производства ориентируются на глубокую переработку нефти с выпуском искусственного топлива (жидкого и газообразного), смазочных масел, консистентных смазок, нефтяных битумов и пеков, сырья для производства пластмасс, химических волокон, синтетических каучуков, моющих средств и т.д. Глубина переработки нефти в передовых странах превышает 90%, составляя в нашей стране 62-64%. По объему потребления наиболее значимы для народного хозяйства искусственные жидкие топлива (горючее), смазочные масла и консистентные смазки, составляющие рассматриваемые далее основные группы нефтепродуктов.

11.2.1. Характеристика нефтепродуктов

Первая группа нефтепродуктов (*жидкие топлива*), в зависимости от их назначения, классифицируется на моторное, реактивное и котельное горючее. Моторное топливо, сжигаемое в двигателях внутреннюю сгорания, делят на карбюраторное (авиационный и автомобильный бензин, тракторное топливо) и дизельное, отличающееся высокой теплотой сгорания, превышающей 40 тыс. кДж/кг.

Карбюраторное топливо используют в двигателях внутреннего сгорания с зажиганием от электрической искры. Основу его составляют бензины, содержащие легкие углеводороды C_5-C_{11} . Границы кипения различных фракций авиационного бензина составляют 40-180°C, автомобильного 50-200°C. Бензин применяется также в качестве растворителя масел, каучука, для очистки тканей и т.д.

Основной показатель бензина — детонационная стойкость. *Детонацией* называют горение топлива со скоростью распространения пламени порядка 1500-2500 м/с. При нормальном горении она составляет 10-15 м/с. При сжатии топливной смеси в поршне цилиндра и ее зажигании скорость распространения пламени возрастает и может наступить момент, когда смесь начнет сгорать с детонацией. Это крайне

нежелательно, так как приводит к повышению расхода топлива, снижению мощности двигателя и преждевременному его износу.

Детонационная стойкость оценивается октановым числом, изменяющимся от нуля до ста. За 100 оно условно принято для изооктана C_8H_{16} , мало подверженного горению с детонацией, за нуль — для п-гептана, чрезвычайно склонного к детонации. Октановое число определяется процентным содержанием в бензине изооктана и для автомобильного бензина равно 66, 72, 76, 93, 95 и 98, а для авиационного — 70, 91, 95, 100. Для повышения детонационной стойкости к бензину, наряду с увеличением доли высокооктанового компонента (изооктана, изопентана, этилбензола и др.), ранее добавляли *антидетонаторы*, в частности тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ в смеси с бромистым этилом и моноклорнафталином (этиловая жидкость). Однако тетраэтилсвинец токсичен, поэтому в нашей стране, вслед за зарубежной практикой, выпуск этилированного автомобильного бензина запрещен (Закон РФ от 22.03.2003 г. №34-913). С 2005 г. бензины, выработанные и реализованные на территории РФ, не должны также содержать добавок марганца и железа. Взамен $Pb(C_2H_5)_4$ используются менее опасные добавки.

Тракторным топливом являются лигроин и керосин. Лигроин представлен углеводородами C_{8-14} , имеющими несколько большую плотность, чем бензин, температуру кипения $120-240^\circ C$ и октановое число не ниже 54. Он используется также в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. Керосин включает углеводороды C_{12-18} с октановым числом 40 и 45, кипящие при $150-310^\circ C$. Кроме того, его применяют в бытовых нагревательных и осветительных приборах, в агрегатах для резки металлов, как растворитель и, совместно с лигроином, в качестве *реактивного топлива*. В последнем случае в керосино-лигроиновую смесь вводят различные присадки, которые увеличивают его термическую стабильность, усиливают смазывающие и ослабляют абразивные свойства продуктов сгорания.

Дизельное топливо используют в дизелях — поршневых двигателях внутреннего сгорания с воспламенением его от сжатия при $550-600^\circ C$. Основной показатель воспламенения — *цетановое число*. Оно определяется по эталонной смеси легко (цетан $C_{16}H_{34}$) и трудно (α -метилнафталин $C_{10}H_7CH_3$) воспламеняющихся веществ. Их цетановые числа приняты соответственно за сто и нуль. Чем больше цетановое число дизельного топлива, тем выше его качество. К дизельному топливу относятся керосин и *газойль-соляровое масло* с температурой кипения более $300^\circ C$, занимающее промежуточное положение между керосином и смазочными маслами. Для тихоходных двигателей (часто-

та вращения 1000 мин⁻¹) применяют соляровые масла с цетановым числом менее 40, для быстроходных — с цетановым числом 40-50.

Моторное и реактивное топлива составляют так называемые *светлые нефтепродукты*. После их отгонки из нефти остается вязкая черная жидкость — *мазут*. Его используют как *котельное топливо* в паровых котлах, электростанциях, парогенераторах и котельных установках, промышленных печах и т.д. Кроме того, мазут перерабатывают в смазочные масла и бензин.

Вторая группа нефтепродуктов (*смазочные масла*) применяется для уменьшения трения во всех движущихся деталях и отвода от них тепла. Лучшее сырье для их производства — малосмолистые и малопарафинистые нефти. В зависимости от назначения, масла разделяют на индустриальные, моторные, турбинные, компрессорные, цилиндровые, трансмиссионные, трансформаторные и т.д., а по температуре застывания — на летние и зимние.

Третью группу нефтепродуктов — *консистентные* (мазеобразные) *смазки* — получают добавлением к смазочным маслам загустителей (мыла, сульфидов, силикатов и др.). Это улучшает их вязкостно-температурные свойства и делает пригодными к употреблению в случаях, когда обычная жидкая смазка не может быть применена. Так, антифрикционные консистентные смазки используют для уменьшения трения и износа, защитные — для предохранения металлических деталей от коррозии, уплотнительные — для герметизации различных соединений. Смазки, в зависимости от назначения, делят на универсальные (технический вазелин, солидол и др.) и специальные.

11.2.2. Методы переработки

Добытую нефть перед отправлением на переработку подвергают очистке от механических примесей, воды, газов, растворенных веществ (гл. 4). Дополнительно нефть очищают также на нефтеперерабатывающих заводах. Последующую переработку нефти ведут физическими и химическими методами. Те и другие включают стадию нагревания нефти или нефтепродуктов до относительно высоких температур с разделением на фракции (смеси) или выделением индивидуальных углеводородов.

11.2.2.1. Прямая перегонка нефти (физический метод)

Перегонка основана на разнице температур кипения и конденсации органических соединений, входящих в состав нефти. Она заключается

в разделении исходной сложной по составу жидкости на отдельные фракции (дистилляты) и обычно осуществляется в две стадии. Вначале из нефти под атмосферным давлением выделяют моторное топливо, получая в остатке мазут, последний перерабатывается под вакуумом. Соответственно нефть перегоняют на атмосферных или атмосферно-вакуумных установках, состоящих из трубчатых печей, ректификационных колонн, теплообменников, насосов и других аппаратов.

Пройдя ряд теплообменников и приобретя температуру $170-175^{\circ}\text{C}$, нефть попадает в змеевики трубчатой печи, обогреваемые мазутом или газом. В них она нагревается до $320-350^{\circ}\text{C}$ и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну, которая представляет собой стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м, разделенный внутри несколькими десятками горизонтальных перегородок с отверстиями (барботажными тарелками) на отделения. Отверстия тарелки имеют патрубки, прикрытые колпачками (рис. 11.2).

Пары нефти, поступая в колонну, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь при движении, они, в зависимости от температур кипения, сжижаются на тех или иных из них. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на первых тарелках, выделяя газойлевую фракцию, более летучие из них собираются выше и образуют керосиновую фракцию, еще выше сжижается лигроин, а наиболее летучие вещества выходят из колонны в парообразном состоянии, конденсируясь в бензин. Неотогнанная часть нефти в виде

жидкой фракции стекает по тарелке вниз, образуя мазут. Для облегчения испарения летучих углеводородов, задерживаемых мазутом, снизу навстречу ему подают перегретый пар.

Все выделившиеся фракции в жидком виде на определенном уровне удаляются из колонны. Тепло отходящих фракций используется в теплообменнике для предварительного подогрева нефти, поступающей в трубчатую печь. Часть бензина вновь подается в колонну для орошения, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся паров.

Перегонка нефти при атмосферном давлении оставляет более половины исходного продукта в виде мазута, представляющего смесь тяжелых угле-

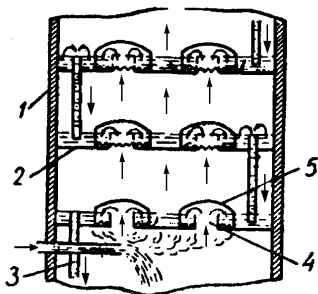


Рис. 11.2. Схема устройства тарелок ректификационной колонны

- 1 — корпус колонны; 2 — тарелки; 3 — сливная трубка; 4 — штуцер (патрубок); 5 — колпак

водородов. Он также может быть подвергнут перегонке с получением смазочных масел. Однако сделать это при атмосферном давлении принципиально невозможно, так как для перегонки мазута необходима значительно более высокая температура, чем для нефти. При ней углеводородные компоненты начинают разлагаться. Чтобы исключить это, температуру дистилляции мазута снижают за счет реализации последней под пониженным давлением, остаточная величина которого составляет 6-7 кПа.

Установки по переработке мазута сходны с аппаратами для перегонки нефти. Сначала мазут нагревают в трубчатой печи до 420°С, а затем подают в ректификационную колонну (рис. 11.3).

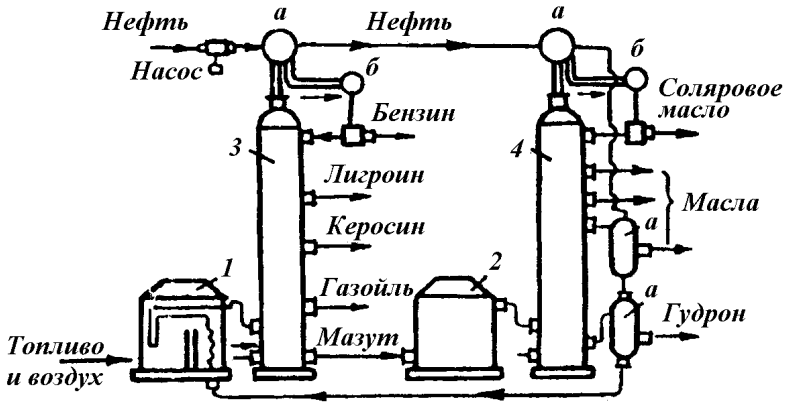


Рис. 11.3. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти

1, 2 — трубчатые печи; 3, 4 — ректификационные колонны; а — теплообменники; б — холодильники (конденсаторы)

При разгонке мазута получают дистилляты смазочных масел: веретенного (обладает наименьшей вязкостью), машинного (средневязкого) и цилиндрического (весьма вязкого). Каждую из полученных фракций очищают и разделяют далее в другой ректификационной колонне на ряд продуктов.

Остаток от перегонки мазута (*гудрон*) составляет 20-30% массы исходной нефти и представляет собой нелетучее темное вещество. После очистки от смол и асфальтенов из гудрона можно выделить смазочные остаточные масла (авиационные, дизельные). Если гудрон для этих целей непригоден, его окисляют, продувая воздухом, и превращают

щают в *битум*. Последний используют для получения асфальта, как электроизоляционный материал и для других целей.

Обычно строят атмосферно-вакуумные установки для перегонки нефти и мазута. В них при атмосферном давлении производят перегонку нефти, а в вакууме — мазута. Средние выходы различных дистиллятов приведены в табл. 11.1.

Методы первичной обработки нефти прямой ее перегонкой остаются доминирующими. В России более 60% добытой нефти перерабатывают этими способами.

Таблица 11.1

Выходы дистиллятов при прямой перегонке нефти

Дистиллят	Температура отбора, °С	Выход, % от массы нефти
Первая ступень:		
Бензиновый	до 170	14,5
Лигроиновый	160-200	7,5
Керосиновый	200-300	18,5
Соляровое масло	300-350	5,0
Остаток — мазут	350	55,0
Вторая ступень*:		
Веретенный	230-250	10-12
Машинный	260-305	5
Легкий цилиндровый	315-325	3
Тяжелый цилиндровый	350-370	7
Остаток — гудрон	370	27-30
Примечание. Перегонка мазута под вакуумом 6-7 кПа.		

Амортизация основных фондов в нефтепереработке составляет 86-90% при превышении нормативного срока их службы в 2,0-2,8 раза.

11.2.2.2. Химические методы

При прямой перегонке нефти выход наиболее ценных продуктов (бензина) недостаточен и обычно не превышает 15%, что не может покрыть все возрастающий спрос народного хозяйства на этот и другие виды моторного топлива. Увеличения их выхода достигают применением химических процессов переработки, резко увеличивающих долю светлых продуктов. В частности, для бензина она возрастает до 70% массы взятого сырья.

При химических методах переработки с применением более высоких, чем при прямой перегонке, температур молекулы органических соедине-

ний нефти и нефтепродуктов распадаются на относительно мелкие с меньшим числом атомов углерода. Одновременно протекают вторичные процессы, в которых продукты распада образуют молекулы новых соединений, отличающихся от исходных строением и составом. Ко вторичным относятся процессы полимеризации (укрупнения), образования изомеров (веществ, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению), дегидрогенизации (отщепления водорода от какого-либо соединения) и многие другие. Первичные и вторичные процессы переработки нефти и нефтепродуктов называют *крекингом*.

Помимо бензина, при крекинге образуется большое количество газообразных веществ (водород, метан, бутан, пропилен, этилен и др.), являющихся сырьем для органического синтеза. Наиболее тяжелая фракция процесса — это крекинг-остаток. Он представляет жидко-вязкую массу, составляющую порядка 30% от мазута и используемую обычно как котельное топливо. При крекировании образуется также 1-5% кокса.

Существуют термический и каталитический виды крекинга.

Термический крекинг проводят в трубчатых печах под давлением 4-5 МПа при 350-550°C и времени нагрева сырья 0,6 мин. Повышенное давление позволяет удерживать значительную долю перерабатываемого сырья в жидком состоянии, а следовательно, уменьшить объем применяемой аппаратуры, понизить температуру процесса и резко сократить коксообразование. Образующуюся смесь жидких и газообразных веществ разделяют в ректификационных колоннах. Наиболее распространен термический крекинг тяжелых продуктов: мазута и гудрона.

Бензин термического крекинга существенно отличается от получаемого при прямой перегонке, поскольку содержит непредельные углеводороды, обладающие более высокими октановыми числами. Однако такой бензин менее стоек при хранении, так как непредельные углеводороды легче окисляются и, как следствие, осмоляются, образуя нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Для повышения стойкости крекинг-бензина к нему добавляют вещества-антиокислители. Выход продуктов термического крекинга, мас. %: 30 бензина, 10-15 газов, 50-55 крекинг-остатков. Октановое число бензина составляет около 70.

Особой, наиболее жесткой, формой термического крекинга является *пиролиз*, осуществляемый при 700-900°C и давлении, близком к атмосферному. Цель процесса — получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена, в качестве сырья для органического синтеза. Их выход не превышает 50% массы последнего. При пиролизе образуется также значительное (до 40-50%) количество жидких ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов), имеющих большую ценность. Сырье для пиролиза может быть

представлено газообразными (этан, пропан, бутан, их смеси) или жидкими (низкооктановый бензин, керосино-газойлевые фракции) углеводородами, нефтяными остатками.

Каталитический крекинг осуществляют в присутствии катализаторов, наличие которых позволяет вести процесс при более низких (490-540°C) температурах и давлениях, близких к атмосферному. Таким способом обычно получают авиационный бензин с октановым числом 90-92. Выход его достигает 70% массы исходного сырья, в качестве которого обычно выступают керосин и соляровые дистилляты. Наилучший катализатор процесса — алюмосиликаты (10-25% оксидов алюминия и 75-90% оксидов кремния), промотированные редкоземельными металлами. Доля газообразных продуктов составляет 12-15%, в кокс переходит 4-6% первоначального продукта.

Реакторы каталитического крекинга различаются по состоянию слоя катализатора: взвешенного и движущегося. Активность катализатора резко снижает образующийся высокодисперсный кокс, забивающий его поверхность. Поэтому катализатор непрерывно циркулирует в реакторе между зоной катализатора и регенерации. Последнюю осуществляют, сжигая углерод воздухом при 580-680°C.

Чтобы затормозить образование углеродистых отложений, применяют крекинг под давлением — *каталитический риформинг*. Его температура равна 480-540°C, катализатором служат платина, платинорутениевые составы, оксиды хрома и молибдена, давление составляет 1,4-2,0 МПа. Каталитический риформинг позволяет получать высокооктановые автомобильные топлива, жидкие ароматические углеводороды и газообразные предельные углеводороды (в количестве 5-15% от массы сырья). Процесс — один из наиболее крупнотоннажных в современной химии: годовая мощность установок в мире ~400 млн т/год.

При каталитическом риформинге происходит ароматизация бензинов. Для насыщения непредельных побочных продуктов риформинг проводят в присутствии водорода (гидрокрекинг). Сырьем для него служат мазут и другие тяжелые остатки нефтепродуктов, перерабатываемые с использованием платиновых, хромовых и молибденовых катализаторов.

При переработке исходного сернистого сырья (сернистых нефтей, мазутов и т.п.) гидрокрекинг проводят в две стадии. На первой применяют сероустойчивые алюминий-кобальт-молибденовые катализаторы. В их присутствии проходят десульфурация сырья при взаимодействии водорода с серой и образование сероводорода с частичным удалением последнего. Вторая стадии аналогична гидрокрекингу бессернистого сырья.

Полученные при перегонке и крекинге сернистые, кислородсодержащие, азотистые соединения и другие примеси обуславливают нестабильность свойств нефтепродуктов, способствуют образованию нагара

в цилиндрах двигателей, появлению неприятных запахов и т.д. Поэтому нефтепродукты подвергают химическим (гидроочистка и очистка серной кислотой) и физико-химическим (адсорбция и экстракция) методам извлечения примесей.

Гидроочистка получила значительное распространение и заключается в использовании водорода для связывания и удаления примесей при 350-400°С 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.

Сернокислотная очистка состоит в обработке нефтепродуктов 90-93%-й серной кислотой при обычной температуре. В осадок (кислый гудрон) переходят нежелательные примеси.

При *адсорбционной очистке* используют отбеливающие глины и силикагель, при экстракции в качестве извлекающей фазы применяют нитробензол, фурфурол, жидкий диоксид серы, дихлорэтиловый эфир и др.

После очистки нефтепродукты стабилизируют ингибиторами-антиокислителями (фенолами, ароматическими аминами, аминифенолами и т.п.).

Несмотря на прогрессивность методов глубокой химической переработки нефти, в отечественной промышленности они носят вспомогательный характер. На их долю, в частности каталитического крекинга и коксования тяжелых нефтяных остатков, приходится не более 10% общего объема нефтепереработки.

11.2.3. Загрязнение и защита окружающей среды в нефтяной отрасли

Предприятия нефтепереработки являются умеренными загрязнителями воздушного и водного бассейнов (по 4-5% от общепромышленного).

К основным поллютантам, выбрасываемым в атмосферу, относятся углеводороды и летучие органические соединения, оксиды серы, углерода и азота.

Значительное загрязнение атмосферы углеводородами происходит при заполнении товарными нефтепродуктами железнодорожных цистерн и танкеров на наливных эстакадах и причалах предприятия. Для уменьшения загрязнения применяют следующие основные способы:

поступление на завод сырой нефти с давлением насыщенных паров, отвечающим ГОСТ;

охлаждение светлых нефтепродуктов, направляемых в резервуары для хранения, до минимально возможной температуры;

замена резервуаров с шатровой крышей на резервуары с плавающими крышами, понтонами или работающие на избыточном давлении; оборудование резервуарных парков специальными системами улавливания испарений нефтепродуктов из емкостей хранения.

Заметные выбросы серы поступают в атмосферу при переработке сернистой нефти. Обычно эту серу переводят в сероводород (при гидрогенизации или гидрокрекинге) или в сернистый ангидрид — при сжигании.

Выбросы сернистого ангидрида улавливают также моноэтаноламином, фенолятом натрия, из которых далее регенерируют, обрабатывая паром. Из концентрированного сероводорода, используя различные методы окисления, получают элементарную серу.

Одной из наиболее сложных проблем является удаление нефтепродуктов из сточных вод предприятий. В этом случае, как и при борьбе с разливами нефти и нефтепродуктов, применяют механические (отстаивание, центрифугирование, фильтрование), термические и физико-химические методы очистки (флотация, коагуляция и флокуляция, сорбция, обратный осмос, ультрафильтрация, электрохимические способы), дополняя их химическими (озонирование и др.), биохимическими и комбинированными технологиями очистки.

Предприятия вообще, а нефтеперерабатывающие в особенности, — существенный фактор загрязнения почв. Зона их активного загрязнения составляет 1-3 км от предприятия, при общем распространении загрязняющих веществ, в том числе попадающих в сельскохозяйственные культуры, на расстояние не менее 20 км.

Почвы, загрязненные нефтью и нефтепродуктами, saniруют механическими, физико-химическими, термическими и биохимическими методами, а также биовентиляцией. Так, эффективной может оказаться обработка твердых поверхностей сжатым воздухом с абразивными частицами. Относительно вязкие нефтепродукты, не проникающие в почву, удаляют бульдозерами и захороняют в специально вырытых траншеях. Простым способом очистки является экстракция загрязнений горячей водой или паром. Экстракция пропаном дает результаты, подобные сжиганию, но при существенно меньших затратах. Биохимические методы особенно эффективны при дополнении их биовентиляцией (продувкой почвы воздухом). Можно заключить, что в целом методы очистки от нефти и нефтепродуктов достаточно многочисленны, однако какого-либо универсального способа нет.

11.3. Комплексная переработка природных газов сложного состава

Мировая добыча природного газа в конце 20 в. превысила 2,1 трлн м³, из них в Восточной Европе и СНГ — более 800 трлн м³, Северной Америке — 635 трлн м³. Газоперерабатывающая промышленность в последние годы в ряде высокоразвитых стран обошла по темпам развития нефтеперерабатывающую отрасль.

Природный газ большинства месторождений представляет углеводородное сырье, основным компонентом которого является метан, и в значительной степени используется как высококалорийное экологически чистое топливо практически во всех отраслях народного хозяйства. Вместе с тем газ ряда месторождений России (Оренбургской, Самарской, Астраханской и других областей) характеризуется высоким содержанием неуглеводородных компонентов: до 3,6% H₂S, 0,2-2,5% CO₂, 6-36% суммы азота и редких газов. Сочетание столь разнородных по свойствам веществ обуславливает необходимость глубокой комплексной переработки природного газа, например, по схеме, используемой на объединении «Оренбурггазпром» (рис. 11.4).

В соответствии со схемой, первая стадия технологии заключается в *абсорбционном извлечении* из газа основных неуглеводородных соединений водным раствором диэтанолamina с последующей их регенерацией паром. Выделенные вещества кислотного характера, прежде всего сероводород и диоксид углерода, отправляются на установки по выработке элементарной серы. Газ, освобожденный от основных неуглеводородных веществ, после осушки поступает на *адсорбционную очистку* гранулами цеолита NaX. В одном кубометре газа после очистки содержится не более 20 мг H₂S, 400 мг RSH и до 1 мг H₂O. Концентрация воды и RSH снижается до уровня, достаточного для дальнейшего разделения компонентов природного газа. По мере снижения поглощающей способности цеолита его термически регенерируют при 350°C. Срок службы цеолита составляет 1-1,5 г.

Дальнейшее *криогенное разделение* природного газа осуществляется его низкотемпературной конденсацией с последовательным четырехступенчатым обогащением газа гелием. Продуктами разделения являются метановая и этановая фракции, углеводороды C₂-C₅, включающие остатки не удаленных при адсорбционной очистке сернистых соединений, и гелиевый концентрат, содержащий свыше 80% гелия. Метан используется как топливо, смесь углеводородов C₂-C₅ подвергается ректификации с получением этана, содержащего более 96% основного вещества, и широкой фракции летучих углеводородов (ШФЛУ). Ге-

лиевый концентрат последовательно очищают от примесей водорода, азота, микропримесей, а также от неона. Очистка от водорода производится его окислением при 190-210°C в воду на алюмо-платиновом катализаторе до остаточного содержания менее 0,005%. Другие примеси из гелия удаляются адсорбцией на активированном угле в две стадии. На первой гелиевый концентрат очищают от наиболее адсорбционно активных азота, кислорода, водорода, метана и диоксида углерода, на второй — от неона. Такая последовательность объясняется тем, что неон поглощается только на начальной стадии адсорбционного процесса, а затем он постепенно вытесняется из слоя угля другими, более адсорбционно активными, веществами. Чистота получаемого конечного гелия (99,995%) отвечает экспортным требованиям.

Таким образом, комплексная технология переработки природного газа сложного состава позволяет эффективно выделять и квалифицированно использовать основные его компоненты.

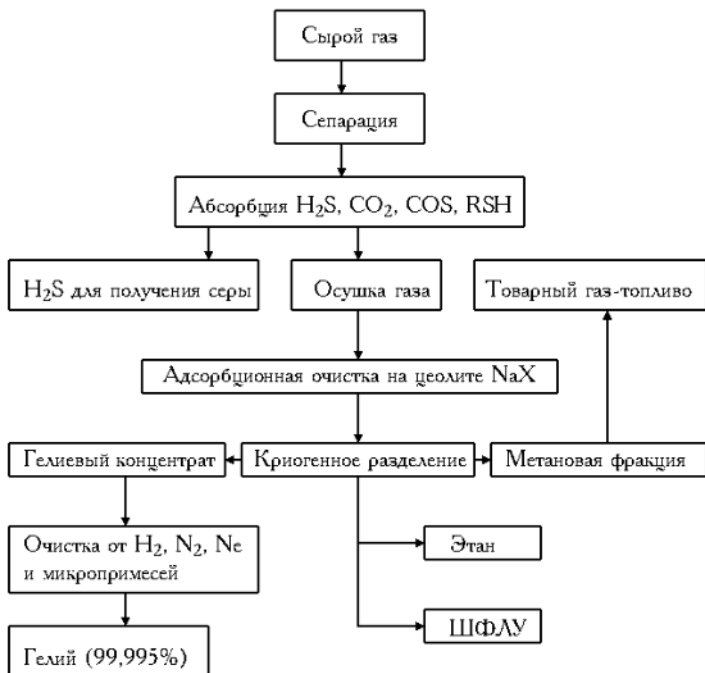


Рис. 11.4. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки природного газа

11.4. Производство полимерных материалов

11.4.1. Общие сведения о полимерах

В народном хозяйстве развитых стран полимеры (высокомолекулярные органические соединения) играют существенную роль. К ним относятся целлюлоза, пластмассы, каучук, резина, химические волокна и многие другие материалы, обладающие совокупностью самых разнообразных свойств. Отличительная особенность полимеров 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 исходного мономера.

В зависимости от построения макромолекул, различают три типа полимеров: линейные, разветвленные и пространственные (с трехмерной структурой). Первые, например полиэтилен низкого давления, легко плавятся и растворяются во многих органических жидкостях. Высокомолекулярные соединения с разветвленной структурой хуже, чем линейные, растворяются и плавятся (полиэтилен высокого давления). При пространственной структуре (резина) вещества не плавятся, не растворяются, но набухают в ограниченном числе растворителей. Они имеют лучшие физико-механические свойства и используются в качестве конструкционных материалов. Макромолекулы линейных и разветвленных полимеров связываются между собой силами межмолекулярного взаимодействия, а в пространственных структурах — дополнительно и химического. Полимеры являются аморфными веществами. Цепи в них располагаются беспорядочно, образуя хаотичные переплетения.

В зависимости от поведения при нагревании, полимеры делятся на термопластичные и термореактивные. *Термопластичные* соединения после нагревания с последующим охлаждением не изменяют своих свойств и строения. Они лишь размягчаются, становятся вязкожидкими, а затем возвращаются в первоначальное твердое состояние. Термопласты могут перерабатываться многократно. К ним относятся полимеры с линейной и разветвленной структурой. *Термореактивными* называют полимеры, которые имеют пространственную структуру и при нагревании или охлаждении изменяют ее, необратимо теряя способность плавиться и растворяться.

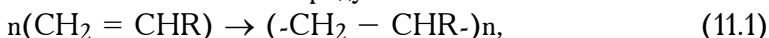
По физическим свойствам все полимеры с некоторым приближением разделяют на *пластмассы* и *эластомеры*. Первые характеризуются

повышенной прочностью, высоким модулем упругости и слабой растяжимостью (пластмассы, химические волокна). Вторые обладают небольшим модулем упругости и высокой эластичностью (натуральный и синтетический каучуки, гуттаперча и др.).

Вместе с тем полимеры имеют некоторые общие свойства. Они, 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 полимеры разлагаются без плавления.

Высокомолекулярные соединения по происхождению классифицируют на *искусственные*, получаемые при выделении, очистке и переработке природных полимеров (целлюлоза, белки, лигнин, нуклеиновые кислоты, натуральные каучук, шерсть, шелк и др.), и *синтетические*, производимые из различных низкомолекулярных органических соединений. Последние экономически наиболее эффективны. В свою очередь, синтетические полимеры по методу получения разделяются на полимеризационные и конденсационные.

Полимеризация — это образование высокомолекулярных соединений из ненасыщенных низкомолекулярных веществ (*мономеров*) без появления каких-либо побочных продуктов:



где n — заместитель.

Поликонденсацией называют процесс взаимодействия большого числа молекул двух или нескольких разных мономеров с выделением побочных низкомолекулярных продуктов реакции, например воды, спирта и др. Элементарные составы полученного при этом полимера и исходных мономеров различны.

Промышленность полимеров в сравнении с производством многих других видов продукции во всем мире развивается ускоренными темпами. В 2000 г. их произведено около 150 млн т.

11.4.2. Химическая переработка древесины с получением целлюлозы

Химическая переработка древесины для России с ее огромными лесными богатствами имеет большое народнохозяйственное значение. Из этого сырья и продуктов получают: целлюлозу — основу производства бумаги, пороха, искусственных волокон, пластмасс и т.п.; древесную массу, используемую при выпуске бумаги и картона, кормовых

продуктов для животноводства и в качестве наполнителей в пластмассы; древесный уголь, метиловый спирт, канифоль и многое другое.

Целлюлозно-бумажная промышленность России включает 120 фабрик общей производительностью 9 млн т/год. В начале 90-х годов 20 в. 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.

Целлюлоза (клетчатка) — главная составная часть стенок растительных клеток, образующая твердый остов всех растений и придающая ему прочность и эластичность. В частности, волокна хлопка содержат до 98% целлюлозы, льна и конопли — 90%. В древесине она составляет около 90%.

Целлюлоза — высокомолекулярный полисахарид $(C_6H_5O_5)_n$ со степенью полимеризации, достигающей 40 тыс., и молекулярной массой 50000-150000 и более. Она термически неустойчива и начинает разрушаться уже при температуре порядка 100°C. При 170-180°C наблюдаются разрыв цепей макромолекул, обугливание, при температуре свыше 400°C происходит возгорание. Целлюлоза имеет волокнистое строение. Из хвойных пород деревьев (ели, сосны) получают длиноволокнистую целлюлозу, используемую для выпуска бумаги. Из лиственных пород производят короткие волокна, идущие главным образом на изготовление вискозы. В состав древесины, кроме целлюлозы, входит большое количество и других органических веществ, прежде всего гемицеллюлозы и лигнина, а также смол, жиров, белковых веществ, красителей.

Гемицеллюлоза — полисахариды, сопровождающие целлюлозу, но отличающиеся от нее меньшей длиной цепи. Она играет двоякую роль: механическую, подобно целлюлозе, и запасного питательного вещества аналогично крахмалу. Гемицеллюлоза обладает меньшей химической стойкостью, поэтому легче взаимодействует с разбавленными минеральными кислотами и щелочами. Ее содержание в древесине хвойных пород составляет 17-20%, а лиственных — 30-35%.

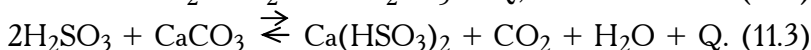
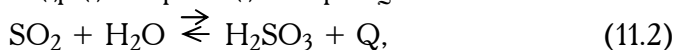
Лигнин — сложная смесь органических веществ ароматического ряда, содержащая большее, чем целлюлоза, количество углерода (61-64%) и придающая стенкам клеток твердость и упругость. По сравнению с другими веществами древесины лигнин наиболее реакционноспособен и легко поддается воздействию горячих щелочей, окислителей и т.п. Его доля в древесине равна 17-30%.

Получение целлюлозы основано на способности гемицеллюлозы и лигнина переходить в раствор при воздействии некоторых химических реагентов. Целлюлоза при этом не растворяется. Для переработки используют специальные отрезки древесных стволов длиной 0,75-3,5 м,

называемые балансовой древесиной (балансом). Основные стадии производства: 1) подготовка древесины к переработке в целлюлозу; 2) приготовление варочных растворов; 3) варка древесины — отделение от целлюлозы гемицеллюлозы и лигнина; 4) кондиционирование полученной целлюлозы: очистка, отбелка и облагораживание.

Подготовка древесины состоит в отделении от баланса коры, сучьев, гнили и в измельчении его на рубильной машине в щепу длиной 15-30 мм и толщиной до 3 мм. Из способов варки древесины наиболее распространены сульфитный (кислотный) и сульфатный (щелочной). Комбинированные технологии применяют сравнительно редко. Сульфитную целлюлозу получают 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. В башнях другого типа орошение производят известковым молоком. Сернистый ангидрид образуется при обжиге колчедана или сжиганием серы. Его очищают от примесей селена, мышьяка, серного ангидрида и остаточной серы, отрицательно влияющих на процесс производства целлюлозы. Поглощение сернистого ангидрида сопровождается реакциями:



Полученный водный раствор бисульфата кальция насыщают сернистым ангидридом до его содержания 2-6%. Таким образом, варочная кислота содержит не только бисульфат кальция, но и сернистую кислоту.

Варку древесины производят в футерованных кислотоупорным бетоном стальных котлах с крышкой (автоклавах). Их емкость достигает 440 м³, высота — 16, диаметр — до 6,5 м. Котел работает периодически, его содержимое (щепа и варочная кислота) нагревают паром.

Диоксид серы и гидросульфит варочной кислоты взаимодействуют с лигнином, образуя уже при 70°C активную лигносульфоновую кислоту. Появляются также кальциевые, магниевые, натриевые или аммонийные соли последней. При повышении температуры до 135-147°C и давления до 0,5-0,7 МПа они переходят в раствор. Одновременно гидролизуются и переводится в него значительная часть гемицеллюлозы. По окончании варки давление в котле снижают, выделяющиеся газы, содержащие сернистый ангидрид, отводят из него и используют для укрепления варочной кислоты. Котел выгружают, сульфитные щелоки отделяют, массу промывают водой, очищают от сучков, непроваренной древесины и минеральных загрязнений. Цикл варки занимает 8-17 ч.

Целлюлозу, предназначенную для химической переработки и производства белой бумаги, отбеливают газообразным хлором, хлорной водой или другими окислителями, а затем облагораживают, т.е. обрабатывают 1%-м раствором каустической соды при кипении для окончательного удаления лигнина, золы, гемицеллюлозы, смолы и других примесей. Содержание целлюлозы в готовом продукте повышается до 92-97%. Его промывают водой, обезвоживают до 6-12% и формуют в полотно, которое затем разрезают на листы 600 × 800 мм и упаковывают. На 1 т 92-97%-й целлюлозы расходуется около 5 м³ еловой древесины, при этом образуется до 12 т сульфитных щелоков, используемых далеко не полностью.

При *щелочном способе* варки древесины ее в течение 3,5-8 ч обрабатывают смесью каустической соды и сульфида натрия в нефутерованных котлах-автоклавах емкостью до 165 м³ при 165-175°С и давлении 0,8-1,0 МПа. Лигнин в виде сернистых соединений совместно с гемицеллюлозой переходит в раствор, образуя так называемый *черный щелок*. По окончании варки целлюлозу отделяют от черных щелоков и направляют на обработку аналогично сульфитному способу. Щелок регенерируют, раствор едкого натра вновь возвращают в процесс. Потери щелочи возмещаются добавками сульфата натрия, что и обуславливает второе название метода.

Сульфатный способ можно применять для переработки любой древесины, в том числе отходов лесопиления и деревообработки; он более дешев, чем сульфитный. В нем хорошо разработана система регенерации щелоков. Однако выход целлюлозы при сульфатном методе ниже, чем при сульфитном, и она имеет более низкое качество.

Все больше применяется технология непрерывной варки целлюлозы в котлах или трубчатых аппаратах. Параметры такого процесса: давление до 1,2 МПа, температура 170-190°С, продолжительность, в зависимости от типа аппарата, 1-4 ч.

При отбелке целлюлозы хлором, особенно при сульфатной варке, образуются супертоксичные диоксины и фураны. Это обуславливает замену свободного хлора его диоксидом.

11.4.3. Пластмассы

В настоящее время практически нет ни одной отрасли экономики, не использующей пластмасс. Степень их применения может служить одним из важнейших критериев уровня научно-технического прогресса. Подотрасль пластмасс в химической промышленности является одной из наиболее быстрорастущих. В ряде случаев они заменяют традици-

онные материалы (металл, стекло, дерево, бумагу, картон, кожу), а также обеспечивают создание принципиально новых конструкций и самых разнообразных видов изделий. Пластмассы характеризуются целым спектром привлекательных свойств. Большинство из них легче металлов в 4-6 раз. Механическая прочность некоторых пластмасс не ниже, чем черных металлов. Часть их обладает малыми коэффициентами трения, другие, напротив, отличаются фрикционными свойствами. Пластмассы имеют высокие диэлектрические характеристики и теплопроводность в 100-500 раз меньшую, чем у металлов, устойчивы к атмосферным воздействиям и различным агрессивным средам. Многие из них негорючи, обладают большой оптической прозрачностью. Вместе с тем известен существенный недостаток пластмасс — низкая термостойкость, обычно не превышающая 150°С. Кроме того, они подвергаются старению, которое проявляется в процессах окисления, потемнения, снижения прочности и твердости.

Мировое потребление пластмасс в 2000 г. оценивалось в 150 млн т, в том числе по 30% в США и Западной Европе, 20% в Азии. Объем их производства и тесно связанных с ними искусственных волокон в нашей стране в 10-50 раз меньше, чем в развитых странах.

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.

Основным сырьем для производства пластмасс в настоящее время являются продукты переработки нефти и газа — высокомолекулярные соединения, называемые синтетическими *смолами*. Последние, в свою очередь, получают обычно синтезом простых молекул органических соединений. Смолы нелетучи, не имеют постоянной температуры плавления, ограниченно смешиваются с растворителями. Большинство из них обладает малой плотностью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, химической стойкостью и сравнительно высокой прочностью. Для изготовления пластмасс используют также эфиры целлюлозы, белковые вещества, асфальты и пеки.

Если пластмасса состоит только из синтетической смолы, то она называется *ненаполненной*. Чаще применяют *наполненные* пластические массы, представляющие смеси (композиции) смол с другими материалами. Помимо смол, в них входят наполнители, пластификаторы, красители, отвердители и другие добавки.

Наполнители — твердые вещества, которые вводят для придания и усиления в пластмассах определенных физических свойств: прочности, теплостойкости, негорючести, водостойкости, диэлектрических и т.п. В качестве наполнителей применяют тонко измельченные (дре-

весную муку, гипс, каолин, сажу, графит, тальк и пр.) и волокнистые (хлопок, текстильные очесы, асбестовое волокно, ткани и т.д.) органические и минеральные соединения.

Пластификаторы — малолетучие, большей частью жидкие вещества, увеличивающие пластичность композиций при повышенной температуре и придающие отформованным изделиям морозостойкость, большие эластичность и упругость. Наиболее распространены в этом качестве касторовое масло, дибутилфталат, камфара.

Отвердители, например уротропин, способствуют образованию полимеров трехмерной структуры и, как следствие, повышают прочность материалов.

В пластмассы часто вводят в небольших количествах и другие добавки: *ускорители*, обеспечивающие отверждение с нужной скоростью и при более низкой температуре; *стабилизаторы*, способствующие длительному сохранению пластмассой первоначальных свойств; *смазки*, улучшающие прессование, *порообразователи* — для получения пено- и порошковых, *антисептики*, ингибирующие разрушающее действие плесени и т.п.

Высокомолекулярные соединения, применяемые для получения пластмасс, как и все полимеры, в зависимости от поведения при нагревании, разделяют на термопластичные и термореактивные.

В зависимости от химического состава смолы, все пластмассы делят на четыре класса: полимеризационные, содержащие высокомолекулярные соединения и получаемые цепной полимеризацией; поликонденсационные (высокомолекулярные соединения, входящие в их состав, образуются в результате поликонденсации или ступенчатой полимеризации); на основе природных полимеров (простые и сложные эфиры целлюлозы, белковые вещества); на базе природных и нефтяных асфальтов.

Наибольшее значение в мировом производстве имеют полимеризационные пластмассы, являющиеся, как правило, ненаполненными. Среди них безусловным лидером стал *полиэтилен* — твердый, слегка просвечивающий белый материал, продукт полимеризации этилена C_2H_4 , относящегося к числу термопластичных. По способу синтеза различают полиэтилены высокого и низкого давления, которые могут быть получены тремя методами: 1) полимеризация под давлением 150-250 МПа и при температуре 200-270°C, с использованием в качестве инициатора небольших (0,05-0,1%) количеств кислорода; 2) полимеризация при атмосферном или малом (0,2-0,6 МПа) давлении и невысокой (60-80°C) температуре в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов в среде нефтяных углеводородов при полном отсутствии влаги и кислорода; 3) полимеризация при давлении 2,5-2,7 МПа на оксидных катализаторах (Cr_2O_3 , CrO_3 и др.) и при 130-240°C.

Полиэтилен, получаемый последними двумя способами (*полиэтилен низкого давления*), имеет строго линейное строение, более высокую молекулярную массу (до 70000) и температуру плавления на 20°С большую, чем полиэтилен высокого давления с разветвленной структурой. Он более прочен и теплостоек, его применяют для изготовления труб, химической аппаратуры, тары для агрессивных сред, пленочно-упаковочных материалов.

Полиэтилен высокого давления является наиболее легкой пластмассой (плотность 0,92 г/см³), имеет близкие значения прочности на растяжение, сжатие и изгиб (в пределах 14,5-17 МПа), обладает исключительно высокими диэлектрическими свойствами и химической стойкостью, выдерживает колебания температур в пределах от -65 до +90°С, эластичен (гибкость сохраняется даже при -60°С). Из него изготавливают пленки, листы, трубы, блоки, изоляцию, шланги и разнообразные формовочные и литьевые изделия. Он поддается всем видам обработки, склеивается и сваривается.

Из других (помимо полиэтилена) термопластичных пластмасс к числу важнейших относятся поливинилхлорид (ПВХ), полистирол, пропилен, фторопласт. В частности, на свалках бытовых отходов полимеризационные пластмассы распределяются следующим образом, мас. %: 37 — полиэтилен, 20 — ПВХ, 15 — полистирол, 12 — пропилен, 16 — другие.

Поливинилхлорид получают эмульсионной полимеризацией винилхлорида C_2H_5Cl , проводимой в воде при 35-70°С и давлении 0,5-0,8 МПа. На основе ПВХ выпускают разнообразные пластические материалы, в том числе жесткий винипласт и эластичный пластикат. Винипласт химически стоек по отношению к щелочам, кислотам и минеральным маслам. Он имеет плотность 1,38 г/см³, прочность при растяжении, сжатии и изгибе соответственно 50, 80-100 и 100-120 МПа. Его недостаток — низкая рабочая температура (не выше 70°С). ПВХ применяют в автомобильной и электротехнической промышленности, для отделки помещений, как упаковочный материал и т.д., но главным образом в строительстве. В США 40%, а в Западной Европе 75% ПВХ используют для производства труб. Его годовой выпуск в мире достиг 25 млн т (1999 г). Вместе с тем известно, что 2/3 диоксинов при сжигании мусора связано с наличием в нем ПВХ.

Полистирол — продукт полимеризации стирола. Это прочный бесцветный полимер, легко окрашиваемый в разные цвета. Имеет высокие механические характеристики: прочность при сжатии 100 МПа, при изгибе 80 МПа, при растяжении 35-40 МПа, обладает высокой стойкостью к радиоактивному излучению. Он широко применяется для изготовления пенопластов, используемых для упаковки и теплоизоляции.

Полипропилен — продукт поликонденсации пропилена C_3H_6 . По ряду физико-механических свойств он превосходит полиэтилен, ПВХ и полистирол. Эта пластмасса теплостойка ($150^\circ C$), устойчива к старению, истиранию, практически не поглощает влаги, имеет низкий коэффициент линейного расширения, прочна. Ее применяют для изготовления многих электрических и бытовых деталей, канализационных труб.

Фторопласты — продукты полимеризации производных этилена, в которых атомы водорода полностью (фторопласт-4) или частично заменены атомами фтора, а также хлором (фторопласт-3). Плотность фторопласта-4 составляет до $2,2 \text{ г/см}^3$. По химической стойкости он превосходит все известные пластмассы и металлы, не смачивается водой и не набухает, отличается высокими антифрикционными свойствами и теплостойкостью. Температурный интервал применения фторопласта-4 изменяется от -269 до $+260^\circ C$, а разлагается он при $415^\circ C$. Его недостаток — очень трудная переработка в изделии, обычно осуществляемая на металлорежущих станках.

К поликонденсационным относятся феноло-альдегидные, аминокформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные, полиамидные, кремний-органические и другие смолы, большей частью термореактивные. Изделия на их основе отличаются от термопластичных пластмасс отсутствием текучести под нагрузкой, возможностью эксплуатации в относительно широком интервале температур. Однако эти смолы более хрупки, чем полимеризационные, а пластмассы на их базе непрозрачны, так как содержат наполнитель. Их производство сопровождается выделением отходов. В изделия они перерабатываются преимущественно методом прессования.

Наиболее распространенными в данном классе пластмасс являются *фенопласты* (бакелиты), полученные на основе феноло-формальдегидных смол. Последние синтезируют по реакции поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом CH_2O в присутствии кислых и щелочных катализаторов. Фенопласты могут быть термопластичными и термореактивными. Их производят при температурах, не превышающих $100^\circ C$, и без избыточных давлений. В зависимости от применяемого наполнителя, фенопласты делятся на пресспорошки, волкнистые и слоистые пластики.

Технология изготовления *пресспорошков* включает перемешивание смолы с дисперсными наполнителями (древесная или кварцевая мука, графит, тальк), пропускание смеси через вальцы, размельчение полученных листов в порошок. Наиболее распространен наполнитель из древесной муки. Пластмассы на его основе имеют плотность $1,4 \text{ г/см}^3$, прочность при сжатии 150 МПа , при растяжении до 53 МПа , при изгибе 60 МПа , теплостойкость $100-110^\circ C$. Их используют в основ-

ном для производства ненагруженных технических деталей: выключателей, штепсельных розеток, вилок, телефонных аппаратов и изделий бытового назначения.

К *волоknистым* пластикам относят волокниты (наполнитель — хлопчатобумажные волокна), асбо- и стекловолотно. Из них наиболее высокими механическими характеристиками (прочность на сжатие, растяжение, изгиб 80-130 МПа) и теплостойкостью (280°С) обладают стекловолотонные материалы. Они используются для изготовления кузовов автомобилей, вагонов, шлюпок, катеров, труб, изделий бытового назначения и т.д.

Слоистые пластики в качестве заполнителей содержат хлопчатобумажные или шелковые (текстолит), асбестовые (асбестотекстолит), стеклянные (стеклотекстолит) ткани, бумагу (гетинакс) и древесный шпон.

Текстолит обладает высокими антифрикционными и диэлектрическими свойствами, пригоден для изготовления подшипников, зубчатых колес, электроизоляционных изделий повышенной прочности.

Асботекстолит имеет высокий коэффициент трения и применяется в качестве теплоизоляционного и фрикционного материала.

Стеклотекстолит отличается весьма высокими прочностью на растяжение (200-400 МПа), изгиб (400-680 МПа) и теплостойкостью (280°С). Его используют для изготовления деталей, несущих значительные рабочие нагрузки (в авиа-автомобиле-тракторо- и судостроении), а также для коррозионностойких трубопроводов, емкостей, реакционной аппаратуры и т.д.

Гетинакс широко применяется как электроизоляционный материал и для декоративной облицовки салонов самолетов, вагонов, кают, судов, стен, дверей и т.п.

Древесно-слоистые пластики отличаются от рядовой древесины и фанеры более высокими механическими свойствами и влагостойкостью. В качестве конструкционного материала они распространены в автомобиле- и вагоностроении, авиации, как облицовка на судах, в вагонах, самолетах, жилых помещениях и промышленных зданиях.

Особым видом материалов являются *газонаполненные* пластмассы. Это легкие и сверхлегкие композиции, получаемые при вспенивании эмульсии или раствора полимера воздухом или газом. Газообразные продукты могут образовываться в процессе отверждения полимера или выделяться при разложении пенообразователей. В ряде случаев вспениванию подвергают размягченную пластмассу — газом под давлением 10-25 МПа и при температуре 140-160°С.

Газонаполненные материалы разделяют на *пенопласты* и *поропласты*. В первых заполненные газом поры являются замкнутыми, а во вторых они сообщаются между собой. Широкое распространение по-

лучили пенополистиролы, пенофенопласты, пенополиуретаны, пеноэпоксипласты с плотностью 0,03-0,22 г/см³ и прочностью на сжатие 0,25-3,0 МПа. Основное применение этих материалов — тепло- и звукоизоляция в различных областях техники, в качестве амортизаторов, для изготовления плавучих и труднозатопляемых средств. Серьезный недостаток газонаполненных полимеров — их горючесть. Пламя, в них появившееся, практически не затухает.

Особенность пластмасс — их чрезвычайно медленное (50-100 лет) разложение в естественных условиях, что является серьезной причиной загрязнения окружающей среды. Поэтому в последние годы ведутся настойчивые работы по созданию и выпуску пластмасс с регулируемыми сроками службы. За 6-24 мес., иногда и меньше, они разлагаются под действием таких природных факторов, как солнце, вода, кислород воздуха, микроорганизмы и т.п., а затем ассимилируются почвой, включаясь в замкнутый биологический цикл. Их можно получить биосинтезом, модификацией природных полимеров, синтезом полимеров с биodeградиремыми связями и т.д. Уже достигнуты определенные успехи. Так, в Японии 41% выпускаемых пластиков относятся к биоразлагаемым. Они заменяют полистирол, полиэтилен, полипропилен (Остаева...). В США и Англии производят полиэтилен высокого давления с добавками крахмала, внедренного в его структуру. Крахмал легко уничтожается микроорганизмами, что приводит к ускорению биodeградации полимера.

Формование изделий из пластмасс производят прессованием, литьем под давлением, выдавливанием, штамповкой, склеиванием или сваркой различных частей или листов и другими методами. Основными факторами, влияющими на процесс формования, являются его температура, продолжительность и давление. После формования в необходимых случаях изделия подвергают механической обработке для удаления литников, заусениц и т.п.

11.4.4. Каучук и резина

Каучуком называют эластичные высокомолекулярные соединения, способные существенно изменять форму (деформироваться) под влиянием внешних сил и быстро принимать прежние очертания, когда действие этих сил устраняется. Эластичность или упругие свойства каучука объясняются тем, что образующие его макромолекулы линейной структуры находятся в обычных условиях в изогнутом, свернутом в спираль или закрученном состоянии, поэтому легко сжимаются или растягиваются, а при снятии нагрузки вновь принимают прежнюю форму. Упругие свойства и прочность каучуки сохраняют в сравнительно широком интервале

температур. Наряду с металлом, нефтью, газом и пластмассой каучук относят к числу важнейших народнохозяйственных и стратегических видов промышленной продукции, мировое потребление которого превысило 6 млн т/год. Трудно указать отрасль народного хозяйства, где бы не применялись изделия из каучука или на его основе.

Каучуки разделяют на натуральный (НК) и синтетический (СК). В течение длительного времени получали только натуральный каучук из млечного сока (*латекса*) тропического дерева гевеи (Бразилия, Малайзия, Индонезия и др.). Млечный сок получают из надреза на коре дерева, подобно живице, т.е. *подсечкой*. В латексе каучук находится в виде мельчайших грушевидных частичек (глобул), взвешенных в жидкости и заряженных отрицательно. Для снятия заряда с частиц к латексу добавляют коагулянты (разбавленные растворы муравьиной или уксусной кислоты). Астабилизированный коллоидный раствор выделяет каучук в виде рыхлого объемистого сгустка. Его отфильтровывают, тщательно промывают водой и пропускают через рифленые валки. Полученные листы каучука сушат и копят в камерах для улучшения его сохранности, а затем упаковывают в кипы. Натуральный каучук представляет высокомолекулярный полимер изопрена $(C_5H_8)_n$. Степень его полимеризации превышает 2000, молекулярная масса равна 136000-140000.

Изделия из натурального каучука высокоэластичны, прочны на разрыв и истирание, эксплуатируются при температурах от -68 до $200^\circ C$. К его недостаткам относятся набухаемость в маслах и растворителях, легкая окисляемость под действием солнечных лучей. Однако, несмотря на создание все новых синтетических сортов, НК сохраняет свое значение как один из наиболее высококачественных каучуков общего назначения, составляя свыше 90% в потреблении каучука.

Натуральный латекс в ряде случаев применяют непосредственно, без выделения из него каучукового компонента. Его используют в качестве клея, для пропитки тканей и изготовления микропористой резины.

Высокая стоимость натурального каучука, возрастающий спрос на резинотехнические изделия, стратегическое значение данной продукции продиктовали необходимость создания синтетических каучуков. Современный ассортимент отечественной продукции насчитывает свыше 300 видов СК. Решающую роль в его появлении сыграли работы С. В. Лебедева, по методу которого в 1931 г. в СССР был произведен первый в мире синтетический каучук. В значительной степени условно синтетический каучук разделяют на две группы: общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения используют для производства резиновых изделий массового потребления. В частности, около $\frac{2}{3}$ СК идет на изготовление шин (для авиационного и автомобильного транспорта, сельскохо-

зайственного и дорожного машиностроения). Особенно велик выпуск автомобильных шин, составивший в России в 1993 г. более 36 млн штук.

К *специальным* относят каучуки с некоторыми специфическими свойствами, позволяющими использовать их в более тяжелых условиях, например при повышенных (до $+250^{\circ}\text{C}$) и пониженных (-60°C) температурах, в средах с высоким содержанием жидкого топлива, масел, газонасыщенностью и т.п.

Ведущую роль в мировом производстве СК играют бутадиен-стирольный (БСК) и изопреновый (ИК) каучуки общего и бутадиен-нитрильный (СКН) каучук специального назначения.

Полимеризацию БСК осуществляют в водной среде при $5-50^{\circ}\text{C}$, используя батарею последовательно соединенных полимеризаторов, в которую подается заранее приготовленная эмульсия бутадиена (дивинила) со стиролом, водой и эмульгатором, например канифольным мылом. Полимеризаторы емкостью $12-20\text{ м}^3$, снабженные мешалками с частотой вращения $50-1450\text{ мин}^{-1}$, изготавливают из биметалла или покрывают кислотоупорной эмалью. Степень превращения в батарее эмульсии бутадиена C_4H_6 и стирола C_8H_8 в латекс составляет 60%. Из латекса выделяют непрореагировавшие мономеры и другие примеси, затем к нему добавляют коагулянты (хлористые натрий и кальций, серная или уксусная кислота) для выделения каучука. Последний отделяют от раствора, промывают, обезвоживают, формуют в виде лент, которые после сушки горячим воздухом припудривают тальком и сворачивают в рулоны. Исходная смесь мономеров содержит обычно 70 мас.% бутадиена и 30% стирола. Синтезированный каучук (БСК-30) имеет среднюю молекулярную массу 200000-300000.

Изопреновый каучук получают полимеризацией изопрена при $30-40^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов (лития или комплексного металлоорганического соединения). По своему составу и свойствам ИК приближаются к натуральным.

Бутадиен-нитрильный каучук отличается повышенной тепло-, бензо- и маслостойкостью. Его синтезируют сополимеризацией бутадиена и 17-40% нитрила акриловой кислоты $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$.

Общими недостатками перечисленных и других синтетических каучуков являются низкая термостойкость, некоторая размягчаемость, относительно невысокие свойства и неустойчивость к органическим растворителям. Эти недостатки в значительно меньшей степени присущи резиновым изделиям. Список их обширен: шины, транспортные ленты, приводные ремни, баки, трубопроводы, резиновая обувь, гидрокостюмы, прокладки, электроизоляционные материалы и т.д.

Резина — продукт взаимодействия каучука с другими веществами (*вулканизация*). При ее выполнении осуществляется поперечное сши-

вание линейных макромолекул каучука молекулами серы с образованием еще более крупных макромолекул с сетчатой структурой. В некоторых случаях эффекта вулканизации добиваются «безреагентно», например под влиянием радиации. Уникальным свойством резины является способность к большим (до 1000%) обратимым высокоэластичным деформациям.

Каучуки поступают на заводы резиновой промышленности в безводной форме (твердой или жидкой) или в виде латексов, содержащих около 30% каучука.

В состав резиновых смесей, помимо каучука, входят другие органические и неорганические компоненты, каждый из которых выполняет определенные функции: вулканизирующего вещества, наполнителя, пластификатора, противостарителя, ускорителя, красителя.

Вулканизирующие вещества — химические реагенты, необходимые для превращения каучука в резину. Важнейшим из них является сера. В зависимости от количества последней, различают *мягкую резину* (2-4%), *жесткую* — *полуэбониты* (12-12) и *эбониты* (30-50). Для некоторых каучуков вулканизаторами служат хлористая сера, органические перекиси, синтетические смолы, оксиды цинка и ртути.

Наполнители используют с целью уменьшить расход каучука. В этом качестве применяют порошки активные (сажа, каолин, оксид цинка) и инертные (мел, тальк), ткани из хлопка, шелка, капрона, нити из натуральных или синтетических волокон, металлическую проволоку или сетку (металлокорд в производстве шин и других изделий), стеклянные ткани.

Пластификаторы вводят для повышения степени гомогенизации резиновой смеси при ее приготовлении, придания резине мягкости и морозостойчивости. К ним относятся вазелин, стеарин, парафин, каифоль и т.п.

Противостарители (антиоксиданты) замедляют окислительные процессы, протекающие при переработке и эксплуатации резины. Эти процессы возникают под влиянием механических воздействий, солнечной радиации, воздуха и т.п. В качестве антиоксидантов используют вазелин, ароматические амины и другие вещества.

Ускорителями процесса вулканизации являются оксиды цинка, свинца, магния и т.д.

Красителями служат порошкообразные пигменты (охра, ультрамарин, сурик и др.) минерального и органического происхождения.

Во многих случаях в резиновую смесь вводят *регенерат* — отходы переработки использованных резиновых изделий, часто в виде резиновой крошки. Он значительно удешевляет стоимость и повышает пластичность выпускаемых материалов. В типичных резиновых смесях на

100 массовых частей каучука СК-30 приходится частей: 0,5-3,0 серы, 10-50 наполнителя, 2-10 пластификатора, 0,5-1,5 противостарителя, 0,1-3,0 ускорителя, 0,05-5,0 красителя.

В зависимости от общего количества добавок, различают резины *ненаполненные*, содержащие 95-98% каучука и не более 2-5% других веществ, и *наполненные*, в которых доля последних превышает 2-5%.

Процесс изготовления изделий из резины включает три основные стадии: приготовления сырой резиновой смеси, формования изделий, их вулканизацию (холодную или горячую).

Стадия *приготовления* предполагает размол материалов, например мела или каолина, их высушивание, просеивание, нагревание и размягчение пластификаторов и каучука, смешение всех компонентов. Смешение добавок с каучуком осуществляют в определенной последовательности: вначале вводят сажу, затем красители и другие вещества. Последней добавляют серу, чтобы избежать преждевременной вулканизации.

Для *формования* сырой резиновой смеси в изделия и полуфабрикаты применяют каландрирование, непрерывное выдавливание (шприцевание), литье под давлением, прессование.

Каландрирование заключается в пропускании резиновой смеси между валками, где она уплотняется и формируется в ленту, а затем разрезается на части. Из листов и пластин выкраиваются или вырубаются отдельные заготовки, из которых собирают изделия до его вулканизации.

Непрерывное выдавливание состоит в проталкивании предварительно уплотненной нагретой резиновой смеси через профильные отверстия в головке специального червячного пресса (шприц-машины) (рис. 11.5).

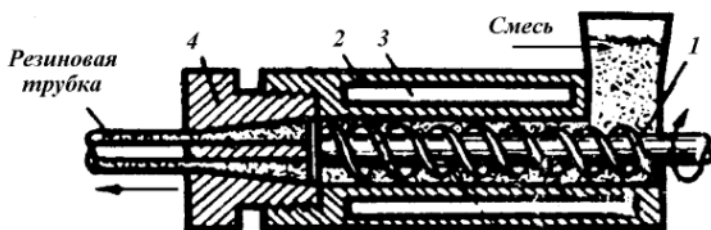


Рис. 11.5. Червячный пресс (шприц-машина)

1 — червяк; 2 — цилиндр; 3 — рубашка; 4 — сменная головка

Литье под давлением принципиально не отличается от применяемого в технологии металлов. *Прессование* ведут в металлических формах, в которых резиновая смесь одновременно и вулканизируется. Совмещение процессов прессования и вулканизации используют также

при изготовлении армированной резины. В этом случае металлическую сетку обмазывают резиновым клеем, закладывают ее в резиновую смесь и подвергают прессованию с вулканизацией.

Холодную вулканизацию реализуют при обычных температурах, обрабатывая изделия в течение 1-2 мин 2-3%-ным раствором хлористой серы. Растворителем ее могут быть сероуглерод, бензин или четыреххлористый углерод. При таком методе серу в резиновую смесь специально не вводят. В некоторых случаях используют гамма-облучение резиновых смесей, которое в принципе не требует использования вулканизаторов. Холодную вулканизацию применяют только для тонкостенных изделий, так как она связана с потерей растворителя и вредными условиями труда.

Горячую вулканизацию выполняют обычно при температурах 125-180°C в прессах и других аппаратах под давлением 0,3-0,6 МПа в атмосфере горячего воздуха, насыщенного пара или перегретой воды. Кроме того, используют технологию горячей вулканизации токами высокой частоты (без давления).

Основным способом соединения резиновых деталей является склеивание резиновыми клеями, получаемыми при растворении каучука в органических растворителях (бензине, бензоле и др.). Соединение осуществляют внахлестку, а также на заклепках, болтах, сшиванием. Детали из эбонита, которые хорошо поддаются обработке резанием, можно соединить на резьбе.

11.4.5. Воздействие на окружающую среду

Рассмотренные технологии производства и использования полимерных материалов характеризуются умеренным загрязнением воздушного бассейна и значительным — водного. На них приходится соответственно 5 и 25% всех промышленных поллютантов. Наиболее масштабны при производстве и использовании полимеров отходы химической переработки древесины и пластмассовые.

Отходы химической переработки древесины представлены прежде всего сточными водами. Основным загрязнителем в них является сульфитный щелок, выход которого в 10-12 раз больше массы целлюлозы. Он содержит свыше половины органических веществ исходной древесины: лигносульфоновые кислоты, сахара-продукты гидролиза гемицеллюлозы и др. По этой же причине сточные воды переработки древесины являются экологически наиболее опасными на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. Схема их очистки обычно включает аэрируемые пруды, системы анаэробного сбраживания, стан-

ции аэрации с двух- и трехступенчатой очисткой. В совокупности это обеспечивает конечную величину БПК не более 2-3 мг/л и 0,25-0,75 мг/л взвешенных веществ.

Однако существующие методы не всегда обеспечивают достаточную очистку сточных вод от щелочков. Значительная их часть спускается в водоемы, отрицательно воздействуя на растительные и животные организмы.

Производство пластмасс сопровождается значительными выбросами органических и неорганических веществ в атмосферу (около 500 тыс. т/год в мире), что в несколько раз превышает их в других технологиях. Спектр их разнообразен и, в частности, включает: пыль, оксид и диоксид углерода, непредельные углеводороды, стирол, фенол, формальдегид, метилметакрилат, уксусную кислоту.

Из методов подавления углеводородов наиболее доступно их сжигание в факеле. Это особенно приемлемо, когда экономически невыгодна утилизация тепла от сгорания. Помимо сжигания, для обезвреживания углеводородов используют термokatалитические методы. В обоих случаях продуктами окисления являются нетоксичные диоксид углерода и водяной пар. Часто экономически более выгодны абсорбционные и адсорбционные методы улавливания углеводородов, особенно при малых объемах выбросов.

Существенную экологическую опасность представляют твердые *отходы пластмасс*, что в значительной степени обуславливает их исключительная стойкость к воздействию окружающей среды. Вместе с тем 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.

Для сокращения продолжительности разложения отходов пластмасс в последние годы разрабатываются и выпускаются специальные типы полимеров с регулируемым сроком службы. Как правило, это *фото- и биоразрушаемые* материалы, которые под действием света, тепла, воздуха и микроорганизмов разлагаются до низкомолекулярных продуктов и ассимилируются в почве (подробнее в кн. 3, разд. 10.2.5).

Микробиология и биотехнология

12.1. Общие представления о микроорганизмах

Микробиология — одна из наук о живой природе, изучающая строение, жизнедеятельность, изменчивость и наследственность, эволюцию и систематику микроорганизмов, а также их практическое значение и применение (техническое и сельскохозяйственное, медицинское и ветеринарное, водное и почвенное). Микроорганизмы — иначе *микробы* — представляют собой мельчайшие особи растительного и животного происхождения, различимые лишь в микроскопе.

Важнейшая составная часть общей микробиологии — *химическая микробиология*, приложение которой к практическим задачам народного хозяйства составляет предмет биотехнологии. Микробиология изучает химию и биохимию микроорганизмов, их химический состав и строение, а также функцию свободных и конъюгированных (временно соединенных в процессе размножения) особей, обмен веществ прокариот и эукариот.

К *прокариотам* относятся *бактерии* и *цианобактерии* (сине-зеленые водоросли). Это преимущественно одноклеточные организмы, обладающие клеточной стенкой, но не имеющие оформленного ядра. Его роль выполняет молекула *дезоксирибонуклеиновой кислоты* (ДНК). ДНК является биополимером с молекулярной массой до сотен миллионов, состоящей из многих нуклеотидов — органических азотсодержащих веществ пуринового и пиримидинового основания. Она играет важнейшую биологическую роль, сохраняя и передавая по наследству индивидуальные признаки и свойства организмов. Ядерный материал бактерии не отделен от неядерной части клетки (цитоплазмы).

В 1978 г. было предложено выделить из прокариот *архивактерии*, представляющие собой своеобразные формы жизни и включающие три группы микроорганизмов: метанообразующие, облигатные галофильные и термоацидофильные бактерии. Все они обитают в экстремальных природных условиях. Однако необходимость выделения архивактерий из прокариот не стала общепризнанной у специалистов.

Бактерии весьма разнообразны по форме: сферические, овальные, палочко- и нитевидные, др. Многим из них присуща подвижность благодаря наличию жгутиков — органов движения (кишечная и сальная палочки, холерный вибрион и т.д.).

По типу дыхания или биологического окисления различают бактерии *аэробные* (живут в присутствии кислорода) и *анаэробные* (существуют в его отсутствие). По способности вызывать заболевания у экспериментальных животных бактерии делят на *патогенные* (болезнетворные) и *сапрофиты* (не болезнетворные).

Эукариоты имеют оформленное ядро, отделенное от цитоплазмы ядерной мембраной, а вся клетка разделена на специализированные компоненты (отсеки), ограниченные мембранами. В состав клеток входят важнейшие нуклеиновые кислоты: ДНК в клеточном ядре и РНК (рибонуклеиновая кислота) в *цитоплазме* — неядерной составляющей биологического вещества клетки.

К эукариотам относятся грибы, водоросли, лишайники и протисты, т.е. они включают как простейшие одноклеточные, так и многоклеточные растения и животных.

Грибы — обширная группа, насчитывающая свыше 100 тыс. видов. Отличительный признак большинства грибов — образование нитей, или гиф, вначале отдельных, затем переплетающихся и формирующих грибницу (таллон). Известны одноклеточные (низшие) и многоклеточные (высшие) формы грибов. Они могут размножаться как половым путем (совершенные грибы), так и бесполовым (несовершенные грибы).

Водоросли — это преимущественно автотрофные организмы, обитающие, как правило, в воде и почве.

Лишайники — симбиотические организмы, которые выживают лишь при тесном совместном взаимовыгодном существовании с другими видами. Они включают грибы, цианобактерии или зеленые водоросли. В частном случае гриб может окружать, например, цианобактерии или клетки водорослей и даже проникать в них, чем обеспечивается своеобразие физиологии таллона лишайника. Приспособляемость лишайников к внешним условиям исключительно велика, поэтому их встречают повсеместно: на различных скалах, почвах, деревьях, в воде, на металлических и бетонных конструкциях, стекле. Известно около 300 видов лишайников. Размножаются они либо вегетативно, т.е. используют способность к регенерации, либо половым и бесполовым путем за счет спор.

Протисты (протозойные организмы) — нефотосинтезирующие, одноклеточные эукариоты, являющиеся микроскопическими животными существами. Наиболее примитивные из них — жгутиковые формы, от которых затем произошли амебоидные и реснитчатые типы.

Помимо надцарств прокариот и эукариот, к живой материи относится надцарство *вирусов*. Общепринятого их определения до сих пор нет. По современным представлениям, это наименьшие организованные формы жизни, частицы (не клетки!), не обладающие собственным об-

меном веществ и стоящие на грани между живой и неживой природой. Это безусловные (облигатные) паразиты, содержащие какой-либо один тип нуклеиновых кислот — ДНК и РНК.

Вне клетки вирусы не размножаются, вне ее у них не осуществляется обмен веществ. Внутрь клетки они попадают, либо впрыскивая в нее свою нуклеиновую кислоту, либо при фагоцитозе (захвате и переваривании микробов и остатков разрушенных клеток) в его незавершенной версии. Проникнув в клетку, вирус начинает использовать ее систему биосинтеза белков и нуклеиновых кислот для воспроизводства собственных биополимеров. Таким образом, вирус становится паразитом на генетическом уровне. В клетке вирусы размножаются, его новые поколения выходят из нее с разрушением или без разрушения последней.

Вирусные ДНК могут также встраиваться в *геном* (совокупность генов) клетки-хозяина и размножаться далее как составная часть *хромосомы*. Последняя является структурным элементом клеточного ядра, в котором расположены гены — материальные носители наследственной информации, способные к воспроизведению. В химическом отношении ген соответствует участку молекулы ДНК, включающему от нескольких десятков до 1000-1500 нуклеотидов. Последние, являясь составной частью *нуклеиновых кислот*, в ядре клетки представлены ДНК (в ядерной части клеток нуклеиновая кислота состоит из РНК).

Те или иные вирусы заражают только определенные организмы и подразделяются на виды, вызывающие заболевания людей, животных, растений (*вириды*) или бактерий (*бактериофаги*). Вириды представляют короткие одонитевые циркулярные молекулы РНК с молекулярной массой 8-10 тыс. Бактериофаги содержат ДНК, однако имеются фаги, содержащие РНК.

По определению, все объекты микробиологии отличаются малыми размерами. Вирусы имеют диаметр 0,015-0,125 мкм, поперечник водорослей составляет от 1 до 17×10^3 мкм, нитей грибов — 3-7 и протистов — 3,5-600 мкм. Отметим, что не все водоросли относятся к микроорганизмам, например ламинария, длина которой достигает 50 м.

В природных условиях микроорганизмы находятся в составе *биогеоценозов*. Это сложная система, объединяющая на основе обмена веществ и энергии совокупность живых организмов (биоценоз) с неживыми компонентами и условиями обитания. К живым компонентам биогеоценоза относятся автотрофные и гетеротрофные организмы.

Автотрофные организмы способны создавать все необходимые для жизни вещества из неорганических. Этот процесс осуществляется за счет фотосинтеза, т.е. превращения углекислого газа и воды в органические вещества под влиянием энергии Солнца. Фотосинтез во всех случаях протекает с обязательным участием хлорофилла.

К *гетеротрофным организмам* относятся консументы (потребители), питающиеся другими организмами, и редуценты (восстановители): сапрофаги, поедающие гниющие остатки организмов, и сапрофиты — организмы, переваривающие остатки растений и животных (большинство грибов и микроорганизмов). Редуценты способствуют минерализации органического вещества, его переходу в состояние, усвояемое продуцентами.

12.2. Рост, развитие и размножение микроорганизмов

В каждое из этих понятий вкладывается четко определенный смысл. *Рост* — это увеличение размеров и массы клетки. Под *развитием* понимается усовершенствование во времени структур и функций клетки, унаследованных потомками от родительских форм. О *размножении* микроорганизмов говорят при увеличении во времени числа клеток популяции определенного вида в питательной среде.

Со времени образования нового поколения клеток все особи проходят определенный период роста, который для бактерий в оптимальных условиях занимает около 30 мин, для дрожжей (микроскопических грибковых организмов) — 40 мин. Рост микроорганизмов существенно зависит от условий их культивирования (состав и консистенция питательных сред, расположение на поверхности или в глубине их, с подачей или без подачи кислорода воздуха, иных газов).

Наиболее важно количество питательных веществ. В жидких средах оптимальными являются их следующие ориентировочные концентрации, г/л: доноров и акцепторов водорода — 2, источников азота — 1, углерода — 2-6, микроэлементов (серы, фосфора, магния) — по 0,05, ультрамикроэлементов и витаминов — по 0,0001-0,001.

Развитие бактерий трудно поддается отслеживанию из-за большой скорости их роста и размножения. В целом в ходе развития бактериальных клеток в них воспроизводятся и совершенствуются нуклеоды, рибосомы (внутриклеточные частицы, состоящие из белка и РНК), клеточные стенки, мембраны, капсулы. У грибов и протистов некоторые этапы развития удается проследить более четко, например от одноклеточной споры гриба до сформировавшегося многоклеточного организма.

При размножении в конкретных условиях среды обитания изменение численности образующихся популяций выражается так называемыми кривыми размножения. Последние для одноклеточных и многоклеточных существ различны (рис. 12.1).

Применительно к одноклеточным длительность первой *начальной стационарной фазы размножения* (1) зависит от вида микроорганизма,

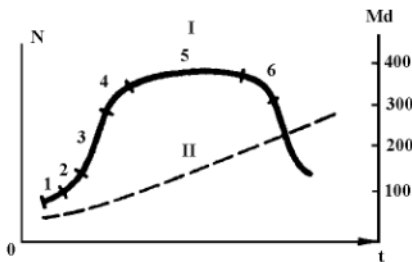


Рис. 12.1. Кривые возрастания биомассы одноклеточных (I) и мицелиальных (II) микроорганизмов

N — число клеток; Md — масса сухого мицелия; t — время

его возраста, качества среды и других факторов. Вторая фаза *ускоренного размножения* (2) обусловлена возрастанием частоты клеточного деления и увеличением числа клеток. В третьей, *логарифмической*, или *экспоненциальной*, фазе размножения (3) наблюдается равная продолжительность существования возникающих друг за другом поколений клеток. Если на оси ординат отложить логарифм числа клеток этой фазы, а на оси абсцисс — ее продолжительность, то получится прямая зависимость. Четвертая фаза — *уменьшение скорости размножения*. Она характеризуется ростом продолжительности существования следующего поколения клеток. Скорость размножения падает из-за истощения компонентов питательной среды, накопления продуктов обмена и других причин. В пятой *заключительной стационарной фазе размножения* общее число масса живых клеток достигает своего максимума. После этого наступает шестая фаза — *отмирание*, когда биомасса клеток уменьшается (рис. 12.1, кр. 1). В некоторых случаях процесс размножения прокариот может иметь две лаг-фазы, после которых следуют фазы ускоренного размножения и логарифмическая. Это связано с тем, что клетки селективно и последовательно употребляют вначале более доступный, а затем менее доступный субстрат. Следствием является наблюдаемый двуцикличный рост.

У нитчатых грибов отсутствует логарифмическая фаза, хотя она не исключается для растущих верхушек ГИФ-одноклеточных и многоклеточных нитей, образующих вегетативные (мицелий) и плодовые тела грибов. В поверхностных культурах выявляется прямолинейная зависимость между возрастом культуры и массой мицелия (рис. 12.1, кр. II).

Обычные размеры (диаметр) образующихся скоплений микроорганизмов характеризуется следующими значениями, мм: очень маленьких колоний — не более 1; маленьких (карликов) — 1-3; больших — 3-10; очень крупных — более 10 мм.

Внешние формы скоплений микроорганизмов достаточно разнообразны. Так, прокариотические организмы в жидких средах могут образовывать осадок, поверхностную пленку, кольцо по стенкам сосудов

на поверхности среды, равномерную мутность. Аналогичная картина наблюдается и для многих дрожжевых организмов. В частности, грибы-аэробы в стационарных условиях создают различной толщины пленки на поверхности жидких сред.

При росте и развитии грибов в погруженном (анаэробном) состоянии наблюдают их выращивание в виде гомогенной суспензии, зернистой массы, хлопьев или комочков, напоминающих вату.

Частота смены поколений зависит от многих факторов (рН, температуры, концентрации питательных веществ, аэрации, перемешивания).

Формы размножения микроорганизмов весьма многообразны и зависят от особенностей вида.

Большинство бактерий размножается путем бинарного деления. При этом клетки удлиняются, формируются поперечная клеточная мембрана и новая клеточная стенка, растущие внутрь.

У грибов различают *вегетативное* и *репродукционное* размножение. В первом случае эти микроорганизмы не имеют специальных органов и размножаются участками грибницы, почкованием, путем образования яйцевидных клеток (оидий), или хладоспор, простым делением. Репродукция реализуется с помощью спор, т.е. организм формирует специальные органы размножения, осуществляя его половым или половым путем.

Одноклеточные, нефотосинтезирующие, подвижные протисты размножаются, как правило, делением, а в некоторых случаях — половым путем.

Существование микроорганизмов немислимо без постоянной трансформации энергии, например: химической в тепловую у гетеротрофов, световой в химическую у автотрофов, химической в световую у светящихся бактерий. Эти трансформации происходят при обязательном участии ферментов.

Ферменты — глобулярные белки, обладающие каталитической активностью. Их молекулярная масса колеблется от 1200 до нескольких сотен тысяч. Они действуют в клетке по тем же законам, что и любые катализаторы, но значительно (в 10^4 - 10^9 раз) эффективнее последних. Так, одна молекула фермента каталазы может за секунду расщепить на воду и молекулярный кислород до 10 тысяч молекул образующейся в процессе биологического окисления и токсичной для организма перекиси водорода.

Другая особенность ферментов — высокая специфичность их действия. В противоположность небелковым катализаторам, которые могут ускорять многие химические реакции, каждый фермент действует лишь на один или очень небольшое число только «своих» природных соединений (субстратов). Благодаря этой особенности множество реакций в живых клетках катализируется и регулируется избирательно.

В зависимости от числа участников элементарного химико-биологического акта, реакции ферментативные, как и обычные химические, имеют нулевой, первый, второй и третий порядок. При повышении температуры на 10°C скорость ферментативных реакций увеличивается примерно вдвое, т.е. соблюдается правило Вант-Гоффа, справедливое для химических реакций. Однако это происходит в достаточно узком температурном интервале. При 100°C каталитическое действие большинства ферментов необратимо прекращается, так как белки являются термочувствительными структурами и при высоких температурах денатурируют.

Для каждого фермента существует *оптимальный* рН среды, изменение которого на две единицы в кислую или щелочную сторону приводит к почти полной потере активности.

Будучи по составу белковыми, ферменты могут быть представлены как простыми, так и сложными их соединениями. Во втором случае в их состав, кроме белковой части, входит добавочная группа небелковой природы — *коферменты*. Из последних многие оказываются витаминами или их производными. Белковая часть и небелковый компонент, каждый в отдельности, лишены ферментативной активности, но соединенные вместе приобретают характерные свойства биокатализаторов.

Кроме коферментов, известны *кофакторы* — вещества или ионы металлов, активизирующие деятельность ферментов. Как правило, они не входят в состав последних и выполняют функции промоторов обычных химических реакций. Наиболее часто кофакторами служат ионы кобальта, магния, марганца, цинка.

Ферменты сохраняют свои свойства и вне организма. Поэтому их успешно используют в различных отраслях промышленности. В последние годы, благодаря получению биокатализаторов, связанных с твердым носителем, так называемых иммобилизованных, сфера их практического применения значительно расширилась. В качестве носителей используют пористое стекло, целлюлозу, глину, полимерные материалы и т.д. Продукты, возникающие в результате каталитического действия нерастворимых ферментов, отделяются простым фильтрованием. Иммобилизованные ферменты устойчивы и могут быть многократно использованы в промышленных установках. Значительное распространение они получили в биотехнологических процессах.

12.3. Общая характеристика биотехнологии

В настоящее время биотехнология переживает бурное развитие и как наука, и как отрасль материального производства. Обычно под нею понимают техническое использование биохимических процессов,

протекающих в живой клетке. Согласно более точному определению Европейской федерации биотехнологов (1984 г.), *биотехнология* — это интегрированное использование биохимии, микробиологии и инженерных наук с целью технологического (промышленного) применения способностей микроорганизмов, культур клеток ткани и их частей.

Объектами биотехнологии являются преимущественно микробы (грибы, бактерии, вирусы, простейшие) или клетки других организмов (растений, животных), реже — биологически активные вещества специального назначения, например иммобилизованные ферменты-катализаторы синтеза или распада полимеров.

В оптимальных условиях биотехнологический процесс может дать до 100 г/л сухой биомассы. Бактерии за сутки способны переработать объем веществ, в 30-40 раз превышающий массу самих клеток. За это время при выращивании кормовых дрожжей в 1 м³ питательной среды достигимо получение около 30 кг белков. Для производства такого же количества животных белков необходимо иметь 100 коров, а для съема аналогичного количества растительных белков требуется 18 га посевов гороха.

Микроорганизмы, синтезирующие продукты или осуществляющие реакции, полезные для человека, составляют несколько сотен видов из более чем стотысячного общего их количества, известного в природе.

В сравнении с химическими и физико-химическими процессами биотехнология имеет ряд отличий. Она позволяет получать продукты при сравнительно низкой температуре, нормальном давлении, в относительно простом по конструкции оборудовании. Благодаря этому технологии обычно просты в оформлении, снижают капитальные вложения и эксплуатационные расходы. Важнейшими биотехнологическими методами являются микробиологические, составляющие основной предмет дальнейшего рассмотрения.

Для культивирования микроорганизмов зачастую пригодно достаточно дешевое и недефицитное сырье, например нефть и нефтепродукты, парафины, природный газ, сапропель (озерный ил) и т.п. Во многих случаях широко применяют сточные воды и побочные продукты промышленности, такие, как меласса, молочная сыворотка, отходы производства основной химической и целлюлозно-бумажной отраслей, нефтеотходы.

По механизму превращений и сложности реализации биотехнологические процессы можно разделить на три уровня.

До недавнего времени большинство микробиологических производств основывалось исключительно на использовании клеток микроорганизмов (*клеточный уровень*). Примеры: маслянокислое, молочно-кислое, спиртовое и другие виды брожения, окислительные процессы с

получением уксусной и лимонной кислот, производство большинства антибиотиков, дрожжей и т.д.

С 70-х годов 20 в. начали широко применять методы получения гибридных клеток, основанные на принципе слияния микробных протопластов (парасексуальная гибридизация). Это уровень *клеточной инженерии* в биотехнологических процессах. Таким путем удается повысить потенциальную активность исходных клеток в гибридном потомстве.

Еще большие возможности открывает *генная инженерия* (молекулярный уровень биотехнологических процессов), хотя носителем измененной наследственности молекул ДНК выступают клетки. В этом направлении достигнуты большие успехи. В частности, в наследственный аппарат микробных клеток сумели включить гены инсулина, соматотропного гормона человека и др.

Наиболее типичными промышленными методами биотехнологии являются крупномасштабное глубинное культивирование биообъектов в периодическом и непрерывном режимах, выращивание клеток растительных и животных тканей в особых условиях. Для культивирования аэробных микроорганизмов чаще всего используют ферментеры с необходимыми контрольно-измерительными приборами и автоматизацией. Они представляют собой герметичные цилиндрические емкости объемом от 50 до 200 м³, снабженные мешалками. При осуществлении аэробных процессов воздух в ферментеры не подается. Клеточные культуры растений выращивают чаще в стационарных условиях на твердой подложке в стеклянных или полиэтиленовых емкостях, для животных клеток используют стеклянные емкости. В подавляющем большинстве случаев биотехнологические процессы проводят в асептических условиях, исключающих попадание в питательную среду патогенных, а также сапрофитных микроорганизмов — конкурентов за питательные субстраты, антагонистов, потребителей или разрушителей конечной продукции, продуцентов токсических веществ.

Микробиологические производства многостадийны и, как правило, включают: подготовку питательной среды и инокулята, или посевного материала, засев основных аппаратов и ферментацию, отделение клеток от культуральной жидкости, выделение из нее целевого продукта. В некоторых случаях им являются клетки. В качестве первого варианта можно указать на выращивание мицелия гриба с последующим извлечением из него какого-либо антибиотика, в качестве второго — размножение дрожжей, применяемых как белковые добавки в рационе домашних животных.

У биотехнологии многообещающие перспективы. В частности, в ближайшем будущем специалисты надеются получать с помощью фотосинтеза органические соединения, водород (экологически чистое топ-

ливо), электроэнергию, превращать в аммиак атмосферный азот при обычных температуре и давлении. Задачи современной биотехнологии и ее важнейшей составной части микробиологии настолько разнообразны, что уже в настоящее время насчитывается ряд самостоятельных биотехнологических дисциплин: пищевой, медицинской, сельскохозяйственной, технической, санитарной и т.д.

12.4. Основные процессы промышленной биотехнологии

12.4.1. Пищевая, кормовая и медицинская промышленность

Продолжительное время биотехнологические процессы использовались только в пищевой и, позднее, легкой промышленности. Еще древние земледельцы обнаружили, что при добавлении дрожжей в тесто можно выпечь пышный и мягкий хлеб, а виноградный сок подобным образом превратить в вино. Традиционным для пищевой промышленности биотехнологическим процессом является брожение.

Брожение — это ферментативное расщепление органических веществ, главным образом *углеводов*, протекающее в анаэробных условиях под действием дрожжей, относящихся к классу грибов. Этот процесс служит источником энергии для деятельности микроорганизмов. Главным объектом расщепления при анаэробном получении энергии являются шестиуглеродистые сахара, в первую очередь глюкоза. Некоторые бактерии способны извлекать энергию, сбраживая пятиуглеродистые сахара, жирные кислоты или аминокислоты. Определяющую роль играют два основных процесса сбраживания: молочнокислый и спиртовой.

При *молочнокислом* брожении (гликолизе) шестиуглеродные молекулы глюкозы $C_6H_{12}O_6$ распадаются на трехуглеродные молекулы молочной кислоты, которые представляют собой единственный конечный продукт этого процесса. Такой тип расщепления глюкозы свойствен не только многим микроорганизмам, но и клеткам большинства высших животных, в том числе млекопитающих.

При *спиртовом* брожении молекулы глюкозы образуют две молекулы этилового спирта C_2H_5OH и две молекулы углекислого газа. Большинство других известных типов сбраживания глюкозы (муравьинокислый, маслянокислый, пропионовокислый, ацетоно-бутиловый и др.) является вариантами гликолиза.

Молочнокислородное брожение пригодно для приготовления молочных продуктов (кефира, кумыса, простокваши, ряженки), при квашении капусты и солении огурцов, хлебопечении, силосовании кормов, получении сенажа и т.д. Спиртовое брожение составляет основу получения вин, чистого этилового спирта. На пропионовокислом брожении построено созревание сыров.

Во многих случаях исходным сырьем для процесса брожения служат отходы. Так, для производства этилового спирта взамен пищевого сырья применяют отходы целлюлозно-бумажной промышленности (сульфитные щелоки). Из них же получают ацетон и бутиловый спирт.

Резюмируя, можно сказать, что анаэробное брожение является простейшим биологическим механизмом, обеспечивающим получение энергии из питательных веществ. Оно возникло вместе с появлением на Земле первых микроорганизмов, когда в ее атмосфере не было кислорода.

Важной отраслью народного хозяйства в ряде стран стало получение в промышленных условиях некоторых аминокислот — низкомолекулярных природных органических соединений, играющих большую роль в жизни живых существ, в частности являющихся основным элементом построения растительного и животного белков. Это касается прежде всего незаменимых аминокислот, т.е. не вырабатываемых человеческим организмом. Поэтому они обязательно должны поступать с пищей или кормом. При их отсутствии или недостаточном содержании возникает голодание без голода, нарушается биосинтез белка, замедляются рост и развитие организмов, падает продуктивность сельскохозяйственных животных, повышается заболеваемость людей. Введение в рационы 0,2-0,5% незаменимых аминокислот увеличивает продуктивность свиноводства и птицеводства на 10-13%, сокращает расход кормового белка на 25%. Особенно часто ощущается недостаток лизина, триптофана, треонина и метеонина.

Из незаменимых аминокислот в промышленных масштабах получают и применяют в пищевой промышленности лизин (в качестве питательного вещества), глутаминовую кислоту и глицин (ароматические и вкусовые добавки). Ежегодное производство глутаминовой кислоты в мире превышает 300 тыс. т, лизина — 200 тыс. т. Одна тонна лизина, используемая в комбикормовой промышленности, экономит 40-50 т фуражного зерна. Основным субстратом для выпуска лизиновой и глутаминовой кислот служит патока (меласса) — отход производства сахара.

Значительное развитие получила ферментная промышленность. И хотя из более чем 3000 выделенных ферментов только немногим свыше 20 внедрено в производство, а освоение биотехнологии подавляющего большинства ферментов — дело будущего, однако уже в настоящее время их применяют при приготовлении кормов, в пищевой индустрии, пи-

воварении, виноделии, выпуске соков. В последние 25 лет потребность в ферментах носит крупномасштабный характер, в частности освоено получение из сахарозы глюкозо-фруктозного сиропа с соотношением названных компонентов, равным 1:1. В промышленно развитых странах производят миллионы тонн такого сиропа. Кроме того, ряд полиферментных препаратов внедрен в сельское хозяйство, используется в стиральных порошках, кожевенной и текстильной промышленности.

Важное значение приобретает применение иммобилизованных ферментов микроорганизмов. Иммобилизация ферментов и клеток стала основной новой технологической дисциплины — инженерной *энзимологии*.

Клетки микроорганизмов служат источником природных белковых продуктов. В Германии уже во время Первой мировой войны был разработан и использовался в широких масштабах технологический процесс культивирования пивных дрожжей. Их добавляли главным образом в супы и колбасы. В период Второй мировой войны важным компонентом питания в Германии стали пищевые дрожжи. Как добавки к некоторым продуктам питания они используются также в отдельных странах Юго-Восточной Азии. Цианобактерии, содержащие более 60% белка, издавна являются традиционными продуктами питания у жителей Северного Чада. Перспективны и некоторые микроводоросли.

Однако наиболее широкое распространение получило производство белковых одноклеточных организмов в качестве кормовых добавок скоту. Введенное относительно недавно (1996 г.) понятие «белок одноклеточных организмов» подразумевает анактивированные цельные клетки бактерий, дрожжей и нитчатых грибов.

Сырьем для наработки микробного белка служат отходы сахарного и крахмало-паточных производств, других сельскохозяйственных культур (лузга подсолнечника и риса, кукурузные кочерыжки, жом сахарного тростника), деревообрабатывающей и целлюлозной, нефтеперерабатывающей, молочной и газовой промышленности, торф.

В свое время СССР был единственной страной в мире, начавшей выпуск микробиологического белка (сухая биомасса дрожжей — БВК) индустриальным методом. Объем БВК (белкового витаминного концентрата) превышал 1 млн т в год, причем 40% выпускалось на основе гидролизатов древесины и сельскохозяйственных отходов и 60% — на базе очищенных нормальных парафинов нефти. По своим питательным качествам, содержанию витаминов, незаменимых аминокислот и липидов БВК не уступает соевому белку, а по некоторым показателям его превосходит. Добавление в корма сельскохозяйственных животных микробиологического белка увеличивает привесы, экономит фуражное зерно (до 5 т на 1 т БВК). Однако на пути его дальнейшего использования встали вредное аллергическое влияние БВК и более низкие

консистентные свойства мяса животных, полученного при скармливании этой добавки (разд. 12.5).

Определенное значение для пищевой промышленности приобретают полисахариды, в частности ксантаны — смолы, аэробно синтезируемые микробами на глюкозной среде. Их добавляют во многие пищевые продукты в качестве загустителей и стабилизаторов, применяют в производстве косметических товаров и фармацевтических препаратов.

В СССР было освоено культивирование клеток высших растений, налажено промышленное производство клеток женьшеня. На промышленную основу поставлено клональное (вегетативное) разведение растений, например при выращивании гвоздики, безвирусного картофеля.

Важную область медицинской биотехнологии составляет выпуск вакцин, гормональных (физиологически активных) препаратов, витаминов. В нашей стране осуществлен микробиологический синтез витаминов В₂, В₁₂, С (аскорбиновой кислоты). Созданы бактериальные штаммы-продуценты интерферонов — гликопротеидов, состоящих из молекул белка и углеводов. Они образуются в клетках при вирусной инфекции и обеспечивают неспецифический противовирусный иммунитет. Выведены также штаммы-продуценты гормона роста человека и ряда сельскохозяйственных животных.

Особое место в биотехнологии занимает промышленность получения антибиотиков — веществ биологического происхождения, подавляющих рост бактерий и других микроорганизмов, а также вирусов и клеток. Антибиотики синтезируются главным образом лучистыми грибами. Их арсенал насчитывает тысячи веществ, многие из которых нашли применение в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. В настоящее время промышленность по их производству — одна из наиболее развитых отраслей биотехнологии, базирующаяся на мощных по технической вооруженности предприятиях. Ею выпускается около 100 антибиотиков (известно более 6000), относящихся главным образом к пенициллинам, цефалоспорином, аминогликозидам, тетрациклидам и макролидам. Уже к началу 80-х годов 20 в. мировая промышленность давала в год около 25 тыс. т антибиотиков, в том числе 17 тыс. т пенициллина и 5 тыс. т тетрациклинов. По валовому производству антибиотиков лидируют США, СССР занимал второе место.

12.4.2. Получение энергии из биомассы

Растительный покров Земли составляет более 1800 млрд т сухого вещества, что энергетически эквивалентно 3×10^{22} Дж. Последняя

цифра соответствует известным запасам энергии полезных ископаемых. Леса составляют около 68% биомассы суши, травянистая экосистема — примерно 16%, возделываемые земли — 8%. Ежегодно на Земле при помощи фотосинтеза производится 173 млрд т сухого вещества, что в 20 раз превышает используемую энергию полезных ископаемых и в 130 раз — энергию, содержащуюся в пище 6 млрд обитателей планеты. Значительная доля энергетического потенциала биомассы, эквивалентная примерно 3 млн т нефти в сутки, приходится на бытовые нужды. В сельской местности тепло от сжигания биомассы (дров, древесного угля, сухого коровьего навоза и т.п.) составляет зачастую свыше 85% всего энергопотребления.

В настоящее время основным направлением промышленного производства энергии из биомассы является получение этилового спирта (этанол) и биогаза.

Производства этилового спирта. Этанол применяется как растворитель, экстрагент и антифриз. Он служит также субстратом для синтеза других растворителей, красителей, фармацевтических препаратов, смазочных материалов, моющих средств, взрывчатых веществ, смол, синтетических волокон и т.п. В последние годы особенно интенсивно развиваются работы по использованию этилового спирта как топлива в двигателях внутреннего сгорания. В этом качестве его можно употреблять либо в безводном виде (99,8%), либо в форме гидратированного этанола (94%), не смешанного с бензином, либо в количестве 20% в смеси с ним. В последнем случае этанол на 15-20% эффективнее, чем как непосредственный заменитель бензина.

В основе биотехнологии этанола лежит процесс спиртового анаэробного сбраживания углеводов (глюкозы), передаваемого суммарной реакцией:

$$C_6H_{12}O_6 + 2ADP + 2P_n \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH + 2ATP + 2H_2O, \quad (12.1)$$

где ATP — аденозинтрифосфорная кислота; ADP — аденозиндифосфорная кислота; P_n — неорганический фосфат.

ADP и P_n 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.

Из растений, продуцирующих этиловый спирт, наиболее перспективны сахарный тростник, кукуруза, маниок, земляная груша, сахарная свекла, меласса. Работы по их использованию интенсивно развиваются в Бразилии, США, Франции, Японии, Индии и ряде других стран. В частности, в Бразилии этанол, получаемый из сахарного тростника, заменил более 90% внутреннего потребления бензина уже в 2000 г.

На предприятиях по переработке сахарного тростника его делят, целлюлозу (жом сахарного тростника) удаляют из сока и сжигают, тепло используют для производства энергии. Сок концентрируют и стерилизуют, а затем подвергают брожению. Раствор, содержащий 12% этилового спирта, отделяют от твердого продукта брожения и подвергают перегонке с получением этанола. Остающаяся жидкость (стиллаж) может быть использована при производстве удобрений. Кубовый остаток перегонки спирта (барда) применяется в качестве корма сельскохозяйственных животных.

Многие обещают разработки, направленные на получение этилового спирта из маниока (Бразилия, Япония и др.). В частности, из 1 т маниока можно получить 80 л этанола, а из такого же количества сахарного тростника — только 65 л.

Производство биогаза осуществляется в результате метанового «брожения», или биометаногенеза, — давно известного процесса превращения биомассы в энергию. Метаногенез открыт в 1776 г. Вольтой, установившим наличие метана в болотном газе. Последний содержит 65% метана, 30 — углекислого газа, 1% сероводорода и незначительное количество азота, кислорода и монооксида углерода. Один кубометр биогаза в нормальных условиях по теплотворной способности эквивалентен 0,6 м³ природного газа, 0,75 л нефти или 0,65 л дизельного топлива.

В качестве исходного сырья для производства биогаза может быть привлечено значительное количество отходов и побочных продуктов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности (соломы, рисовой шелухи, древесных, навоза, зеленой части и т.п.). В ряде стран (Германия, Франция, Япония, Индия, Китай, Израиль, Филиппины и др.) имеются многочисленные промышленные установки по получению биогаза из этих материалов. Подсчитано, что подобная переработка всех образующихся во Франции сельскохозяйственных и зеленой части бытовых отходов позволит производить метансодержащий газ в количествах, полностью покрывающих нужды страны в природном газе. И хотя в энергоконверсию вовлекается не более половины исходного органического материала, однако, например, при использовании коровьего навоза выделяющийся биогаз дает тепла на 20% больше, чем при полном сгорании навоза. С 1 кг органического вещества получают 0,6 м³ и более биогаза, содержащего не менее 60% метана. С 1 т навоза можно выработать 70-73 м³ биогаза. Наряду с биогазом при метановом сбраживании сельскохозяйственных отходов выделяется ценная масса, которая пригодна для удобрения почв и рекультивирования земель.

В биометаногенезе участвуют три группы бактерий. Первая перерабатывает органические субстраты в масляную, пропионовую и молоч-

ную кислоты. Вторая преобразует эти органические кислоты в уксусную кислоту, водород и углекислый газ. Затем метанообразующие бактерии в присутствии водорода превращают углекислый газ в метан. Связывание в этом процессе водорода предупреждает возможное ингибирование деятельности уксуснокислых бактерий. Последние и метанообразующие микроорганизмы образуют симбиоз.

Метановое брожение как технологический процесс реализуют, используя водонепроницаемые цилиндрические цистерны (дайджестеры), изготавливаемые из кирпича, бетона или стали. Для поддержания постоянных температурных условий их заглубляют в землю и в странах с холодным климатом в необходимых случаях подогревают. Загрузка ферментируемого материала в аппарат производится через боковые отверстия. Над дайджестером устанавливается стальной, из нейлона или других материалов цилиндрический купол, служащий газосборником (рис. 12.2). В нем обычно есть трубка для отвода биогаза. Купол полностью изолирует дайджестер от атмосферы, так как весь процесс необходимо проводить в строго анаэробных условиях. Типичный объем аппарата для отдельных сооружений составляет 300-800 м³, а на предприятиях для централизованной обработки — до 5000 м³ (Weiland...).

Смесь сбраживаемых материалов, как правило, засеивается ацетогенными или метаногенными бактериями или отстоем из другого дайджестера. Оптимальные условия получения биогаза: рН 6-8; температура 30-40°C для мезофильных и 50-60°C для термофильных бактерий; перемешивание суспензии сбраживаемых веществ во избежание их расслоения; дробление перед сбраживанием крупных комков, мешающих метанообразованию;

продолжительность процесса 2-4 недели. Максимальный выход биогаза достигает 4-6,5 м³/сут. на 1 м³ цистерны дайджестера.

В последние годы получает распространение производство биогаза из органических отходов свалок и полигонов. Биогаз этих мест содержит 40-65% СН₄, 35-50% СО₂ и небольшое количество примесей. Запасы его значительны. В частности, в Великобритании тепло биогаза свалок эквивалентно



Рис. 12.2. Промышленные дайджестеры для производства биогаза из навоза свиней в Шатийон-ан-Ванделэ, Иль-эт-Вилэн (Франция)

2,5 млн т угля в год. При сгорании 1 м^3 биогаза образуется 18-25 МДж/ м^3 тепла. Расчетная продолжительность выделения биогаза составляет 50-100 лет.

Основой газосборной системы полигонов бытовых отходов являются вертикальные газосборные скважины, шахтные колодцы или горизонтальные газоприемные трубопроводы, уложенные в толще отходов. Днище, борта и кровля полигонов в участках газовыделения должны быть изолированы. Желательное условие состоит в удалении из биогаза перед его использованием влаги, сероводорода, диоксида углерода, например промышленно освоенными методами селективной адсорбции и мембранных технологий.

В настоящее время общее количество биогаза, получаемое в мире, оценивается в 5,15 млрд м^3 /год, что эквивалентно 1000 МВт электроэнергии. Основное направление его утилизации — применение в качестве топлива на установках сжигания, общее количество которых в мире превышает 480, из них более 50% — в США и свыше 30% — в Европе. Имеются также достаточно крупные установки, использующие биогаз для выработки электроэнергии. Так, на испанском заводе Cogersa, сжигая до 40 млн м^3 /год биогаза, вырабатывают 30 млн кВт/год. На электростанции в г. Бохуме (Германия) для получения электроэнергии сжигают ~ 14 млн м^3 /год биогаза центральной мусорной свалки.

12.4.3. Другие процессы

Весьма перспективной областью микробиологической промышленности представляется производство биологических инсектицидов на базе некоторых видов бацилл. Последние в процессе роста синтезируют большое количество (до 40% от массы клетки) белковых протоксина. В пищеварительном тракте листогрызущих насекомых оно превращается в токсин (ядовитое белковое вещество) избирательного действия, убивающее этих насекомых, но безопасное для человека и теплокровных животных, не представляющее опасности для пчел и ряда других используемых человеком животных организмов. В нашей стране несколько типов бактериальных инсектицидов применяется для защиты лесов, овощных культур, хлопчатника.

В течение длительного времени производят бактериальные удобрения (живые азотфиксирующие бактерии). Выпускают как симбионты бобовых (нитрогин), так и удобрения для овощных культур на базе свободно живущих азотфиксаторов (азотобактерин). Такими удобрениями в СССР обрабатывались миллионы гектаров посевов.

Процессы брожения, преимущественно маслянокислого, помимо получения пищевого сырья, используют для синтеза технических продуктов (муравьиной, молочной, пропионовой кислот, ацетонов, технических спиртов), в текстильной промышленности при первичной обработке льна, конопли, джута с целью отделения лубяных волокон от окружающей растительной ткани.

Ксантаты находят применение как технические красители, в полиграфии, при бурении нефтяных скважин в качестве добавки к буровому шламу.

Биотехнологические процессы, как уже рассматривалось (разд. 4.1.3, 6.2), имеют реальные перспективы широкого использования в гидрометаллургии цветных металлов, при подземном выщелачивании и обогащении руд бедных месторождений.

Все большее значение приобретает биохимическая очистка сточных вод, в том числе от цветных металлов.

Гигантское явление в развитии биотехнологий — клонирование живых организмов любой структурной сложности. Последствия этого события весьма неоднозначны, особенно в отдаленной перспективе, и требуют отдельного обстоятельного рассмотрения (кн. 2, разд. 1.9).

12.5. Опасности биотехнологии

Биотехнологические процессы, в частности те, что связаны с превращениями разнообразных органических веществ в ходе брожения и при метаболизме (обмене веществ) организма, вызывают химическое и биологическое загрязнение окружающей среды. Например, один пивоваренный завод способен дать в сутки около 10000 м³ стоков с окислительным потенциалом, эквивалентным его значениям у сточных вод города с 200-тысячным населением. Промышленное производство антибиотиков приводит к ферментации сточных вод, превращая их в основной источник загрязнения в фармацевтической подотрасли. Емкость используемых в биотехнологии ферментеров достигает 3000 м³ при диаметре и высоте до 16×20 м, а их производительность по исходному субстрату составляет 600 м³/сут. (более 200 тыс. м³ в год). Отходы ферментеров состоят из микробных клеток, продуктов метаболизма, неиспользованных компонентов культуральной среды, что сильно загрязняет водоемы, в которые их спускают.

Примером неприемлемого влияния выбросов микробиологического синтеза на состояние ОС и здоровье населения служат предприятия по производству кормовых добавок для скота (разд. 12.4.1). В СССР работало более 80 установок, производивших синтетический белок, из

них — 12 на парафинах нефти. Однако выяснилось, что выбросы биологических компонентов из технологических цехов приводят к загрязнению атмосферы, почвы и растений белоксодержащей пылью на расстоянии 4-5, а грибами-продуцентами — до 2 км от биохимических комбинатов. Большое количество штаммов микроорганизмов и препаратов микробного синтеза было отнесено к числу аллергенов II и III классов опасности. Среди населения резко возросло количество аллергических заболеваний органов дыхания и бронхиальной астмой. У детей, родившихся после пуска биохимических комбинатов, общие и аллергические заболевания увеличились соответственно в 1,4 и 2,3 раза. Все предприятия по производству БВК были закрыты в 1995-2000 гг. (Абдулнагимов).

Специфику в проблему загрязнения окружающей среды вносят методы геной инженерии. Большой частью они имеют дело с обычными кишечными бактериями, живущими в пищеварительной системе человека и широко распространенными в окружающей среде. Сконструированные штаммы могут очень легко распространяться и привести к серьезным последствиям. Правда, некоторые биологи считают, что потенциальная опасность здесь невелика, так как сконструированные генно-инженерным путем микробы имеют немного шансов выжить вне лабораторных условий. Такая точка зрения, по мнению других биологов, является легкомысленной, поскольку в будущей биоиндустрии для выращивания микробов, полученных методами геной инженерии, будут использоваться ферментеры емкостью в несколько кубометров, резко отличные по объему от сосудов, используемых в лабораториях.

Проблематичен вопрос о закономерности применения методов геной инженерии к человеку. Беспокойство связано с нечеткостью прогнозирования возможного их воздействия на здоровье людей и окружающую среду, а также с юридическими и этическими сложностями. В частности, представляется бесспорным право каждого человека быть объектом любых экспериментов, включая генетические, только с его согласия.

Опасности отдельных направлений биотехнологических исследований достаточно реальны. Это подтверждается тем, что ряд государств, некоторые ученые и исследовательские группы ввели добровольные самоограничения или полный мораторий на эксперименты в ряде биотехнологических направлений (клонирование человеческих клеток, выращивание человеческих эмбрионов в пробирках и т.п.). Решительную поддержку этим усилиям оказывает церковь, в частности католическая. Ее влияние на ученых ряда западноевропейских и других стран в этом плане весьма существенно.

Сельскохозяйственное производство

13.1. Общая характеристика

Сельскохозяйственное производство представляет сложную целостную, в первую очередь биологическую, систему воспроизводства энергии с участием природных, социальных, экономических и технических факторов. Главным его объектом являются почва, зеленые растения, домашние животные. Им соответствуют основные направления сельскохозяйственной науки и производства: почвоведение, земледелие с растениеводством, животноводство.

Почвоведение изучает происхождение, развитие, строение, состав и свойства почвы, закономерности ее распространения на поверхности суши, формирование и развитие в ней плодородия.

Земледелие исследует и применяет общие приемы выращивания сельскохозяйственных культур, разрабатывает способы оптимального использования земли, воспроизводства и повышения плодородия почвы для получения высоких и устойчивых урожаев.

Растениеводство — отрасль сельскохозяйственного производства и наука, в основе которых лежат видовые и сортовые формы полевых культур, особенности их биологии, требования к условиям среды и приемы выращивания урожаев высокого качества. Растениеводство подразделяют на ряд самостоятельных отраслей: полеводство, овощеводство, плодоводство, цветоводство, луговоеводство, лесоводство.

Животноводство имеет основной целью разведение (выращивание) сельскохозяйственных животных. Оно обеспечивает население продуктами питания (молоко, масло, мясо, яйца, мед), перерабатывающую промышленность — сырьем (шерсть, пух, мех, кожа). Животноводство делится на отрасли: скотоводство, свиноводство, птицеводство, овцеводство, коневодство, оленеводство, пушное звероводство, пчеловодство, шелководство, рыбоводство и др.

Сельское хозяйство СССР производило около $1/3$ национального дохода. Продукция отрасли и промышленные товары, получаемые из ее сырья, составляли $3/4$ товаров народного потребления. Сельскохозяйственные угодья занимали 27%, в том числе пашня — более 10% территории страны.

Сельское хозяйство дореволюционной России по продуктивности уступало развитым странам Западной Европы и США. В частности, урожайность зерновых в 1913 г. составляла в России 8,6 ц/га, а в указан-

ных странах — 18 ц/га. Однако преимущественно сельское (90%) население страны в целом обеспечивало себя и жителей городов необходимой продукцией, что исключало продовольственную зависимость от внешнего мира. Вместе с тем в количественном отношении преобладали мелкие и средние единоличники подворья, практически не выдававшие товарной продукции. Последнюю поставляли в основном крупные помещичьи имения и хозяйства нарождающейся сельской буржуазии (кулаков).

За годы Советской власти вместо миллионов мелких единоличных крестьянских дворов было создано самое крупное в мире сельское хозяйство. Энерговооруженность труда в колхозах и совхозах уже в 1966 г. была в 16 раз выше, чем в крестьянских хозяйствах дореволюционной России, а основные капитальные вложения в сельское хозяйство достигли 97,4% от уровня США. В 1960-1990 гг. удельный вес сельского хозяйства во всех капиталовложениях в национальную экономику возрос с 8 до 23%, что в 11 раз больше, чем в США (1,6%). Ежегодное производство тракторов и комбайнов превысило уровень США в 5-6 раз, внесение удобрений на 1 га посевов — в 1,4 раза. Объем господдержки производителей и потребителей продовольствия достиг в 1986 г. 95 млрд руб., а в 1991 г. — 119 млрд., или 12% валового внутреннего продукта (в США — 1%). Однако качественные показатели отрасли улучшились в значительно меньшей степени.

Урожайность зерновых в 1938-1950 гг. составляла менее 8 ц/га, т.е. была ниже, чем в 1913 г. В среднем по стране в лучшие, 70-е, годы 20 в., она не превышала 18 ц/га, а в 1996-1999 гг. снизилась до 11 ц (последнее место в Европе). В странах с развитым сельским хозяйством этот показатель в среднем достигает 70 ц. В ряде стран, например Голландии, привычной является урожайность пшеницы 80-100 ц/га. Голландская технология выращивания картофеля при ее соблюдении гарантирует 500 ц клубней с гектара. Перенесенная на наше землю и обслуживаемая голландскими инструкторами, она подтверждает указанный уровень; при замене их российскими крестьянами урожайность картофеля составляет 200 ц/га. При использовании отечественных технологий и сортов средняя урожайность картофеля 100-110 ц/га, не редкость более низкая — 30-70 ц/га.

Годовые надои молока от коровы в нашей стране в 50-е годы 20 в. составляли около 1000 л. В лучшие, 80-е, годы они не перешагнули 1500 л, а в ряде коллективных хозяйств составляли 800 л (ухаживаемая породистая коза дает до 1200 л). Обычный уровень надоев в странах развитого животноводства, в частности в США, достигает 8-10 тыс. и даже 10-12 тыс. л, но поощряется государственной политикой на уровне 6-8 тыс. л во избежание кризиса перепроизводства.

Производительность труда в сельском хозяйстве СССР, по различным оценкам, была равна 5-10% от достигнутого, например, во Франции, Нидерландах, США и Канаде. Этим различием объясняется и тот факт, что в указанных странах непосредственно сельскохозяйственным производством занято 2-4% трудоспособного населения, полностью удовлетворяющего их потребности в продовольствии и дающего значительные его излишки для экспорта. СССР при численности занятых в сельском хозяйстве не ниже 18% даже в наиболее благоприятные 1980-е годы импортировал до 30 млн т зерна ежегодно, существенную долю уборки урожая обеспечивало городское население всех возрастов и профессий. Принудительное привлечение жителей городов к сельскохозяйственным работам в мирное время, в отсутствие стихийных событий непреодолимой силы, является уникальным мировым опытом, отсутствующим в других цивилизованных странах.

В 90-х годах 20 в. положение в сельском хозяйстве России еще более ухудшилось.

Доля инвестиций в основной капитал сельского хозяйства в их общем объеме снизилась с 15,9 до 3,0%, в валовом внутреннем продукте — с 16,4 до 6,9%, в стоимости основных фондов — с 11,5 до 10,6%. Общие капиталовложения в сметных ценах 1991 г. уменьшились в 65 раз, в развитие социальной сферы села — в 14,5 раза. Доля убыточных сельскохозяйственных предприятий в 1999 г. достигла 60%.

Обеспеченность сельского хозяйства техникой по отношению к нормативным потребностям составила по тракторам 56%, по комбайнам и другим сельскохозяйственным машинам — 60%.

Ввод в действие орошаемых земель сократился со 195,5 тыс. га в 1986-1990 гг. до 27,6 тыс. га в 1991-1995 гг. и до 6,6 тыс. га в 1996-1999 гг. Общие посевные площади за 90-е годы 20 в. сократились со 117 до 90 млн га.

В настоящее время удобряется лишь 27% посевной площади, за последние 15 лет внесение минеральных удобрений на 1 га посевов сократилось в 5,8 раза, органических — в 4 раза.

В 1990-1997 гг. расход кормов на единицу продукции в молочном скотоводстве и птицеводстве возрос на 20%, в мясном скотоводстве — на 39%, в свиноводстве — на 54%. На производство единицы продукции во всем животноводстве в 1997 г. Россия расходовала на 1/3 больше особо ценных концентрированных кормов и на 1/5 больше, чем в США, в среднем всех кормов.

Импорт продуктов питания покрывает до 30-40% потребностей страны, а в крупных городах его доля составляет 70-80%. Вместе с тем из международной практики известно, что при закупке до 20% продовольствия страна теряет свою продовольственную независимость.

Доля расходов населения на продовольствие достигла 58%, причем 12% необходимого для личного потребления продовольствия производилось на подсобных хозяйствах граждан.

Сложившееся положение сельского хозяйства бывшего СССР и России соседствует с тем фактом, что 50% мировых запасов чернозема принадлежит нашей стране, а срез воронежского чернозема высотой в 2,0 м находился на постоянном хранении в Париже как эталон плодородия. Общая площадь почв черноземно-степной и черноземно-луговой зон составляет около 2,0 млн км². Имеющие место ссылки на неблагоприятные природно-климатические условия ведения сельского хозяйства в нашей стране представляются неискренними или дилетантскими, поскольку только в ее европейской части между 44-55° северной широты находится территория около 2 млн км², в совокупности превышающая общую площадь лежащих в этих же широтах наиболее крупных стран Западной Европы (Германия, Франция, Великобритания) почти вдвое. Сходные природно-климатические условия указанных районов России и Канады (одной из наиболее развитых в сельскохозяйственном отношении стран) являются дополнительным доказательством несостоятельности объяснения сложного положения в сфере продовольственного обеспечения нашей страны природно-климатическими условиями.

В чем же состоят реальные причины? Они являются следствием социально-экономического развития нашей Родины. Не останавливаясь на ряде второстепенных, отметим главные причины. Основная заключается в низкой мотивации эффективной работы отечественного крестьянина на протяжении всей истории государства Российского. Практически во все времена он не являлся собственником земли, в условиях крепостного права, общинного землепользования, коллективных и государственных хозяйств не приобрел и не мог приобрести навыки самостоятельного хозяйствования. Не менее важно признать существенно более низкий уровень общего и профессионального образования нашего сельского труженика, чем в развитых зарубежных странах. Так, в США право самостоятельного хозяйствования имеет только человек, который, помимо общего 12-летнего среднего образования, получил и специальное сельскохозяйственное минимум в объеме двухгодичного колледжа (аналога нашего техникума). Этого, конечно, нет в России. Более низкий уровень нашего образования подтверждается другими данными. Например, его средняя продолжительность составляет, лет: в США — 12,3; в Канаде — 12,1; в Японии — 10,7; в СССР и развивающихся странах — 7,7; в Анголе — 1,5; в Эфиопии — 1,1. При этом очевидно, что количество и качество образования в сельской местности нашей страны существенно уступает получаемому в городах, а доля сельского населения у нас более значительна, чем в странах постиндустриального развития.

Ряд экономистов и социологов приходит к вызывающему серьезную и обоснованную тревогу выводу, что наибольшей преградой на пути российских аграрных реформ является отсутствие подлинного крестьянина как носителя земледельческих знаний, культуры, трудовой этики. По их мнению, тип авторитетного крестьянина-книжника и умника, известный в России в период проведения реформ 1861 г., Столыпинской и доживший до 20-х годов нашего века, совершенно истреблен. Сегодняшнее сельское население, полагают они, не в состоянии выдвинуть из своей среды необходимую критическую массу субъектов рыночной экономики, способных противостоять давлению местных властей, администрации и односельчан.

Таким образом, нужны кардинальные изменения отношений собственности в сельском хозяйстве, законодательное закрепление купли-продажи и залога земли, понимание бессмысленности и искренности отъезда от надежд на устойчивое развитие в рамках бесконкурентной рыночной экономики. Однако и это не обеспечит быстрого улучшения современного сельскохозяйственного производства России. Тем не менее опыт развития мировой цивилизации показывает, что только такой путь может сделать «термодинамически вероятной» после естественной смены большей части ныне живущих поколений сельских тружеников саму возможность увидеть российское сельское хозяйство экономически состоявшимся, а российскому крестьянину позволит стать просвещенным, трезвым, спокойным и процветающим.

Дополнительные сведения о положении сельского хозяйства и в целом экономики России приведены в кн. 4, разд. 2.

13.2. Почвоведение

13.2.1. Понятие о почве и почвообразовании

Почва играет большую роль в природе и в жизни человеческого общества. Растения усваивают из нее воду и питательные элементы, сами становясь пищей для животных и человека. Таким образом, почва является условием поддержания и дальнейшего развития жизни на Земле.

В соответствии с современными представлениями *почвой* считается самостоятельное природное тело, образовавшееся в результате изменения верхней части земной коры при длительном и совместном воздействии растительных и животных организмов и микроорганизмов, климата, рельефа, а также производственной деятельности человека. Перечисленные и другие условия называются *факторами почвообразования* и существенно влияют на последнее.

Необходимым условием почвообразования является наличие процессов физического и химического выветривания (разрушения) поверхности горных пород. В результате *физического выветривания*, протекающего под воздействием воды, суточных и сезонных колебаний температуры, ветра, первичные горные породы и минералы разрушаются со значительным увеличением их удельной поверхности. Это интенсифицирует *химическое выветривание* под влиянием воды, углекислого газа, кислорода, температуры и других факторов с образованием вторичных минеральных соединений. Однако только физические и химические процессы не могут превратить горную породу в почву. Решающим является *биологическое выветривание* — физическое разрушение и химическое изменение горных пород и минералов под действием живых и мертвых растительных и животных организмов, продуктов их жизнедеятельности и распада.

Общая схема почвообразовательного процесса сводится к следующему. На продуктах физического и химического выветривания вначале поселяются низшие организмы, среди которых выделяются автотрофные бактерии и микроскопические водоросли. Низшие растения извлекают из породы труднодоступные элементы и связывают азот, создавая условия для поселения новых, более сложных растительных сообществ, включая высшие. Последние интенсивно накапливают органическую массу, служащую пищей для животных организмов. После отмирания живого вещества часть разложившихся остатков идет на синтез новых сложных органических соединений, которые накапливаются в почве в виде гумуса. Другая их часть минерализуется при помощи микроорганизмов и возвращается в окружающую среду, становясь источником пищи и энергии для новых животных и растений. Таким образом, в природе совершается *биологический круговорот веществ*, прежде всего углерода и азота, а в верхних слоях почвы концентрируются элементы питания растений (азот, фосфор, сера, калий, кальций и т.п.). При этом материнская порода приобретает новое качество — плодородие, свойственное только почве. Последняя отличается от породы не только своим составом и свойствами, но и рядом внешних (морфологических) признаков, главные из которых строение, мощность почвы и ее отдельных горизонтов, окраска (цвет), гранулометрический состав, структура.

Под *строением* (профилем) почвы понимается совокупность генетически связанных ее горизонтов, идущих от поверхности до не тронутой почвообразованием материнской породы и последовательно сменяющих друг друга. Генетические горизонты обусловлены почвообразовательными процессами, протекание которых приводит к расчленению почвенной толщи на отдельные связанные между собой слои. Их принято обозначать начальными буквами латинского алфавита:

A_0 — *лесная подстилка*, образующаяся на поверхности почвы и состоящая из неразложившихся или полуразложившихся продуктов лесного опада (хвоя, кусочки коры, веточки и т.п.) и остатков травянистой растительности;

A_d — *дернина*, поверхностный горизонт, формирующийся под травянистой растительностью (особенно луговой), густо переплетенный корнями растений;

$A_{\text{пах}}$ — *пахотный* горизонт, измененный на глубину постоянной обработки поверхностный слой почвы;

A — *гумусовый* горизонт. Образуется в верхней части профиля и отличается накоплением и максимальным содержанием гумуса и питательных веществ. Для него нехарактерны процессы разрушения алюмосиликатной части и вымывания продуктов разрушения (черноземы, каштановые почвы, сероземы и др.);

A_1 — *гумусо-элювиальный* горизонт аналогичен гумусовому, но отличается от него морфологически выраженным процессом разрушения и выщелачивания минеральных соединений вниз по профилю (подзолистые, дерново-подзолистые почвы, красноземы и др.). В результате гумификации и накопления гумуса горизонты A и A_1 имеют наиболее темную окраску по сравнению с другими;

A_2 — *элювиальный* горизонт, характеризующийся интенсивным разрушением минеральной части и вымыванием образующихся продуктов и илстых частиц в нижележащие горизонты. Накопления органического вещества в этом слое не происходит (подзолистые, дерново-подзолистые почвы, красноземы). Вымывание гумуса, соединений железа и других красящих веществ, накопление кварца, аморфного кремнезема и других аналогичных минералов обуславливает светлую (белесую) окраску элювиальных горизонтов. Вымывание является следствием процессов кислотного разрушения (оподзоливания) и щелочного разложения (осолодения) минеральных частиц почвы;

B — *иллювиальный* (переходный) горизонт, в котором происходит накопление продуктов, вымываемых из верхней части профиля. Он может быть обогащен илом, оксидами железа и алюминия, карбонатами, гипсом, органо-минеральными, органическими веществами;

C — *материнская порода*, слабо затронутая новообразовательным процессом горная масса, из которой формируется данная почва;

D — *подстилающая порода*, наблюдается в том случае, когда профиль создается на одной породе, а ниже его располагается порода с другими свойствами.

Нередко между основными горизонтами выделяются переходные, сочетающие признаки выше- и нижележащих горизонтов, например A_0A_1 , A_1A_2 , A_2B , BC и т.д.

Мощность, выраженность того или иного горизонта зависят от характера, степени развития почвообразовательного процесса и могут колебаться от нескольких сантиметров до 1 м и более.

Мощность почвы — это толщина почвенного слоя от поверхности до слабо затронутой почвообразовательным процессом материнской породы. В большинстве случаев она колеблется от 40-50 до 100-150 см, хотя нередко наблюдается существенно иной: не более 25-30 см в тундре и до 200-300 см на некоторых черноземных землях

Окраска почвы определяется соединениями, входящими в ее состав. Темный (серый или черный) цвет придают почве гумусовые вещества и соединения марганца; светлый (белый или светлосерый) — оксиды кремния, карбонаты кальция и магния, глинистые минералы; красный, коричневый или бурый — оксиды железа. Сочетание различных цветов может образовывать самые разнообразные оттенки, что находит отражение в соответствующих названиях почв в зависимости от преобладающего в них цвета: черноземы, красноземы, желтоземы, сероземы, каштановые.

Гранулометрический состав определяет соотношение в почве частиц различных размеров, представленных каменной фракцией, гравием, песком, пылью, илом и коллоидами (гл. 3). В зависимости от отношения основных фракций (песка и глины), почвы разделяют на песчаные, супесчаные, легко-, средне-, и суглинистые, глинистые (легкие, средние и тяжелые).

Гранулометрический состав почвы влияет на многие другие ее свойства (плотность, порозность, влагоемкость, водонепроницаемость, воздушный и тепловой режим и т.п.). В агрономическом отношении лучшими считаются суглинистые и супесчаные почвы, имеющие наиболее оптимальные сочетания водного, воздушного и теплового режимов.

С гранулометрическим составом тесно связана структура почвы: округлая, пластинчатая, столбчатая, призматическая, глыбистая и т.д. Под *структурой* понимаются агрегаты различной формы, на которые распадается почва при механическом воздействии. Оптимальными являются макроагрегаты диаметром 0,25-10 мм, нежелательны микроагрегаты (менее 0,25 мм) и глыбы (более 10 мм).

13.2.2. Химический состав, свойства и плодородие почвы

Почва является сложным природным телом, состоящим из твердой, жидкой и газообразной фаз.

Твердая фаза включает три группы химических веществ: минеральную, органическую и органо-минеральную. Последняя возникает при взаимодействии органических и минеральных соединений. Минер-

ральная часть достигает 90-95% массы твердого. Лишь в органогенных (торфяных) почвах ее доля не превышает 15-20%.

В состав твердой фазы входят почти все известные химические элементы, но в наибольшей степени в ней представлены, мас. %: кислород (49), кремний (33), алюминий (7,13), железо (3,80), углерод (2), кальций (1,37), калий (1,36), натрий (0,63), магний (0,63). Валовой химический состав минеральной части на разных горизонтах включает, мас. %: 65-83 SiO₂, 9-16 Al₂O₃, 1,5-5 Fe₂O₃, 1,5-10 CaO, 1-2 MgO. Органическая (гумусовая) составляющая почвы — 0,1-2%.

Другие химические элементы находятся в почве в незначительных количествах, однако играют большую роль в питании и развитии растений (разд. 13.3.1). К их числу относятся азот, фосфор, сера, а также микроэлементы (бор, марганец, молибден, медь, цинк, кобальт, йод, фтор и др.).

Компонентами органической составляющей почвы являются неразложившиеся или находящиеся на различных стадиях разложения остатки высших и низших растений, микроорганизмов и животных, обитающих в почве, а также специфическое вещество — гумус (перегной). Гумус представляет важнейшую часть почвы, достигая 60-90% ее органической массы, и является показателем плодородия.

Роль гумуса в почвообразовании и плодородии состоит в следующем. Он и его производные активно участвуют в биологическом выветривании горных пород и минералов, формируют гумусовый слой. Последний обладает большой сорбционной емкостью и поглощает из почвенного покрова, замедляет вымывание в нижнюю часть профиля или в грунтовые воды ряда катионов, необходимых для питания растений. Им же поглощаются попадающие в почву токсичные вещества и тяжелые металлы, что препятствует их вымыванию в грунтовые воды и загрязнению подземных акваторий. Кроме того, гумус склеивает и цементирует механические элементы почвы, влияя на ее водно-воздушный режим. При его разрушении образуется большое количество углекислого газа, нужного растениям при фотосинтезе. В некотором количестве водорастворимые формы гумуса непосредственно усваиваются растениями, стимулируя их рост и развитие.

Накоплению гумуса и улучшению его состава благоприятствует ряд факторов: нейтральный или близкий к ней рН среды, насыщенность почвы основаниями, хороший водно-воздушный режим. Под последним подразумевается температура почвы 25-30°C, влажность 60-70%, полная влагоемкость при периодически повторяющемся иссушении почвы. При ее переувлажнении создаются анаэробные условия, органические остатки распадаются крайне медленно и накапливаются в неразложившемся или полунеразложившемся состоянии, образуя торф.

Поэтому для усиления процесса гумусообразования необходимо известковать кислые и гипсовать щелочные почвы, осушать избыточно увлажненные и орошать засушливые участки. Однако основным фактором гумусообразования является поступление в почву значительного количества органического материала.

В естественных условиях наибольшую биомассу образует степная травянистая растительность черноземных областей, где общее количество ее наземной и внутрипочвенной массы за годовой период составляет 20-30 т сухого вещества/га, остатки животного происхождения — 0,1-0,2 т/га, отмирающих микроорганизмов — 1-2 т/га.

В условиях сельскохозяйственного производства основным источником гумуса на пашне служат органические удобрения: навоз, компост (продукт разложения под влиянием деятельности микроорганизмов смеси навоза с торфом, землей, фосфоритной мукой), сидераты (запаханная в почву зеленая масса посеяных до этого растений). Количество вносимых в почву органических удобрений, содержащих 15-30% сухого вещества, достигает 30-40 т/га. Сухое вещество органического удобрения представлено 1-3% азота, 7-20 — зольных элементов и 75-90% органического вещества. В золе имеются также калий, кальций, кремний, фосфор, сера, железо, алюминий, другие макро- и некоторые микроэлементы.

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 др.) — 12-25 т/га. Пожнивные остатки и корни на 75-90% состоят из воды, остальная часть — сухое вещество: безазотистые (углеводы, лигнин, воски, смолы, дубильные компоненты) и азотистые соединения (белки), зольные элементы (5-10%).

Гумус образуется при воздействии кислорода воздуха и воды в присутствии ферментов, выделяемых микроорганизмами. Активную роль в превращении органических остатков в гумус играют животные, обитающие в почве, в частности черви. Они перемешивают с ней массу органических остатков и продуктов их разложения. Процесс образования гумуса можно условно разделить на две стадии.

На *первой* под влиянием ферментов нарушается анатомическое строение исходных органических остатков, их сложные соединения (белки, углеводы, лигнины и др.) расщепляются на аминокислоты, моносахариды, фенолы и т.д. Эти более простые вещества, растворимые в воде и называемые *промежуточными продуктами разложения органических остатков*, подвергаются дальнейшим превращениям.

Одна их часть образует *конечные продукты распада* (воду, углекислый газ, оксид азота V), т.е. минерализуется; другую используют гетеротрофные бактерии для питания и построения плазмы, и она вновь превращается в сложные органические соединения. Третья часть участвует во *второй стадии* гумусообразования. Она заключается в том, что промежуточные продукты разложения органических остатков подвергаются реакциям полимеризации и поликонденсации и дают более сложные азотсодержащие органические соединения, называемые гумусовыми, или перегнойными. Последние составляют 85-90% гумуса (остальное — исходные органические остатки и промежуточные продукты их разложения) и образуются в основном гуминовыми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК).

Состав ГК, %: 52-62 С; 3-6 Н; 31-39 О; 1,7-5 N. Гуминовые кислоты (молекулярная масса 4000-6000) совсем не растворяются в минеральных кислотах и плохо — в воде, обладают большой обменной емкостью (250-500 мг-экв на 100 г ГК), способны накапливаться в почве и повышать ее плодородие. Фульвокислоты содержат меньше углерода и больше кислорода, чем гуминовые кислоты. В отличие от последних, они хорошо растворяются в воде, кислотах и щелочах, сами являются растворителями многих минералов, активно разрушая минеральную часть почвы и вызывая ее оподзоливание.

При взаимодействии ГК с минеральной частью почвы образуются *гуматы*. Гуматы двух- и трехвалентных катионов (кальция, магния, железа и алюминия) не растворимы в воде, образуют гели, способствующие накоплению гумуса. Более растворимые гуматы одновалентных катионов (калия, натрия, аммония) образуют золи (разд. 2.10.4) и, будучи подвижными, вымываются вниз по профилю. С минеральными компонентами взаимодействуют также ФК, образуя *фульваты*, хорошо растворимые в воде. Таким образом, различные типы гумусов имеют разные свойства. Наиболее благоприятны гуматные и фульватно-гуматные типы с соотношением ГК:ФК соответственно 1,2 и 0,8-1,2.

Жидкая фаза почвы представлена водой (почвенным раствором), находящейся в межпоровом пространстве в различных формах, основные из которых рассмотрены в разд. 5.4. В зависимости от ее состава и концентрации, почвы разделяют на *незасоленные* и *засоленные* (сухой остаток водной вытяжки составляет соответственно менее и более 0,25%). Почвенный раствор обладает определенным осмотическим давлением, которое у незасоленных почв равно 0,2-0,3 МПа, а у засоленных часто превышает 1-2 МПа.

Важное свойство почвенного раствора — величина его рН. В зависимости от нее, почвы разделяют на кислые, нейтральные и щелочные (разд. 2.6.5). Кислая реакция определяется наличием органических и

минеральных кислот, щелочная — карбонатов и бикарбонатов натрия, кальция и магния, подвергающихся гидролизу.

Большинству растений для нормального развития требуется слабокислая или слабощелочная среда. Кислые или щелочные среды подавляют развитие и деятельность микроорганизмов. К этому же приводит наличие в почвенном растворе ряда соединений, даже малая концентрация которых губительна для растений (сероводород, закисная форма железа). Кроме того, кислая реакция способствует подзолообразованию, а высокий рН приводит к формированию солончаков или солончаковых почв. Концентрацию раствора уменьшают промыванием почвы пресными водами. Состав его изменяется внесением удобрений, а рН — известкованием или гипсованием.

Газообразная фаза почвы представлена смесью газов (воздухом), заполняющей свободные от воды поры. По составу почвенный воздух отличается от атмосферного меньшим содержанием кислорода (от 21 до десятых долей процента) и большим (0,03-20%) — углекислого газа. Доля воздуха может составлять от 0 до 40% объема почвы. Кроме основных газов, в последней в незначительных количествах присутствуют CH_4 , H_2 и др.

Воздух в почве имеет большое значение для нее самой, растений и микроорганизмов, поскольку является источником углекислого газа, необходимого растениям для фотосинтеза, кислорода — для их корневой системы, микроорганизмов и обитающих в почве животных. Его недостаток ухудшает жизнедеятельность аэробных микроорганизмов, что тормозит разложение органических остатков и освобождение элементов питания. При этом накапливаются также закисные соединения железа, метан и сероводород, которые, как уже отмечалось, губительны для растений.

Таким образом, рост и развитие последних идут хорошо, если в почве достаточно питательных элементов, воды и воздуха. Наиболее благоприятный водно-воздушный режим складывается в структурированных почвах. В них вода и воздух «не мешают» друг другу: первая заполняет поры внутри структурированных агрегатов, второй — крупные поры между ними.

Оптимальное сочетание твердой, жидкой и газообразной фаз определяет важнейшее свойство почвы — плодородие (естественное и искусственное). *Естественное плодородие* создается под влиянием природных факторов и в течение длительного времени. *Искусственное плодородие* добавляется как результат человеческой деятельности (внесение удобрений, известкование и гипсование, мелиорация). При этом ни один из факторов жизни растений не может быть заменен другим. Повысить

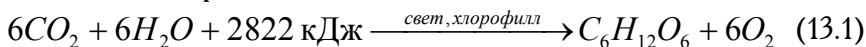
урожайность сельскохозяйственных культур можно лишь при одновременном улучшении питательного, водного и воздушного режимов.

13.3. Земледелие

13.3.1. Факторы жизни растений и законы земледелия

Для существования растений необходимы свет, тепло, воздух, вода и питательные элементы. Эти факторы подразделяют на *космические* (свет и тепло) и *земные* (воздух, вода, элементы питания). Космические факторы недостаточно регулируемы в земледелии. В большей степени оно способно влиять на земные условия произрастания растений. Значение каждого из факторов не переоценимо.

Свет играет уникальную роль в жизни зеленых растений, которые обладают способностью превращать энергию солнечного луча, углекислый газ и воду в органические вещества, т.е. реализовывать процесс *фотосинтеза*. Последний можно рассматривать как преобразование солнечной энергии в химическую. В частности, в 1 кг сухого органического вещества аккумулируется 16750 кДж. Кроме зеленых растений и водорослей, к фотосинтезу способны и некоторые другие организмы — часть простейших, бактерии (цианобактерии, зеленые, пурпурные, галобактерии). Коэффициент полезного действия фотосинтеза невелик (2-5%). В процессе его реализации образуются сахара и в атмосферу выделяется кислород:



В дальнейшем сахара превращаются в крахмал (запасный полисахарид) и другие органические вещества, состоящие из углерода, кислорода и водорода. На долю этих элементов приходится 94% сухого вещества растений (41% С, 42% O₂, 0,7% H₂). Оставшуюся сухую массу представляют азот (1%) и зольные элементы (5%). Азот вместе с углеродом, кислородом и водородом образует группу *органогенов*. За 1 ч 1 м² поверхности листа может синтезировать до 1 г органического вещества. Помимо органогенов, растениям необходимо еще порядка 16 макро- и микроэлементов, требующихся для их роста и развития в качестве элементов питания. Всего же в их состав входит свыше 74 химических элементов. Однако основную массу растений составляет не сухое вещество, а вода, содержание которой в вегетативных органах (питания и роста: корень, стебель, листья), достигает 95%, а в семенах — 15%.

Разные растения обладают неодинаковой потребностью в интенсивности и продолжительности светового дня. Одни из них нормально развиваются только в условиях короткого (менее 12 ч) дня, а другие — длинного (более 12 ч). К первой группе относятся, например, культуры южных районов России (кукуруза, рис, соя), ко второй — растения ее северных широт в умеренном климатическом поясе с 16-18-часовым световым днем (озимая рожь, овес, пшеница).

Тепло определяет скорость физиологических процессов в растениях. Различают минимальные температуры, ниже которых эти процессы не идут, оптимальные температуры, когда рост и развитие растений протекают интенсивно, и максимальные температуры, выше которых растения резко снижают продуктивность или погибают. Для полного развития растения за вегетационный период (от их прорастания до уборки) должны получить определенную сумму активных (свыше 5°C) температур, которая составляет не менее 1600°C в год.

Тепло необходимо не только зеленым растениям, но и микроорганизмам почвы. Для микрофлоры наиболее благоприятна температура 15-20°C.

Воздух требуется растениям как источник углекислого газа для фотосинтеза и кислорода для дыхания. Как и другие живые организмы, растения при дыхании потребляют кислород и выделяют углекислый газ. При этом в них протекают окислительные реакции, в результате которых освобождается энергия для таких важных процессов, как рост, размножение и др. Дыхание противоположно фотосинтезу.

В кислороде воздуха нуждаются и микроорганизмы, разлагающие органические остатки почвы и накапливающие питательные вещества для растений. Некоторым микроорганизмам необходим также атмосферный азот, который они превращают в азот органических соединений.

Вода почвы содержит минеральные вещества, необходимые для роста и развития растений. В последние поступают слабые водные растворы, которые используются незначительно (1,5-2 части из 1000), а остальное их количество испаряется через листья (*транспирация*). *Транспирационный коэффициент*, определяемый как количество воды, затрачиваемое растениями на образование единицы сухого вещества, колеблется в пределах 250-800. *Коэффициент водопотребления* (сумма транспирации и испарения с поверхности почвы) составляет у растений 170-750 м³/т урожая.

Элементы питания, наряду с фотосинтезом, обеспечивают рост и развитие, служат основой для построения растительного организма и его жизнедеятельности. Главные среди этих элементов — азот, фосфор, калий, сера, кальций, магний и железо.

Азот влияет прежде всего на рост культур. При недостатке этого элемента они плохо развиваются, при избытке нередко полегают из-за ослабления механической прочности тканей; вегетационный период затягивается. Фосфор способствует ускорению созревания растений, его недостаток задерживает их рост и развитие, особенно в молодом возрасте. Калий играет важную роль в синтезе и передвижении углеводов, а также в повышении устойчивости культур к заболеваниям. Сера, кальций, магний необходимы для окислительного процесса, образования хлорофилла и фотосинтеза. Остальные элементы участвуют в различных ферментативных процессах построения органических веществ.

Степень обеспеченности растений питательными веществами зависит не только от содержания, но и вида соединений, так как доступность тех или иных их форм для растений различна. Большинство элементов встречается как в органической, так и в минеральной части почвы, кроме углерода и азота, которые входят в состав только органических и органо-минеральных соединений.

Растения усваивают лишь растворимые минеральные формы. В частности, азот используется ими только в форме нитратов, нитритов и аммония. Поэтому его белковые соединения до поступления в растения вначале испытывают ряд превращений под воздействием выделяемых микроорганизмами ферментов, переводящих их в легко усвояемые формы. Попадая в растения, минеральные соединения азота вновь переходят в сложные белковые вещества, которые или удаляются с урожаем культур, или после отмирания растений вновь совершают цикл изменений до простых солей.

Аналогичные превращения испытывают органические соединения фосфора, серы и их труднорастворимые минеральные соли. В частности, малорастворимые трикальций- и тримагнийфосфаты переходят в растворимые формы дигидрофосфатов кальция, магния, калия, азота и аммония. Последние, поступая в растения, вновь превращаются в органические вещества. После отмирания растений цикл повторяется. Сера, находящаяся в почве в основном в сложных органических формах, под влиянием микроорганизмов в конечном итоге образует сульфаты, усваиваемые культурами. Последние в очередной раз перерабатывают эти минеральные вещества в сложные органические соединения.

В виде растворимых в воде веществ растениями используются также кальций, магний, калий, натрий, железо, алюминий и микроэлементы. Недостаток какого-либо элемента приводит к задержке роста, заболеваниям или гибели растений. Чаще всего они испытывают нехватку азота, фосфора и калия.

Наряду с необходимыми в почвенном растворе нередко присутствуют токсичные вещества. Их составляют легкорастворимые соли

при высокой концентрации, неокислившиеся соединения (сероводород, метан), закисные формы железа, некоторые соединения биологического происхождения и техногенные, накапливающиеся в результате выпадения на почву пылевых и дымовых выбросов предприятий.

Рост и развитие культур в первую очередь лимитируют факторы, имеющиеся в недостаточном количестве. Если, например, какого-либо питательного элемента или воды в почве хватает только на образование 1 т урожая, то при наличии других факторов жизни, обеспечивающих больший урожай, последний тем не менее не превысит 1 т. Следовательно, недостающие факторы жизни нельзя компенсировать другими, каждый из них незаменим. Оптимальные сочетания условий жизни, их концентрацию и другие закономерности, позволяющие дать наибольший урожай, формулируют *законы земледелия*.

Закон равнозначности и незаменимости факторов жизни растений утверждает, что последним могут требоваться как большие, так и ничтожно малые факторы, однако отсутствие любого из них равносильно гибели растений.

Закон минимума, оптимума и максимума гласит, что развитие растений и их урожайность ограничиваются факторами, находящимися в недостатке или избытке. Наивысший урожай можно получить только при оптимальном сочетании факторов жизни растений.

Закон совокупного действия факторов жизни растений определяет, что при их оптимальных значениях каждый из них используется в максимальной степени. Так, при оптимальном снабжении растений водой возрастает использование ими питательных веществ из почвы, повышается коэффициент усвоения солнечной энергии.

Закон возрастания плодородия почвы проявляется только в естественных природных условиях, когда накопленная органическая масса остается на месте, с определенной степенью приращения.

В современном сельском хозяйстве возрастание плодородия почвы выполняется при соблюдении всех других законов земледелия, и прежде всего *закона возврата*. Последний требует, чтобы все важнейшие элементы питания, взятые из почвы и отчужденные урожаем, были возвращены в нее. Закон возврата — научная основа воспроизводства почвенного плодородия, частный случай всеобщего закона сохранения вещества и энергии. Именно закон возврата выдающиеся ученые К.А.Тимирязев и Д.Н.Прянишников считали одним из величайших приобретений науки.

Помимо исследования и использования факторов жизни растений и перечисленных законов, земледелие включает: агротехнически правильные и экономически обоснованные севообороты с наиболее рациональной структурой площадей и паров; системы обработки почвы, направ-

ленные на повышение ее плодородия и борьбу с эрозией, системы удобрений; агротехнические, химические, биологические меры борьбы с вредителями, болезнями и сорняками; семеноводство; мелиорацию земель и другие вопросы, связанные с производством продуктов земледелия.

13.3.2. Севообороты

Севооборот — это научно обоснованное чередование культур и паров во времени и на территории. Его последовательность определяется *схемой севооборота*. Последняя может быть, например, такой: 1) пар; 2) озимая пшеница; 3) кукуруза; 4) ячмень. В основе севооборота лежит *структура посевных площадей* — процентное соотношение площадей посевов культур и паров. В хозяйстве может быть несколько севооборотов, под каждый из которых отводится определенная земельная территория, которая разделяется по возможности на равновеликие поля с отклонениями по площади $\pm 5\%$. Если каждая из культур возделывается долгое время на одном и том же поле, то такие посевы называются *бессменными*. Бессменные посевы только одной культуры рассматриваются как *монокультурные*. Культуры, возделываемые на одном и том же поле два года подряд, относятся к *повторным*. Период, в течение которого возделываемые растения и пар проходят через каждое поле в последовательности, установленной схемой севооборота, называется *ротацией*. Продолжительность ротации (число лет) обычно равна числу полей севооборота. Необходимость введения последнего объясняется химическими, физическими, биологическими и экономическими причинами.

Причины химического порядка обусловлены тем, что сельскохозяйственные культуры выносят из почвы с урожаем разное количество основных элементов питания. Бессменное воздействие культур приводит к истощению почвы по какому-либо элементу.

Другой важной причиной является различная глубина проникновения корней растений в почву. Чередование культур с глубокой проникающей корневой системой (люцерна, клевер, люпин) и малой глубиной проникновения (лен, просо, гречиха) позволяет полнее и эффективнее использовать элементы питания.

Вместе с тем ряд культур не только не истощает почву, но и обогащает ее, например бобовые, которые накапливают азот в почве при помощи клубеньковых бактерий, усваивающих его из воздуха. Другие растения (люпин, гречиха и пр.) способны использовать фосфор труднорастворимых форм и оставлять после отмирания для последующих культур более растворимые его формы.

Причины физического порядка обусловлены различным воздействием сельскохозяйственных растений на структуру, строение, плотность почвы, ее водный режим. Например, многолетние травы в большей, а однолетние в меньшей степени улучшают физико-механические свойства почвы. Другие культуры (подсолнечник, кукуруза, сахарная свекла, люцерна) сильно иссушают ее. Возделывание пропашных культур, особенно при недостатке органических удобрений, разрушает структуру почвы.

Биологическая необходимость чередования культур вызывается их различным отношением к сорнякам, вредителям и болезням. Большинство из них имеет свои специализированные сорные растения, возбудителей болезней и вредителей, поэтому создаются хорошие условия для развития последних при бессменных посевах. Смена культур на одном и том же поле неблагоприятна для прежних сорняков, которые угнетаются новыми посевами. Перемена посевов лишает и возбудителей болезней, и вредителей их растений-хозяев, и они гибнут.

Бессменное возделывание одних и тех же культур на одном месте может привести к накоплению токсичных веществ, выделяемых растениями, микроорганизмами, грибами, т.е. к переутомлению почвы.

Широкое применение минеральных удобрений, комплексная механизация, орошение и другие передовые приемы выращивания сельскохозяйственных культур позволяют устранить в основном химические и физические причины необходимости севооборота, но малоэффективны против причин биологического порядка. В этом плане значительно более целесообразно чередование культурных растений. Они в существенно большей степени снижают фитосанитарный потенциал, т.е. уменьшают численность сорняков, вредителей и болезней. Таким образом, в настоящее время фитосанитарная значимость севооборота возрастает.

Экономические причины чередования культур состоят в том, что наличие в севообороте выращиваемых растений с различными продолжительностью вегетационного периода и технологиями возделывания дает возможность растянуть во времени периоды напряженных посевных и уборочных работ, равномерно использовать рабочую силу и технику, выполнять все полевые операции в оптимальные сроки и при высоком качестве.

Для правильного чередования сельскохозяйственных растений необходимо знать лучших их предшественников — культуру или пар, занимавшие данное поле в предыдущем году. *Паром* называют поле, свободное от возделываемых сельскохозяйственных растений в течение определенного времени, поддерживаемое в чистом от сорняков состоянии и, как правило, удобряемое.

По степени убывания ценности предшественников их делят на следующие группы 1) пары; 2) многолетние травы; 3) зерновые; 4) пропашные (картофель, кукуруза, корнеплоды); 5) озимые зерновые; 6) яровые зерновые; 7) технические (лен, конопля).

Различают несколько типов севооборотов (полевые, кормовые, специальные), определяемых главной производимой продукцией.

В *полевых севооборотах* более половины площади отводят под зерновые, картофель и технические культуры. Кроме того, в них занимают место зернобобовые, сахарная свекла, масличные растения, часто — однолетние и многолетние травы. Полевые севообороты охватывают основные площади пашни.

В *кормовых севооборотах* более половины площадей занимают кормовые культуры: многолетние и однолетние травы, силосные (кукуруза, подсолнечник, кормовая капуста), кормовые корнеплоды (свекла, морковь, репа, брюква), кормовое зерно (ячмень, овес, горох, сорго, чумиза и др.). Кормовые севообороты, в зависимости от их назначения и состава культур, подразделяют на прифермерские и сенокосно-пастбищные. *Прифермерские* севообороты располагаются вблизи ферм, они необходимы при выращивании труднотранспортабельных сочных (силоса, корнеплодов) и зеленых кормов. *Сенокосно-пастбищные* севообороты вводят преимущественно на лугах, а также на эрозионно опасных землях. Они служат в основном для выращивания многолетних и однолетних трав или в качестве пастбищ.

Специальные севообороты служат для возделывания культур, требующих особых условий и агротехники. Это овощные, рисовые, хлопковые, табачные, почвозащитные и многие другие севообороты. Почвозащитные севообороты вводят обычно на склоновых землях и почвах, наиболее сильно подверженных ветровой эрозии. В них главную роль играют многолетние растения.

Чередование культур дает особо высокие эффекты в сочетании с научно обоснованными приемами обработки почвы, системами удобрений и другими агроприемами.

13.3.3. Обработка почвы

Обработкой почвы называют механическое воздействие на нее рабочего органа машин и орудий с целью создания оптимальных условий для выращивания растений.

Обработкой корнеобитаемому слою почвы придают мелкокомковатое рыхлое строение; реализуют ее рациональные водный, воздушный, тепловой и питательный режимы; заделывают семена удобрений, гер-

бициды, дернину, пожнивные и другие растительные остатки; освобождают почву от сорных растений, вредителей и возбудителей болезней сельскохозяйственных культур, защищают ее от водной и ветровой эрозии, переуплотнения; создают оптимальные условия для ухода за растениями и уборки урожая.

Отмеченный эффект достигается выполнением определенных *технологических операций*: рыхлением (крошением), оборачиванием, перемешиванием, уплотнением, выравниванием поверхности почвы, подрезанием сорняков и стерни с сохранением ее на поверхности пашни, созданием микрорельефа (борозд, гребней, гряд, лунок и т.п.).

Для выполнения технологических операций применяют разнообразные *приемы обработки почвы*, однократно воздействуя на нее обрабатывающими машинами и орудиями.

В зависимости от назначения и глубины, различают основные, мелкие и поверхностные приемы обработки почвы.

К *основным* относится первая, наиболее глубокая, обработка после уборки предшественников. Она существенно изменяет сложение всего корнеобитаемого слоя и включает вспашку, безотвальную и плоскорезную обработку, фрезерование и другие приемы.

Вспашка обеспечивает оборачивание, частичное перемешивание и рыхление обрабатываемого слоя, подрезание сорняков, заделку удобрений и растительных остатков. Осуществляют ее плугами, обычно с предплужниками, что наиболее эффективно. Предплужник представляет уменьшенную копию основного корпуса плуга. Его захват составляет $2/3$ ширины лемеха последнего. Предплужник подрезает верхнюю часть почвы на глубину 10-12 см и сбрасывает ее на дно борозды. Основной корпус плуга подрезает и крошит на мелкие комочки нижний слой и равномерно прикрывает им сброшенную предплужником почву. Работа с предплужником, эффективная только при глубине пахотного слоя не менее 20 см, получила название культурной, так как при ее выполнении создаются более благоприятные условия для роста культурных растений, повышения их урожайности.

Безотвальная обработка почвы разработана в 50-е годы 20-го столетия Т.С.Мальцевым, крестьянином-самородком, дважды Героем Социалистического Труда (Шадринская сельскохозяйственная опытная станция Курганской области). В рамках системы Т.С.Мальцева один раз в течение 3-4 лет почву рыхлят на большую (не менее 30 см) глубину безотвальными плугами. В период между глубокими рыхлениями почву каждый год обрабатывают дисковыми луцильниками на 10-12 см. При этом ее верхний слой не перемещают, что обогащает последний органическим веществом растительных остатков однолетних культур. Безотвальная обработка особенно эффективна в засушливых

условиях, где оборачиваемость пласта может привести к потере влаги в пахотном слое. Ее проводят при зяблевой (осенней) вспашке под яровые культуры или подъеме чистого пара.

Плоскорезная обработка широко распространена в районах ветровой эрозии (Казахстан, Сибирь, Урал, Северный Кавказ, Украина). Она осуществляется без оборачивания почвы, с сохранением на поверхности поля большей части пожнивных остатков. Обработка проводится глубокорыхлителями-плоскорезами, которые оставляют значительную долю стерни (до 70%) и одновременно рыхлят почву на глубину до 30 см. На поле с сохраненной стерней снежный покров удерживается уже после первых снегопадов, к концу зимы его мощность в 2-3 раза больше, чем на обычной зяби. Это предохраняет землю от глубокого промерзания, способствует накоплению влаги и препятствует выдуванию верхнего слоя. Однако безотвальная обработка содействует засорению полей, особенно во влажные годы, поэтому ее внедрение должно сопровождаться применением комплекса мер борьбы с сорняками.

Фрезерование — обработка почвы фрезой (рис. 13.1) на глубину до 20 см, обеспечивающая ее интенсивное рыхление и тщательное перемешивание. Наиболее широко оно применяется на болотных (торфяных) и сильно задернелых участках для ускорения их минерализации. Фрезерная обработка позволяет заменить несколько других приемов, например вспашку, культивацию, боронование.

Одной из целей основной обработки почвы, особенно на полях с неглубоким гумусовым горизонтом, является *создание мощного окультуренного пахотного слоя*. Используют различные способы углубления последнего, например: постепенное припахивание подпахотного слоя (за

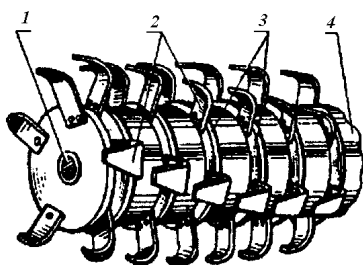


Рис. 13.1. Почвообрабатывающая фреза ФБН-2,0
1 — вал; 2 — ножи; 3-4 — диски

один раз не более 2-3 см) с выносом его на поверхность и перемешиванием с пахотной массой или без выноса; полное оборачивание пахотного слоя с одновременным рыхлением части подпахотного; рыхление почвы на установленную глубину без оборачивания.

Целью *мелкой* (8-16 см) и *поверхностной* (на глубину до 8 см) обработки является разрушение почвенной корки и рыхление уплотнившегося верхнего слоя почвы, подготовка семенного ложа перед посевом сельскохозяйственных культур, подрезание сорня-

ков, неглубокая заделка минеральных удобрений. Эту же обработку проводят во время ухода за посевами, главным образом пропашных культур. К используемым ее приемам относятся лушение, культивация, окучивание, боронование, прикатывание и др.

Лушение обеспечивает рыхление, частичное оборачивание, перемешивание почвы и подрезание сорняков, заделывание части пожнивных остатков и вместе с ними семян сорняков, вредителей и возбудителей болезней сельскохозяйственных растений. Его проводят на глубину 6-15 см, обычно после уборки урожая культур сплошного посева, используя лемешные и дисковые луцильники. Первые представляют уменьшенную копию отвального плуга без предплужника и обрабатывают слой до 16 см в режиме мелкой вспашки. Дисковые луцильники хуже оборачивают почву и подрезают сорняки, но лучше разрушают их горизонтально расположенные корневища и отпрыски корней. Их используют на глубину 6-8 см, а с дополнительным грузом — до 10-12 см при послеуборочном лушении жнивья и на чистых парах, при предпосевной обработке целинных и залежных земель, перед вспашкой пласта сеяных многолетних трав.

Культивация предусматривает рыхление, перемешивание почвы и подрезание сорняков на глубину 5-12 см. Рабочими органами культиваторов являются лапы различной формы, из которых наиболее распространены стрельчатые и односторонние, используемые для подрезания сорняков (рис. 13.2).

Окучивание совмещает рыхление, частичное перемешивание и приваливание почвы к основанию стеблей культурных растений, а также подрезание подземных органов сорняков в междурядьях. Присыпание землей части стебля дает дополнительные побеги, на которых образуются клубни.

Боронование обеспечивает крошение, рыхление и выравнивание поверхности почвы, а также частичное уничтожение проростков и всходов сорняков. Его применяют самостоятельно или в сочетании со вспашкой, культивацией, лушением или прикатыванием. Различают зубовые (наиболее распространенные), дисковые, лапчатые, ротационные и другие бороны, которые рыхлят почву на глубину 2-8 см, а в специальных случаях — до 25 см (двухследные дисковые тяжелые бороны для обработки садов).

Прикатывание используют для уплотнения и выравнивания поверхности поля, а также для дробления глыб. Предпосевное прикатывание способствует более равномерной заделке семян в почву, а послепосевное улучшает контакт семян с нею и ускоряет появление дружных всходов. Оно также защищает почву от выдувания и потерь поч-

венной влаги. Для прикатывания применяют гладкие, рубчатые или кольчатые катки.

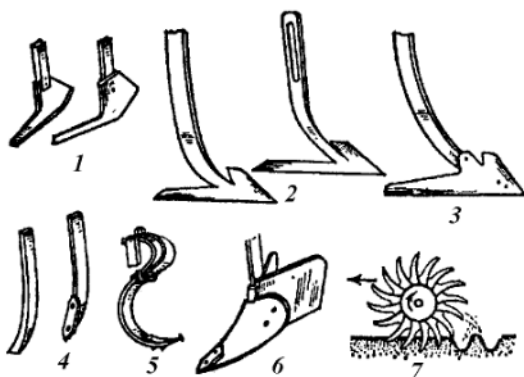


Рис. 13.2. Типы лап культиваторов:

- 1 — односторонние плоскорежущие; 2 — стрельчатые плоскорежущие; 3 — стрельчатая универсальная; 4 — рыхлительные долотообразные; 5 — рыхлительная на пружинах; 6 — корпус орудника; 7 — игольчатый диск

Выбор того или другого вида и приема определяется почвенно-климатическими условиями, требованиями культурных растений и агротехники, мощностью плодородного слоя, состоянием поля (засоренность, влажность, уплотненность) и др. Скорость движения агрегатов, обеспечивающая высокое качество и производительность обработки почвы, в зависимости от ее вида составляет 8-12 км/ч, при посеве — до 15 км/ч.

Обработка почвы, наряду с положительным, может оказывать и отрицательное влияние на плодородие. Тяжеловесные тракторы и орудия уплотняют пахотный и даже подпахотный слои почвы. Частые рыхления способствуют минерализации органического вещества, что приводит к потере азота и уменьшению содержания гумуса; при недостатке влаги они иссушают почву и усиливают эрозию. Кроме того, для обработки требуется большое количество техники, нефтепродуктов, трудовых ресурсов и времени. Избежать ее отрицательного воздействия или уменьшить его можно минимизацией обработки. Под этим понимается снижение энергетических затрат за счет уменьшения числа и глубины обработки, совмещения и выполнения нескольких технологических операций в одном процессе. Промышленность выпускает комбинированные агрегаты, которые за один проход осуществляют рыхление, выравнивание,

уплотнение и другие приемы с одновременным внесением удобрений и посевом сельскохозяйственных растений.

Ряд последовательно выполняемых приемов при возделывании определенных культур образует *систему обработки почвы*. Наиболее распространены следующие системы: под озимые и яровые культуры, на орошаемых землях, почвах, подверженных водной и ветровой эрозии. По времени выполнения их делят на зяблевую, предпосевную и уход за посевами.

13.4. Использование удобрений и пестицидов

В системе мероприятий, направленных на повышение плодородия почвы и урожайности сельскохозяйственных культур, одно из важнейших мест занимает использование удобрений и пестицидов — химических средств защиты растений.

13.4.1. Удобрения

Все удобрения, применяемые в сельском хозяйстве, делятся на минеральные, органические, бактериальные и мелиорирующие.

Типы, химический состав, свойства, технология получения минеральных удобрений подробно рассмотрены в разд. 10.2. Добавим, что, по данным полевой опытной агрохимической службы СССР, прирост урожая от внесенных минеральных удобрений составляет, ц/га: озимой пшеницы — 4,9-12,7; озимой ржи — 4,8-10,8; ярового ячменя — 3,2-12,9; кукурузы (зерно) — 6,5-20; картофеля 49-91; сахарной свеклы — 50-144; кукурузы на силос — 23-181; естественных трав на сено — 6-30. Из вносимых в почву питательных веществ 60% приходится на долю минеральных удобрений. В России их потребление в начале 21 в. составило менее двух млн т.

Годовое применение *органических удобрений* в СССР приближалось к 1 млрд т (4,4 т на 1 га пашни). С ними поступало более 11 млн т питательных веществ, т.е. почти половина того, что давали сельскому хозяйству минеральные удобрения. В России в 1993 г. масса внесенных органических удобрений составила 229 млн т. Эти вещества, помимо важнейших элементов питания, содержат и большое количество микроорганизмов. Действие органических удобрений на урожайность сказывается в течение 3-4 лет и более. В частности, они позволяют сохранить и повышают запасы гумуса в почве, оздоравливают ее фитосанитарное состояние, увеличивают биологическую активность, улучшают водный режим, усиливают буферность почвенного раствора.

Однако по содержанию элементов питания органические удобрения являются значительно менее концентрированными и действуют на растения медленнее, чем минеральные, так как существенная часть питательных веществ в них становится доступной растениям лишь после того, как они минерализуются.

К органическим удобрениям относятся навоз, навозная жижа, птичий помет, солома, торф, различные компосты, зеленые удобрения (сидераты), сапропель, органические отходы городского хозяйства (сточные воды, их осадки, мусор). Химический состав некоторых из них представлен в табл.13.1.

Таблица 13.1

Химический состав органических удобрений, мас. %

Вид удобрения	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
Подстилочный навоз	0,50	0,25	0,60	0,35
Бесподстилочный навоз: крупного рогатого скота	0,25	0,25	0,50	-
свиней	0,60	0,35	0,30	-
Навозная жижа	0,25	0,01	0,50	-
Птичий помет	до 6,0	до 4,8	до 2,6	2,4
Солома	0,50	0,25	0,80	-
Осадки сточных вод	0,70	2,3-3,9	до 0,21	-
Сапропель	0,2-2,1	0,1-0,4	0,1-0,6	-
Сидераты	0,60	0,30	0,20	0,70

Навоз — основное органическое удобрение, представляющее собой смесь твердых и жидких выделений сельскохозяйственных животных. В хозяйствах ежегодно получают свыше 700 млн т навоза и около 300 млн т других органических удобрений. В нем имеются все питательные вещества, необходимые растениям, и поэтому его называют полным удобрением. В зависимости от способа содержания животных, получают подстилочный и бесподстилочный навоз.

Подстилочный (стойловый) навоз включает около 25% сухого вещества и 75% H₂O, микроэлементы (марганец, бор, медь, цинк, молибден), а также значительное (10-15 кг на 1 т) количество живых микроорганизмов, обогащающих почву полезными группами бактерий. Лучшей подстилкой является торф, хорошо поглощающий жидкость и газы, повышающий питательную ценность удобрения, задерживающий развитие патогенных бактерий. Хорошей подстилкой служат также солома и ее резка. В зависимости от продуктивности животных и типа подстилки, за стойловый период в 200 дней от одной коровы получают 6-12 т навоза. Подстилочный навоз складывают в специальных навозо-

хранилищах или на поле в штабелях. В мелких кучах его держать нецелесообразно, так как он промерзает зимой, пересыхает летом и весной, из него быстро удаляется значительное количество аммиачного азота. Простейшее навозохранилище — это котлован, окруженный земляным валом, где материал укладывают штабелями высотой до 1,5-2,0 м. На поле навоз хранят по краям в штабелях шириной 3-4 м, длиной 8-10 и высотой 1,5-2,0 м. При этом имеют место потери органического вещества и азота. С целью их снижения разработан метановый способ хранения навоза аналогично метановому сбраживанию (разд. 12.4.2).

После брожения навоз превращается в рассыпчатую массу, в которой отсутствуют жизнеспособные семена сорняков и гельминты. Для обеззараживания применяют также его обработку формалином или термическую в течение суток при 56-58°C.

При внесении в почву навоз быстро запахивают, так как он теряет свою удобрительную ценность. Использование этого органического вещества повышает урожайность всех культур в различных почвенно-климатических зонах нашей страны на 30-50%.

Бесподстилочный (жидкий) навоз образуется на крупных животноводческих фермах при бесподстилочном содержании скота и гидравлической системе уборки экскрементов. Он представляет подвижную смесь кала, мочи, остатков корма, воды и газообразных веществ, образующихся в период хранения. По содержанию влаги навоз разделяют на полужидкий (до 90%), жидкий (90-93%) и навозные стоки (более 93%).

Навозная жижа, выход которой от одной коровы достигает 2-2,5 м³ в год, в качестве удобрения наиболее эффективна при смешении с торфом и добавлении фосфоритной муки.

Птичий помет — полное быстродействующее удобрение, так как все элементы питания присутствуют в нем в усвояемой растениями форме. Выход его составляет 5-12 кг в год от одной птицы (курицы, утки, гуся). Нормы внесения этого удобрения в почву как допосевного и в качестве подкормки составляют 4-5 ц/га в сухом виде и 8-10 ц — в сыром.

Компосты — это органическая композиция, получаемая в результате разложения смеси навоза с торфом, землей, фосфоритной мукой, растительными остатками, фекалиями и т.д. под влиянием деятельности микроорганизмов. Наиболее распространены торфо-навозные комбинации компостов. Сроки, способы внесения и глубина заделки компостов такие же, как и навоза. Дозы их внесения 10-40 т/га.

Зеленое удобрение (сидерат) представляет свежую растительную массу, запахиаемую в почву для обогащения ее органическим веществом и азотом. В качестве сидератов выращивают люпин, донник, озимую вику, гречиху, горчицу и другие растения, которые при хорошей агротехнике дают 30-40 т и более зеленой массы с 1 га.

Сапропель — озерный ил, содержащий 6-30% органического вещества. Его используют в чистом виде и в компостных смесях с навозом, навозной жижей, фекалиями при дозах внесения 30-70 т/га и более.

Осадки *сточных вод* влажностью 75-80% в ряде случаев по удобрительной ценности не уступают навозу и могут быть использованы в количестве 20-100 ц/га.

Бактериальные удобрения — это культуры бактерий, улучшающие корневое питание растений, но не содержащие питательных веществ. Ризоторфин, используемое в нашей стране бактериальное удобрение, содержит клубеньковые бактерии различных штаммов, каждый из которых предназначен для одного или нескольких видов бобовых культур, Ризоторфин повышает урожайность бобовых на 10-15%, а в хозяйствах, выращивающих их впервые, — на 50-100%.

Мелиорирующие удобрения используют для известкования и гипсования почв одноименными веществами с целью регулирования рН среды. В 1993 г. в России масштабы известкования кислых почв составили 2962 тыс. га, а гипсование солонцовых почв — 34,2 тыс. га. Известкование повышает урожайность зерновых на 2,5 ц, капусты и картофеля на 30 и более центнеров с 1 га. Гипсование увеличивает урожай зерна на 3-6 ц/га, клеверного сена — на 6-10 ц/га, значительно возрастает урожайность сахарной свеклы и других культур.

13.4.2. Пестициды

Пестициды — химические средства защиты растений от вредителей, болезней и сорняков. Они являются одним из эффективных средств интенсификации технологий в растениеводстве. Объем их использования во всем мире быстро нарастает: с 12,5 млрд дол. США в 1972 г. до более чем 25 млрд дол. в 1992 г. По общепринятой классификации пестициды делят на: *гербициды*, применяемые для уничтожения растительности, например для борьбы с сорняками; *инсектициды* — средства борьбы с вредными насекомыми; *фунгициды* — вещества для борьбы с патогенными грибами-возбудителями болезней сельскохозяйственных растений; *регуляторы роста растений*, Порядка 45% стоимости пестицидов составляют гербициды, 30 — инсектициды, 20 — фунгициды, 5% — регуляторы роста. Расход пестицидов в развитых сельскохозяйственных странах достигает 1,5-11 кг/га, в России 0,15 кг/га (1994 г.).

Объемы применения пестицидов в стоимостном выражении по различным культурам в 1992 г. были следующими, %: овощные и фрук-

товые, включая картофель, — 24; зерновые — 16; рис — 13; хлопчатник — 11; кукуруза — 10; соя — 8.

Наиболее распространено потребление пестицидов в странах, получающих максимальные урожаи возделываемых культур. Так, Франция использует 10% всего производства пестицидов в мире, США — 23%. Доля Японии составляет более 12% при посевных площадях, равных лишь 0,3% от мировых.

В России в 1993 г. пестицидами было обработано 33 млн га, или примерно 20% посевных площадей. В этом заключается одна из основных причин низкой урожайности большинства культур в нашей стране.

Высокий уровень агрокультуры гарантирует чистоту полученных продуктов питания. Их анализ в США показал, что более 80% из них пестицидов не содержат, а в остальных они находятся в пределах допустимых концентраций, хотя только гербицидами в этой стране в 1992 г. обработано 89-98% риса, зерновых, кукурузы, хлопчатника. Практически полностью пестицидами обрабатываются посадки цитрусовых, семечковых и косточковых плодовых культур и картофеля.

Безопасность применения пестицидов достигается выполнением при обращении с ними строгих правил проведения работ. В большинстве случаев пестициды токсичны по отношению к человеку и животным, некоторые из них легко воспламеняются или взрывоопасны, способны накапливаться во внешней среде, органах животных и растений. К работе с ними не допускаются лица моложе 18 лет, беременные женщины, кормящие матери. Нельзя обрабатывать поля в период цветения растений, пасти скот, косить траву на обрабатываемых участках в течение 40-45 суток после внесения пестицидов.

Почти все пестициды используют в малых дозах, поэтому для равномерного распределения по обрабатываемой площади их применяют в виде водных растворов, эмульсий, суспензий, опрыскивая ими посеvy и почву. Гранулированные гербициды вносят одновременно с минеральными удобрениями, на орошаемых землях их можно вводить с водой орошения (гербигация). Нормы расхода жидкости зависят от формы препарата и способа его внесения. Для контактных и почвенных гербицидов они составляют 300-1000 л/га, при авиаобработке -25-50 л/га.

13.5. Общая характеристика растениеводства

Растительный мир Земли велик и многообразен; он насчитывает свыше 350 тыс. различных видов. Населяющие мир флоры растения подразделяют на низшие (слоевищные) и высшие (листо-стебельные). К низшим относятся водоросли, бактерии, слизевики, грибы и лишай-

ники. К высшим принадлежат мохо- и папоротникообразные, голосеменные и покрытосеменные растения. Они в основном автотрофны, имеют в той или иной мере развитые корни, стебли и листья, за исключением мхов. Наиболее совершенными и разнообразными по видам растениями являются покрытосеменные, или цветковые. Они наиболее полно усваивают солнечную энергию и лучше приспосабливаются к условиям окружающей среды.

Жизненный цикл растений включает два периода роста и развития. Под первым понимается необратимое увеличение размеров, объема, массы организма, под вторым — качественные физиологические, биохимические и морфологические изменения структуры и функций растительного организма, его отдельных частей, происходящее в процессе онтогенеза — индивидуального развития с момента зарождения и до конца жизни. К общим фазам развития цветковых растений относят прорастание семян, формирование вегетативных и генеративных органов, плодоношение.

Время, в течение которого происходит рост и развитие растений, называется *вегетационным периодом*. Он характеризуется суммой среднесуточных температур воздуха, превышающих за этот период $+5^{\circ}\text{C}$. Данная сумма равна, например, для пшеницы яровой 1200-1700, кукурузы на зерно — 2100-2900, риса — 2200-3200, хлопчатника — 2900-4000. Для этих же растений продолжительность вегетационного периода изменяется от 80-120 (пшеница) до 140-180 дней (хлопчатник). Температура, ниже которой наступает повреждение растений в вегетационный период, составляет обычно от -4 до -8°C , за исключением озимых (до -20°C) и теплолюбивых культур типа риса и хлопчатника (-1°C).

Из всего обилия растений лишь около 1500 видов возделываются человеком для пищевых и кормовых целей, в качестве лекарственного и технического сырья. Из них тысяча главнейших видов занимает не менее 99% всей обрабатываемой земли (более 1,4 млрд га). В растениеводстве выращивают свыше 130 культур.

Доля посевных площадей СССР в мировом растениеводстве была очень существенной (более 210 млн га) и включала свыше 20% мировых посевов пшеницы, около 40% сахарной свеклы, 35% картофеля, примерно 30% подсолнечника и 70% льна-долгунца. В России в 1993 г. было собрано 99 млн т зерна; 38,1 картофеля; 25,5 сахарной свеклы; 9,8 млн т овощей и 58 тыс. т льноволокна.

Для каждой сельскохозяйственной культуры характерны свои способы выращивания, тем не менее можно выделить и общие агротехнические приемы. В них входят: рациональные севообороты, научно обоснованные системы обработки почвы и удобрения; подбор сортов,

обладающих в местных почвенно-климатических условиях наиболее ценными хозяйственно-биологическими свойствами; использование высококачественного семенного материала; оптимальные сроки и способы посевов, тщательный уход за ними, нормы высева; борьба с сорняками, болезнями и вредителями; своевременная и высококачественная уборка урожая, а также первичная обработка продукции.

Ряд перечисленных и другие агротехнические приемы составляют основу интенсивных технологий возделывания сельскохозяйственных культур, обеспечивают формирование запланированных урожаев высокого качества при любых погодных условиях.

Интенсивные технологии получения продуктов растениеводства включают:

- выращивание высокопродуктивных районированных и перспективных сортов с комплексным иммунитетом, в неблагоприятных условиях произрастания;

- размещение посевов в полях севооборотов по лучшим предшественникам;

- применение посевного материала с высокими репродуктивными и посевными кондициями;

- полное снабжение растений всеми необходимыми элементами минерального питания с учетом потребности в них по фазам вегетации и данным почвенной и растительной диагностики;

- использование системы почвозащитной и почвоулучшающей обработки, обеспечивающей лучшие агрофизические свойства, фитосанитарное состояние и противоэрозионную устойчивость почвы;

- применение надежной интегрированной системы защиты растений от сорняков, болезней и вредителей;

- своевременное и высококачественное выполнение всех технологических операций с привлечением современных комплексов высокопроизводительных машин и орудий;

- прогрессивные способы уборки урожая, позволяющие провести ее в лучшие сроки и без потерь;

- обеспечение охраны окружающей среды и защиты почв от уплотнения.

Прибавка урожая при использовании интенсивных технологий составляет не менее 30-50%.

Наиболее крупной отраслью растениеводства является *полеводство*. В последнем выделяют несколько групп культур: зерновые, технические, кормовые, бахчевые. Эта классификация достаточно условна, так как многие культуры нельзя идентифицировать только в одной группе.

Зерновые в мировой земледелии занимают ведущее место. Из примерно 15 основных видов культурных растений, используемых в пищу, половина приходится на них. Зерновые культуры делят на: ти-

пичные хлеба (пшеница, рожь, ячмень, овес); просовидные хлеба (кукуруза, просо, сорго, рис, чумиза); зерновые бобовые (горох, бобы, чечевица, фасоль); прочие зерновые злаковые (гречиха и др.). В последние годы посевы зерновых в мире составляют около 700 млн га, или 50% площади всех посевов. Урожайность их в среднем равна 25 ц/га при валовом сборе примерно 1,8 млрд т. Они характеризуются довольно большим коэффициентом размножения (1:20 и выше) и сравнительно невысокими требованиями к технологии выращивания.

Зерновые культуры — главный пищевой ресурс людей и сельскохозяйственных животных. Они удовлетворяют до 40-67% потребностей человека в калориях, имеют все необходимые питательные вещества при благоприятном соотношении белков и углеводов (1:5÷6). Вместе с тем составы хлебных и бобовых культур различаются.

Химический состав зерна хлебных культур, %: 12-14 воды; 8-16 белков; 68-81 углеводов; 2-6 жиров; 2-6 золы; 2-12 клетчатки. Кроме основных органических и зольных веществ, в хлебном зерне содержатся ферменты и витамины.

Средний химический состав зерновых бобовых культур, %: 14 воды; 27-40 белковых веществ; 24-52 безазотистых веществ; 2-19 жира; 3-12 клетчатки; 2-5 золы. В этих растениях содержится гораздо больше белков, богатых незаменимыми аминокислотами (лизин, триптофан, метионин и др.).

К *техническим культурам* относят *масличные* (подсолнечник, горчица, соя, рапс), *прядильные* (хлопчатник, лен, конопля, джут), *сахароносные* (сахарная свекла, сахарный тростник), *крахмалоносные* (картофель, земляная груша, батат), а также наркотические, лекарственные, инсектициды и прочие (опийный мак, валериана, табак и т.д.). Общая площадь их посевов в СССР превышала 23 млн га.

К *кормовым культурам* принадлежат *корнеплоды и листовые* (свекла, морковь, турнепс, брюква, кормовая капуста и др.), а также одно- и многолетние *бобовые* (вика, клевер, люцерна и т.д.) и *мятликовые* (чумиза, тимофеевка и т.п.) *травы*.

Бахчевые культуры представлены столовыми сортами арбузов, дынь, кабачков, тыкв, а также кормовыми арбузами и тыквами.

Овощеводство является наиболее крупной после полеводства отраслью растениеводства. Под овощными культурами понимаются травянистые однолетние растения с сочными частями, употребляемыми в пищу. Доля этих растений в рационе питания человека должна составлять не менее 15% (в год — более 120 кг, в том числе капусты белокочанной — 30-40 кг, томатов — 25-30, огурцов — 10-12, свеклы — 5-10, моркови и лука по 6-10 кг). Овощи содержат, %: 80-95

воды; 1-14 углеводов; 1-4 белков, 0,3-1,5 клетчатки, провитамин А (каротин), витамин С (аскорбиновая кислота) и другие витамины

Средняя урожайность овощных культур достигала в СССР 160 ц/га при годовом производстве около 30 млн т.

Плодоводство — отрасль растениеводства, в которую входит производство плодов и ягод. В СССР возделывалось свыше 40 их видов. Плодовые культуры — это древесные породы со сроком жизни 15-100 лет и началом плодоношения 3-10 лет. Ягодные растения представлены кустарниками и полукустарниками с обычной продолжительностью жизни 10-25 лет и началом плодоношения через 2-3 года или травянистыми растениями с 4-8-летним сроком жизни и началом плодоношения через 2 года. Плодово-ягодные культуры содержат, %: 80-90 воды; 6-12 сахара; 0,3-3 органических кислот; 0,4-0,7 минеральных веществ; витамины А, С, В₁, В₂ и др.

Лесоводство является важнейшим источником сырья для таких многотоннажных технологий, как строительная и целлюлозно-бумажная промышленность, транспорт, горное дело, производство мебели. Переработка древесины дает многие другие продукты: смолы, канифоль, скипидар, витаминную муку для животноводства, древесный уголь и т.п. Однако значение леса выходит далеко за пределы понятия «сырьевой материал». Он создает природоохранные зоны, препятствует опустыниванию территории и ветровой эрозии земли, снабжает нас своими дарами (ягодами, грибами, орехами), обеспечивает жизнь многочисленным животным, места отдыха и туризма. Комплексное использование леса создает доход, в несколько раз превышающий выручку от продажи древесины.

Россия располагает самым мощным в мире лесосырьевым потенциалом, составлявшим в 2000 г. 764 млн га, или 22% от мирового, с запасом древесины 81 млрд кубометров. Это примерно в 2 раза превышает древесный запас США и Канады. Средний годовой прирост в российских лесах составляет 830 млн м³ при максимальном объеме заготовок древесины 367 млн м³ (1975 г.).

Современное лесное хозяйство складывается из системы ухода за лесом, его вырубки на эксплуатационных участках, первичной обработки, доставки деловой древесины на склад и далее потребителям, восстановления леса на вырубках. Рационально организованное лесоводство позволяет получать постоянное и значительное количество лесоматериалов на ограниченной территории, осуществляя циклическую обработку лесных участков, гарантирующую выращивание нового леса на смену вырубленному.

Таким образом, растениеводство с полным основанием можно отнести к числу наиболее сложных и многоплановых технологий народного хозяйства.

13.6. Очерк животноводства

Современные сельскохозяйственные животные являются потомками их диких предков, прирученными и одомашненными человеком. Этот процесс начался за 9-7 тыс. лет до н.э., и за это время одомашнено около 60 видов, в том числе 20 из них разводят в нашей стране.

Каждый вид и порода (под последней понимают созданную трудом человека достаточно большую популяцию домашних животных одного вида с особыми морфологическими, физиологическими и хозяйственными признаками, стойко передающимися потомству) имеют характерные биологические свойства, например продуктивность, плодовитость, скороспелость и другие, определяющие их хозяйственную ценность.

Потенциальные биологические свойства животных могут быть реализованы при соблюдении определенных требований: рационального кормления, условий содержания, ухода. Среди этих требований важнейшим является достаточное количество высокопитательных кормов.

С 1923 г. в нашей стране общая питательная ценность пищи для животных оценивается в так называемых *кормовых единицах (к.ед.)*. По дефиниции, одна кормовая единица соответствует количеству жира (150 г), откладываемого в организме вола (кастрированного быка) при потреблении им 1 кг зерна овса. Другие корма могут существенно отличаться от овса по питательности. Так, 1 кг силоса равен 0,2 к.ед., 1 кг кукурузы эквивалентен 1,34 к.ед.

Корма, в зависимости от происхождения и химического состава, классифицируют на растительные, животные, минеральные, витаминные добавки, комбинированные. *Растительные* корма подразделяют на: зеленые (трава лугов, пастбищ и специальных посевов трав и других кормовых культур «зеленого конвейера»); сочные (силос, сенаж, корнеклубнеплоды, бахчевые); грубые (сено, солома, мякина); концентрированные (зерновые, жмыхи, шроты). *Корма животного происхождения*: молоко, обрат, пахта, творог, яйца, мясо, мясная, мясо-костная, кровяная, рыбная мука, кормовые дрожжи и др. *Минеральные корма* включают поваренную соль, мел, известь, костную муку, кормовой преципитат, трикальцийфосфат и т.п. *Витаминными добавками* могут быть травяная мука, рыбий жир, хвойная мука и специальные концентрированные витаминные препараты. В состав *комбикормов* входят различные виды фуражного зерна, остатки технических производств (свекловичный жом, меласса, барда), витамины, аминокислоты, микроэлементы и некоторые другие компоненты. Отме-

тим наиболее распространенные типы кормов (силос, сено, концентрированные, комбикорма).

Силос — консервированный зеленый корм, служащий одним из источников питания крупного рогатого скота и овец в стойловый период. В СССР его ежегодные заготовки составляли 300 млн т. Специальный комбинированный силос используют для свиней и птицы. Сущность силосования состоит в том, что в заложенной массе с оптимальной влажностью 60-75% в результате сложных микробиологических процессов накапливаются органические кислоты (в основном молочная), консервирующие корм. Хороший силос имеет зеленовато-бураватый цвет, приятный кисловатый запах, сохраняет частицы растений. Корма силосуют также с добавлением специальных химических консервантов (муравьиная кислота, пиросульфат натрия, углекислый газ и т.п.), что повышает выход питательных веществ на 15-20%.

Сено в нашей стране занимает первое место среди источников полноценного питания крупного рогатого скота, овец и лошадей в стойловый период, содержит 0,5-0,6 к.ед. В это время животным с сеном поступает половина потребного им протеина, кальция и каротина. Наиболее качественное сено получают из злаковых (тимофеевка луговая) и бобовых (люцерна, клевер) трав.

Из *концентрированных кормов* наилучшими являются зерновые, в частности овес. Последний по своим качествам — один из лучших для всех сельскохозяйственных животных. Концентрированные корма служат основным питанием для птицы, свиней, составляют значительную часть рациона высокопродуктивных коров и молодняка. В частности, в США на корм скоту поступает 70% зерновых, в мире на это уходит 80% бобовых (соевых) культур (Суэтин).

Комбикорма — это заводского приготовления смеси концентрированных, минеральных, витаминных, а иногда и животных кормов, сбалансированных по энергетической и питательной ценности для определенного вида и возраста животных. Готовят их в рассыпном и гранулированном видах. Это биологически наиболее полноценное питание, эффективно используемое животными. Для крупного рогатого скота его готовят в основном из жмыхов, шротов, зерна и побочных продуктов его переработки (сечка, отруби и т.п.). Для птиц (кур, цыплят) комбикорма выпускают на основе продуктов переработки зерна, кормов животного происхождения (до $\frac{1}{3}$ улова рыбы), кормовых дрожжей, минеральных веществ, антибиотиков, витаминов. Особенно большим разнообразием отличаются комбикорма для свиней.

Наиболее важные отрасли животноводства — скотоводство, свиноводство и птицеводство.

Ведущим среди них является *скотоводство*. На его долю приходится более 60% всей товарной продукции животноводства, в том числе 99% молока и 40% мяса (говядины). В мире сейчас разводят около 300 пород крупного рогатого скота, из них 48 — в странах СНГ. Отдельные выдающиеся животные дают 20000-25000 кг молока в год и до 100 кг в сутки, приросты молодняка могут составлять 1500-2000 г в сутки. Первого теленка и первое молоко от молодой коровы получают в возрасте 2,0-2,5 лет, полутора-, двухгодовалых самцов начинают использовать как производителей. Сравнительно высокие продуктивность и плодовитость сохраняются у коров и быков 12-14 лет при наибольшей продолжительности жизни 36 лет.

Все породы крупного рогатого скота, в зависимости от направления продуктивности, подразделяют на молочные, мясо-молочные и мясные.

Наиболее известными породами молочного направления в России являются голландская, происходящая от нее черно-пестрая, а также холмогорская, ярославская и красная степная. В условиях племенных хозяйств одна корова надаивает до 5500-6000 кг молока при жирности 2,5-5,4%. Масса коров достигает 700 кг, быков 1100 кг при убойном выходе мяса до 60%. В общем поголовье породистого скота доля молочного составляет примерно 50%, из которых около половины приходится на черно-пеструю породу.

К мясо-молочному направлению относятся симментальская, сычевская, швицкая, костромская и другие породы. Они несколько менее удойны (до 5200 кг), но имеют значительно большую массу (до 1300 кг и выше у быков-производителей). Их мясо отличается высоким качеством. В сравнении с молочными породами они несколько хуже используют корма для производства молока, но лучше откармливаются. Наиболее распространена симментальская порода, на долю которой приходится около 25% всего породного скота.

Доля мясного направления в поголовье крупного рогатого скота в нашей стране составляет примерно 3% (геррефордская, казахская белоголовая, калмыцкая и другие породы). Мясных коров не доят, их молоко (1200-2000 кг) используют для выращивания телят на подсосе. У наиболее тяжелой породы шароле, завезенной из Франции, масса коров достигает 780-1050 кг, быков 1100-1500 кг.

Для нормального кормления коров живой массой 500 кг (при плановом надое 5000-6000 кг в год и жирности молока 3,8-4,0%) требуется ежедневно 12-14 к.ед., в том числе 1400-1500 г перевариваемого протеина, по 90-95 г поваренной соли и кальция, 60-65 г фосфора, 500-550 г каротина.

Коров молочного и мясо-молочного направления содержат на фермах и молочных комплексах — крупных специализированных предприятиях

промышленного типа с высокой концентрацией поголовья (400-1200 коров) и механизированной дойкой. Для производства мяса на промышленной основе в ряде районов страны построены механизированные комплексы по выращиванию и откорму скота, рассчитанные на содержание до 10 тыс. голов. В возрасте 12-13 месяцев живая масса молодняка на комплексах перед отправкой на мясокомбинат достигает 450 кг.

Значение свиноводства определяется большой долей свинины (до 35%) в общем объеме производства мяса.

Высокая плодовитость (10-12 поросят) в сочетании с коротким периодом плодношения (117-120 дней) позволяет в течение года получать от одной свиноматки за два опороса 20-25 поросят.

Свиньи — скороспелые животные. Молодняк на откорме к 6-7-месячному возрасту достигает 80-100 кг живой массы, ежедневно увеличивая ее на 600-800 г. Взрослые особи на откорме доводят ее до 1000-1200 г. Сравнительно высокая продуктивность и плодовитость сохраняются у свиноматок и производителей до 5-6 лет при наибольшей зафиксированной продолжительности жизни 16 лет и наступающей с 9-11 месяцев готовности к случке.

В нашей стране насчитывается более 30 пород и породных групп свиней трех основных хозяйственных типов: мясного (беконного), мясо-сального и сального. Наиболее распространена мясная *крупная белая порода*, составляющая около 85% общей численности поголовья. Взрослые хряки этой породы имеют массу 300-350 кг, матки — 220-280 кг. До жирных мясных кондиций откармливают лишь взрослых выбракованных животных. Убойный выход мяса у животных мясных кондиций составляет 70-75%, у откормленных взрослых свиней сальной направленности — 83-85%.

По расходу корма на единицу продукции свиньи уступают только бройлерам, затрачивая на 1 кг привеса 5, нередко 3,5 кормовые единицы. Содержание воды в свинине (60-65%) меньше, чем в говядине и баранине (70-75%). Животные всеядны, их разводят в разных районах Земли с одинаково хорошими результатами.

Наиболее рациональной технологией получения свинины в нашей стране принято считать крупные комплексы промышленного типа. Они рассчитаны на откорм от 12 до 108 тыс. животных в год с производством от 1,2 до 11-12 тыс. т свинины. Комплексы включают фермы (племенную, репродукторную и откормочную), комбикормовый завод, цехи по приготовлению кормов. Все основные работы в них механизированы и автоматизированы.

Птицеводство — одна из наиболее быстро развивающихся отраслей, включающая 12 основных видов птиц сельскохозяйственного назначения (из 800 существующих в настоящее время). Наиболее рас-

пространены куры, утки, гуси, индейки. Доля птицеводства в мясном балансе страны — до 25%.

Практика лучших хозяйств нашей страны показывает, что за год от каждой курицы яичного направления можно получить 270-280 яиц (максимум 365) массой по 55-65 г, а от утки — 200-250 яиц. Максимальная яичная продуктивность кур наблюдается в первый год яйцекладки. С возрастом она снижается, но сохраняется в течение 9-10 лет. Племенных кур держат 2-3 года, а товарных (при клеточном содержании) — 1 год. Яйценоскость гусынь и индеек гораздо ниже, чем кур и уток, и составляет за год соответственно 40-60 яиц по 160-180 г и до 120 яиц массой по 75-90 г.

Масса потомства кур и гусынь мясного направления за год достигает 140-160 кг, уток — 250, индеек 400 кг. Мясная продуктивность является основной для индеек и гусей, яичная и мясная — для кур и уток. К моменту убоя, за 48-50 дней откорма, цыплята-бройлеры увеличивают свою массу до 1,4-1,6 кг, утята за 2 месяца — до 2-2,5 кг, гусята за 3 месяца — до 3 кг, индюшата за 4 месяца — до 4-4,2 кг. На один килограмм прибавления веса птицы расходуется от 2,3 (куры) до 3,5-4 (индюшата) кг комбикорма. Масса взрослых кур мясо-яичного направления составляет 2,8-3,0 кг, петухов — 3,8-4,0 кг. Вес других взрослых особей птиц достигает, кг: уток — 3-4; селезней — 3,5-4,5, гусынь — 6-7, индеек — 6-8, индюков — до 18 кг.

Основным источником яиц и птичьего мяса в нашей стране являются куры и цыплята. Получение яиц поставлено на промышленную основу и осуществляется на птицефабриках. Каждая из них производит 300-450 млн штук яиц в год. Цыплят-бройлеров выращивают на бройлерных птицефабриках по специально разработанной технологии, включающей откармливание молодняка комбикормом до семинедельного возраста, убой птицы с предварительным электрооглушением, механизированную обработку тушек на конвейерной линии и т.д. Аналогичным образом забивается и обрабатывается птица, выбракованная из родительского и ремонтного стад.

В целом на начало 21 в. (2004 г.) мировое производство скота достигло 4,3 млрд голов (в том числе 1,3 млрд КРС и 1,9 млрд свиней), птиц — 17,8 млрд. Среднегодовое производство мяса выросло до 258 млн т. Большая часть его приходится на свинину, затем на куриное мясо и говядину. Производство молока составило около 400 млн т (Судан). При среднечеловеческом потреблении мяса в мире 31 кг этот показатель для России в 2004 г. равен 58 кг, в том числе за счет собственного производства — 35 кг. Обеспеченность собственными мясными ресурсами — около 59% (Известия, 2005. — №93). Это обстоятельство объясняется прежде всего нашим трагическим отставанием по про-

изводительности труда в животноводстве в сравнении, например, с США (20-40 раз), которое значительно больше, чем в зерновом хозяйстве (5-8 раз). Кроме того, на единицу животноводческой продукции, особенно в бройлерном производстве, расходуется в 2-3 раза больше зерна, чем в развитых странах. В целом за счет импорта обеспечивается $\sim 1/3$ общего потребления продовольствия в стране и более 50% его розничного товарооборота (разница в долях объясняется увеличением производства мяса в личных подсобных хозяйствах)

Изложенное свидетельствует о том, что нашей страной утеряна продовольственная безопасность в производстве животноводческой продукции, для поддержания которой необходимо выпускать не менее 70% от требуемого. Причина не в отсутствии должной государственной поддержки отечественного производителя, что, как рефрен, звучит из уст сельскохозяйственного лобби. Уровень государственной поддержки сельского хозяйства России по отношению к валовому внутреннему продукту в 6 раз выше, чем фермеров в США (1,0-1,5%), т.е. составляет 6-8% ВВП. При этом следует иметь в виду принципиально различный характер поддержки сельского хозяйства у нас и в США. В соединенных Штатах государственная поддержка фермеров, как правило, призвана возместить им упущенную выгоду, связанную с поощряемым государством снижением объема выпуска сельскохозяйственной продукции, предотвращающим ее перепроизводство, затоваривание и обвальное снижение цен. В нашей стране дотации сельскому хозяйству объективно направлены на поддержание крайне неэффективного производства с феодальным уровнем производительности труда. Он обусловлен прежде всего архаичными формами собственности, низким уровнем профессионализма и высоким — алкоголизма, до сих пор, к несчастью для России, поддерживаемыми на селе (разд. 13.1).

13.7. Сельскохозяйственное производство и окружающая среда

Сельское хозяйство развитых стран достигло весьма высокого уровня производительности и урожайности. Так, один фермер США и Западной Европы обеспечивает продовольствием 60-80 человек; на 100 га земельных угодий занят один работник. С 1950 по 1990 г. урожайность зерновых в мире выросла с 1,1 до 2,3 т/га, главным образом за счет роста норм внесения удобрений на 400% (до 26 кг/га). Сбор риса в США достиг 4 т/га, кукурузы — 7 т/га, и в последнем случае приближение потолка урожайности не просматривается. Семейные фермерские хозяйства США животноводческого профиля еще в

60-х годах прошлого столетия при количестве постоянно занятых три человека обеспечивали производственный цикл стада в 250 голов крупного рогатого скота, начиная с обработки земельного надела в 200 га с выращиванием на нем кормовых культур и кончая доением животных и сбытом молока. Современный уровень сельскохозяйственной науки и практики способен обеспечить пищей до 12 млрд чел., почти вдвое больше, чем все население Земли в настоящее время, используя для этого только долины двух великих индийских рек (Инда и Ганга).

Вместе с тем интенсивность, а в некоторых случаях и хищнический характер ведения сельского хозяйства, привели к обострению экологических проблем. Одна из наиболее серьезных заключается в разрушении, засолении, загрязнении и необратимой гибели почв под влиянием водной и ветровой эрозии, воздействия сельскохозяйственных машин и орудий, потерь горюче-смазочных материалов, а также других причин.

На долю водной эрозии приходится до 80% всех эродированных почв, ветровой эрозии — 20%. Если до неолитической революции, т.е. появления земледелия и животноводства, объем почвы, смываемой в реки и океаны, оценивается в 9 млрд т/год, то в 1968 г. он составил 24 млрд т. Эрозия, засоление почв и подтопление водой наносят ежегодный ущерб в 6 млн га сельскохозяйственных земель. В ряде мест их продуктивность или не восполняется, или для этого требуется внесение 2 тыс. т плодородной почвы либо 500 т навоза на каждый гектар реабилитируемых угодий.

Стремление ввести в оборот дополнительные земли служит причиной уничтожения свыше половины всех лесов в мире, общая ежегодная вырубка которых достигает 11,6 млн га. Это, в свою очередь, приводит к резкому повышению скорости смывания стекающей водой почвенного слоя. По имеющимся оценкам, смыв такого слоя мощностью в 20 см при наличии леса и прочих равных условиях требует 174 тыс. лет, при наличии луга — 29 тыс. и при обычной обработке почвы — 100 лет. При полном отсутствии растительности указанный слой может быть уничтожен за 17 лет.

Примерно 2/3 российской пашни подвержено ветровой и водной эрозии на уровне, приводящем к потере плодородия, в частности, имеется более 400 тыс. оврагов площадью свыше 500 тыс. га. Снижение плодородия приводит к недобору с 1 га около 10 ц зерна. Эрозийные процессы наиболее распространены в Центрально-Черноземном, Поволжском, Северо-Кавказском регионах, во многих областях Урала и Сибири.

Ряд факторов, связанных с сельскохозяйственным производством, способствует загрязнению водного бассейна. К ним относятся хранение и внесение удобрений, ядохимикатов и пестицидов, часть которых при недостатке культуры производства смывается в водоемы, создавая угро-

зу окружающей среде и здоровью людей. Серьезными вопросами являются утилизация отходов растениеводства, очистка его сточных вод.

Отходы животноводства также весьма существенны. В частности, на одно животное приходится загрязнение сточных вод по БПК₅, равное, г/сут.: корова — 2100; теленок — 350; свинья — 480; овца — 240. Ежесуточное количество навоза на одно животное (корова, теленок, овца) достигает 5 л, и в рамках мирового хозяйства превышает несколько миллиардов тонн. При забое скота выход крови на одно животное равен, л: корова — 16; теленок — 5; свинья — 4.

Навоз, наиболее крупнотоннажный отход животноводства, является прекрасным органическим удобрением, однако, если не организована его переработка и утилизация, может представить исключительную опасность для водоемов.

Жидкие стоки (сточные воды) животноводческих ферм — один из основных загрязнителей, образующихся в сельском хозяйстве. Они включают вещества органического и неорганического происхождения в растворенном и коллоидном видах и содержат, мг/л: взвешенные и растворенные вещества соответственно 4000 и 8900, мочевины — 1900, сероводород — 24, ХПК — 9000. Их очистка предусматривает выделение грубодисперсных примесей отстаиванием в прудах-отстойниках, флотацией, мелкодисперсных частиц — адсорбцией или в центрифугах. Для глубокой очистки применяют методы адсорбции, химические и биохимические. Для доочистки как финишной операции организуют пропускание стоков через заросли водорослей и высших водных растений. Наросшая биомасса пригодна как добавка к комбикормам. Однако наиболее эффективным направлением очистки сточных вод животноводческих комплексов является обработка их в метатенках с получением биогаза.

Вместе с тем сельское хозяйство не только загрязняет окружающую среду, но и реиспользует сточные воды других отраслей народного хозяйства (коммунальной, гальванических производств и др.). Это направление в земледелии и аквакультуре получило распространение по всему миру. Основное направление реиспользования сточных вод состоит в их применении для орошения полей, а также в прудовых хозяйствах.

Сточные воды перед подачей на поля должны пройти предварительную подготовку на сооружениях механической и искусственной биохимической очистки с последующей их выдержкой в биологических прудах. На орошаемых полях следует выращивать кормовые, технические культуры, особенно однолетних и многолетних трав, применять подпочвенное орошение, сбор урожая проводить не ранее, чем через две недели после последнего полива. В западноевропейских странах на сельскохозяйственные поля в качестве удобрений направляют в сред-

нем до 33% городских сточных вод, и этот путь при соответствующей культуре производства считается наиболее перспективным. В России площадь орошаемых сточными водами земель превышает 200 тыс. га. Однако развитие этого перспективного направления сдерживается и во многих случаях дискредитировано, поскольку предъявляемые санитарным законодательством требования к использованию сточных вод для орошения на местах не выполняются, не контролируются органами санэпиднадзора. Это в ряде случаев имеет тяжелые последствия как для окружающей среды, так и для здоровья населения.

Воздействие сельского хозяйства на загрязнение воздушного бассейна незначительно и в основном связано с выбросами дымовых газов котельных.

Промышленная инфраструктура

К промышленной инфраструктуре относятся отрасли материального производства, обеспечивающие эффективное функционирование других народнохозяйственных отраслей и важнейших систем жизнеобеспечения населения. Определяющими в ней являются электроэнергетика и транспорт.

14.1. Электроэнергетика

14.1.1. Значение электроэнергетики и виды электростанций

Электроэнергетика является составной частью народного хозяйства, вырабатывающей, преобразующей, передающей и использующей различные виды энергии. Ее количество служит одним из главных экономических показателей развития страны, отражающих общее состояние производительных сил. Выработка электроэнергии ведется на электростанциях, обеспечивающих также предприятия, учреждения и жилые дома паром и горячей водой.

В зависимости от преобразуемого вида энергии, различают несколько основных типов электростанций: тепло-, гидро- и атомные (соответственно ТЭС, ГЭС и АЭС). Разрабатываются также нетрадиционные виды энергетики (разд. 14.1.6).

Мировое производство электроэнергии, увеличиваясь быстрыми темпами, выросло с 1 трлн в 1950 г. до 12,9 трлн кВт-ч в 2000 г., существенно превысив рост народонаселения мира (с 2,6 до 6 млрд человек). Выработка различных станций составила, %: ТЭС — 63 (уголь — 34, нефть — 10, газ — 19); ГЭС — 20; АЭС — 17. В России в 2000 г. было произведено 842 млрд кВт-ч, в том числе, %: ТЭС — 67, ГЭС — 22, АЭС — 11. Таким образом, по источникам выработки электроэнергии российская структура близка к среднемировой. Общая установленная мощность российских электростанций на начало 2002 г. составляла 205 млн кВт. Однако, вследствие запредельного физического износа основных фондов электроэнергетики (около 65%), располагаемая мощность не превышает 160 млн кВт. Другие крупнейшие производители электроэнергии, млрд кВт-ч/год: США — 3340, КНР — 1160, Япония — 948.

В целом в 2002 г. на получение электроэнергии было израсходовано 38% добытых первичных энергоресурсов (ПЭР), в частности 59 — угля, 32 — газа, 9 — нефти (Гринкевич).

Как и в настоящее время, в ближайшем будущем основная доля электроэнергии будет вырабатываться на ТЭС с использованием, прежде всего, паротурбинных энергетических установок. Вместе с тем структура топливного баланса ТЭС разных стран может резко различаться, что иллюстрируется данными по России и США. Вырабатывая на ТЭС примерно одинаковую (около 70%) долю электроэнергии, в 1995 г. они обеспечили ее за счет следующих видов топлива, отн. %:

Топливо	Уголь	Газ	Мазут	Прочие
Россия	27,5	61,4	10,7	0,4
США	73,8	19	5,9 (нефть)	1,3

На АЭС, как и на ТЭС, также осуществляется превращение тепловой энергии в электрическую. Различие состоит лишь в том, что в одном случае тепловая энергия выделяется при распаде ядер тяжелых элементов, в другом — при сгорании топлива.

ТЭС, в отличие от ТЭС и АЭС, работают на возобновляемых источниках энергии.

14.1.2. Паротурбинные энергетические установки электростанций

Паротурбинные электростанции работают на органическом (твердом, жидком, газообразном) и ядерном топливах.

Наиболее широко используют твердое органическое топливо (уголь, сланцы, торф и т.д.). Его сжигают в топках котлов либо в кусках на решетках (слоевое сжигание), либо в пылевидном состоянии (камера сжигания). Слоевое горение сохранилось преимущественно в котлах малой производительности и практически вытеснено камерным.

В качестве газообразного топлива применяют природный, доменный и коксовый газы. Оно дает значительную экономию эксплуатационных и капитальных затрат, позволяет в максимальной степени автоматизировать работу котлоагрегатов, улучшить обстановку в районе расположения электростанций.

Использование жидкого топлива приносит примерно те же преимущества, что и природный газ, и особенно эффективно при рядом расположенных нефтеперерабатывающих заводах, поставляющих мазут.

АЭС всегда строят вблизи крупных энергопотребителей, так как незначительная масса расходуемого горючего в этом случае позволяет

перевозить его даже на значительные расстояния, не повышая стоимости электроэнергии. В то же время передача последней на большие расстояния существенно увеличивает ее потери и требует крупных капитальных вложений на строительство линий электропередач.

Наряду с электроэнергией ТЭС могут вырабатывать тепловую энергию. Она необходима для технологических процессов и силовых установок промышленности, отопления и вентиляции производств, жилых и общественных зданий, кондиционирования воздуха и бытовых нужд. Для производственных целей обычно требуется насыщенный пар давлением 0,15-1,6 МПа. Однако, чтобы избежать потерь при транспортировке и непрерывного дренирования воды из коммуникаций, пар с электростанций отпускают перегретым. На отопление, вентиляцию и бытовые нужды ТЭС обычно подает пар с температурой до 180°C.

В соответствии с основным видом продукции (электроэнергия или тепло) станции с паровыми турбинами подразделяют на конденсационные (КЭС) и теплофикационные.

14.1.2.1. Конденсационные ТЭС

Эти электростанции предназначены для снабжения потребителей только электроэнергией. Их технологическая схема при камерном сжигании твердого топлива (угля) сводится к следующему.

Топливо в железнодорожных полувагонах грузоподъемностью до 125 т поступает на склад. В зимнее время полувагоны пропускают через размораживающий тепляк, где их стенки прогревают подогретым воздухом. Далее их подают на вагоноопрокидыватель, в которых поворачивают вокруг продольной оси на угол 180°, и уголь сбрасывается на решетки, перекрывающие приемные бункера. Из них он передается в дробильно-измельчительное отделение, где разламывается в пылеуголь. Последний системой пневмотранспорта через сепаратор и циклон транспортируется в бункер угольной пыли, а из него в горелки топочной камеры. Ее газы проходят газоходы котлоагрегата, где в пароперегревателе (первичном и вторичном, если осуществляется цикл с промежуточным перегревом пара) и водяном экономайзере (устройстве для подогрева воды перед подачей в котел) отдают тепло рабочему телу, а в воздухонагревателе — подаваемому в горелки воздуху. Затем они попадают в систему пылеочистки (электрофильтры) и через дымовую трубу дымососами выбрасываются в атмосферу. Газоочистка на отечественных ТЭС пока не внедрена. Шлак и зола топочной камеры, пыль электрофильтров, воздухоподогревателей системой гидросмыва транспортируются на золоотвалы.

Перегретый пар котла поступает в турбину, вращая ее и находящийся с ней на одном валу генератор. Электроэнергия, вырабатываемая последним, передается на сборные шины и от них отводится потребителям. В настоящее время температура перегретого пара перед турбиной поддерживается равной 540°C при его давлении до $23,5$ МПа.

Тепловой КПД установки, при прочих равных условиях, в соответствии с циклом Карно пропорционален разности температур пара, подаваемого в турбины и выходящего из него. Для увеличения этой разности пар после турбины поступает в конденсатор, в котором поддерживается давление ниже атмосферного (тысячные доли МПа), что позволяет понизить температуру конденсации уходящего теплоносителя примерно до 25°C . Для интенсивного охлаждения отработанного пара через трубы конденсатора насосом пропускают холодную циркулирующую воду из естественного водоема или башни-охладителя (градирни). Конденсат насосом перекачивают в питательный бак, из которого также насосом подают в котел. Таким образом, создается замкнутый цикл для питательной воды, конденсата и пара.

Современные КЭС строят преимущественно из отдельных крупных блоков. В России эксплуатируют в основном блоки на 150 и 200 МВт, работающие на начальных параметрах пара $12,7$ МПа, 540°C , и блоки мощностью 300 , 500 , 800 и 1200 МВт ($23,5$ МПа, 540°C). Мощные энергоблоки, например в КНР (600 МВт), имеют большие площади сечения камерной топки: $19,6 \times 16,4$ м, высота 57 м (Нао...).

При блочной схеме все основное и вспомогательное оборудование паротурбинной установки не имеет технологических связей с оборудованием другой установки электростанции. К каждой турбине пар подводят только от одного (моноблок) или двух (дубль-блок) соединенных с ней котлов. Блочные схемы дешевле неблочных, так как сокращается количество арматуры, упрощается схема трубопроводов, легче осуществляется автоматизация станции и решаются вопросы их модернизации, технологического перевооружения. Однако в блоках нет резервных паровых котлов, при превышении производительности котла по пару, требуемому для данной турбины в определенное время, избыток его нельзя перепустить на другую установку.

КПД конденсационной ТЭС составляет $34-40\%$.

14.1.2.2. Конденсационные АЭС

На АЭС, в отличие от ТЭС, широко применяют насыщенный пар. Это связано с тем, что зачастую перегрев пара непосредственно в ядерном реакторе весьма усложняет конструкцию последнего, схему установки и требует существенных дополнительных капитальных за-

трат. Некоторое снижение коэффициента полезного действия АЭС при использовании пересыщенного пара с более низкой, чем перегретый, температурой в данном случае оказывается оправданным экономически. Причина заключается в том, что стоимость ядерного топлива в единице выработанной энергии значительно ниже, чем органического на электростанциях обычного типа.

В настоящее время существует большое разнообразие атомных реакторных установок, оказывающее влияние на общую организацию технологического процесса электростанций. Наиболее часто их классифицируют по числу контуров. Различие в их числе предопределяет и различие в схемах передачи тепла рабочей зоны реактора через теплоноситель рабочему телу. Рабочим телом, т.е. средой, совершающей работу с преобразованием тепловой энергии в механическую, во всех случаях является водяной пар. Назначение теплоносителя на АЭС — отводить теплоту, выделяющуюся в реакторе. В этом качестве применяют «воду под давлением», газовый теплоноситель, жидкий металл и др. По числу контуров атомные электростанции разделяют на одноконтурные, двухконтурные и трехконтурные (рис. 14.1).

При работе по одноконтурной схеме пар образуется в активной зоне реактора, откуда направляется в турбину. В некоторых случаях до турбины он подвергается перегреву в перегревательных каналах реактора.

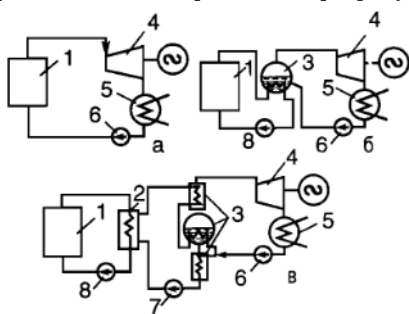


Рис. 14.1. Одноконтурная (а), двухконтурная (б) и трехконтурная (в) схемы АЭС

1 — реактор; 2 — промежуточный теплообменник; 3 — ППГ; 4 — турбогенератор; 5 — конденсатор; 6 — насос; 7 — циркуляционный насос второго контура; 8 — циркуляционный насос первого контура

Данная схема наиболее проста, однако образующийся пар радиоактивен, поэтому большая часть оборудования АЭС должна иметь защиту от излучений. При двухконтурной и трехконтурной схемах отвод тепла из реактора осуществляется теплоносителем, который затем передает тепло рабочей среде непосредственно или через теплоноситель промежуточного контура. В этом случае рабочая среда и теплоноситель второго контура в нормальных условиях нерадиоактивны и эксплуатация электростанций существенно облегчается. Однако заметно возрастают капитальные затраты, особенно при реализации трехконтурной схе-

мы. Последнюю применяют лишь в случаях, когда следует полностью исключить вероятность контакта активного теплоносителя, например расплавленного натрия, с водой, что может привести к крупной аварии при наличии двухконтурной схемы.

По типу ядерного реактора различают АЭС на тепловых (медленных) и на быстрых нейтронах.

Первая АЭС (на тепловых нейтронах) освоена в СССР (Белоярская атомная электростанция мощностью 5 тыс. кВт была сдана в эксплуатацию в 1954 г.). Работа электростанций этого типа основана на использовании в качестве ядерного топлива урана.

АЭС на *тепловых нейтронах* в качестве ядерного топлива применяют $U\ 235$. Как известно, этот изотоп в природном уране составляет 0,7%, остальные 99,3% представлены ураном 238. В случае захвата ураном 235 нейтрона протекает ядерная реакция с образованием осколков деления (ядра атомов иода и криптон), нескольких нейтронов, β -частиц и γ -излучения. При этом распад 1 г урана 235 сопровождается выделением колоссального количества энергии ($86,4 \times 10^6$ кДж), 85% которой приходится на кинетическую энергию осколков деления. Если один из вторичных нейтронов вновь будет захвачен ядром урана 235, то получится самоподдерживающаяся реакция ядерного деления. Вероятность захвата нейтрона определяется его энергией вылета. При ее первоначальных значениях 5 МэВ эта вероятность очень мала, но возрастает в 1000 раз при снижении энергии вылета до 0,025 эВ, что сопоставимо с ее уровнем при тепловом движении частиц. Нейтроны с такой энергией называют *медленными* или *тепловыми*. Для снижения энергии нейтронов служит *замедлитель* (обычная или тяжелая вода, графит), имеющий в своем составе легкие атомы. Тяжелые атомы для этого непригодны, так как нейтроны, сталкиваясь с ними, отскакивают в сторону, почти не теряя скорости. При этом не исключается развитие разветвленной цепной реакции распада урана 235, поскольку на один захваченный нейтрон приходится большее их количество, выделяемое при ядерной реакции.

Для предотвращения развития разветвленной цепной реакции, приводящей к ядерному взрыву, применяют специальные регулирующие стержни. Введенные в зону ядерной реакции, они могут занимать в ней различное положение, чем регулируется количество обрывов цепей, а ядерный распад поддерживается как неразветвленная цепная реакция (разд. 2.7.5).

Устройство, в котором поддерживается неразветвленная реакция ядерного деления, называют *ядерным реактором* (рис. 14.2). Ядерное горючее в нем размещается в так называемых тепловыделяющих элементах — твэлах. Для того, чтобы снизить потери, твэлы окружают

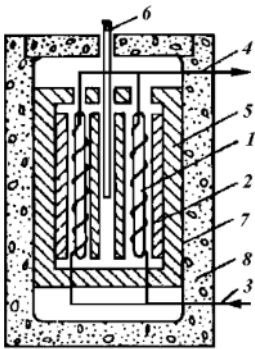


Рис. 14.2. Упрощенная схема ядерного реактора

- 1 — тепловыделяющий элемент; 2 — замедлитель; 3, 4 — подвод и отвод теплоносителя; 5 — отражатель; 6 — регулирующий стержень; 7 — корпус; 8 — биологическая защита

генерирующие насыщенный пар давлением 7 МПа или перегретый пар давлением 8,8 МПа. Двухконтурные АЭС эксплуатируют водородные энергетические реакторы ВВЭР, используя в качестве теплоносителя некипящую воду давлением 16 МПа. Во втором контуре в парогенераторе получают насыщенный пар давлением 6,4 МПа (температура насыщения 278°C). Пар генерируют за счет охлаждения теплоносителя от 322° до 289°C.

Один из недостатков водяного теплоносителя для АЭС заключается в невозможности применения природного урана, что обуславливает необходимость его обогащения (до 3,5-5% по урану 235). Коэффициент полезного действия атомной электростанции с водяным теплоносителем находится на уровне 33%, а при применении газов он может достигать 40% и более. Таким образом, на тепловых нейтронах от загруженного топлива используется лишь 2,4% на ВВЭР и 1,2% на РБМК.

В основе работы реакторов на *быстрых нейтронах* лежит процесс захвата нейтронов не только ядрами урана 235, но и урана 238, что ведет к образованию урана 239 (инициируется γ -излучение), непту-

отражателями, уменьшающими бесполезную потерю нейтронов. Выделяющаяся при радиоактивном распаде теплота передается циркулирующей в трубках (каналах) жидкости (воде) — теплоносителем. Этот тип реакторов называется *канальным*. Замедлителем в них является графит.

Другой тип реактора известен как *корпусный*. Теплоноситель (углекислый газ) движется в нем не в каналах, а в корпусе, заполняя весь его свободный объем. Замедлителем служит графит (газографитовый или уран-графитовый реактор). Если в корпусных реакторах вода выполняет одновременно роль и замедлителя, и теплоносителя, то их называют водо-водяными.

В настоящее время наиболее распространены одноконтурные и двухконтурные АЭС. И те и другие используют реакторы мощностью 1000 МВт с водным теплоносителем.

На одноконтурных станциях установлены канальные реакторы типа РБМК-1000 (реактор большой мощности, канальный),

ния ^{239}Pu (возникает β -излучение) и плутония ^{239}Pu — искусственных радиоактивных элементов.

Плутоний при захвате нейтронов делится с большим выделением энергии. Таким образом, в реакторе идут два процесса: распад урана ^{235}U и генерация нового ядерного горючего плутония ^{239}Pu из ядер урана ^{238}U . Количество появившихся ядер плутония ^{239}Pu на одно распавшееся ядро урана ^{235}U (коэффициент воспроизводства K_v) в реакторах на тепловых нейтронах равно 0,6-0,7. Образовавшийся плутоний может быть использован как ядерное топливо в реакторах на быстрых нейтронах.

Последние имеют K_v более единицы, т.е. в них создается ядерного горючего больше, чем расходуется. В этих реакторах нейтроны должны иметь энергию 0,1-0,4 МэВ. Замедлитель в них не нужен, так как снижение энергии нейтронов до 0,1-0,4 МэВ происходит за счет столкновения с ядрами урана. Отражатель изготавливают из урана ^{238}U . Попадая в отражатель, часть нейтронов захватывает его ядра, и протекает реакция образования плутония с последующим его распадом. Другая часть нейтронов возвращается в активную зону и вступает в реакцию с ураном ^{235}U , воспроизводя быстрые нейтроны.

В реакторах на быстрых нейтронах во вторичное горючее (плутоний ^{239}Pu) превращается и используется около половины всего урана ^{238}U . Кроме того, примерно $1/4$ последнего подвергается непосредственному делению под влиянием быстрых нейтронов, т.е. общая степень использования ядерного топлива достигает не менее $3/4$ от его загрузки.

Для работы реакторов на быстрых нейтронах необходимо иметь сильно обогащенную по урану ^{235}U руду или плутоний ^{239}Pu . Второе предпочтительнее и означает, что нужна наработка плутония ^{239}Pu в реакторах на тепловых нейтронах с выгрузкой его для использования в реакторах на быстрых нейтронах. В этих реакторах возможно применение как природного, так и отвального урана (в зоне воспроизводства плутония из урана ^{238}U). Отвального урана скопилось уже около 1,5 млн т.

В реакторах на быстрых нейтронах интенсивно возрастает тепловыделение, что обусловлено высокой концентрацией делящихся материалов, в связи с чем необходим адекватный отвод теплоты. Соответствующие АЭС являются трехконтурными (Шевченковская АЭС, третий блок Белоярской АЭС). В данном варианте в первом контуре циркулирует расплавленный натрий с повышенной радиоактивностью, во втором — также натрий, который нагревается в теплообменнике, но уже не является радиоактивным и отдает тепло рабочему телу в парогенераторах. Прорыв второго контура в этом случае не приведет к радиоактивному выбросу как результату бурного взаимодействия радиоактивного загрязненного щелочного металла с водой. Температура теплоносителя на выходе из активной зоны равна 550°C , давление

пара перед турбиной составляет 12,7 МПа, а температура — 500°С, КПД блока достигает 41%.

На всех типах АЭС пар, образующийся в пароперегревателе (в двух- или трехконтурной схемах) или в реакторе, направляется по паропроводу к турбине. Дальнейшие схемы конденсационных АЭС и ТЭС практически не отличаются.

АЭС всегда строят блочными. В блок входят один реактор, до 4-6 пароперегревателей (при двух- или трехконтурной схемах) и 1-2 турбины, что обеспечивает большую маневренность блока. Показатели его тепловой экономичности одни и те же при работе как на полной, так и на 50%-й номинальной мощности.

Наибольшими мощностями АЭС в настоящее время располагают США (> 100 ГВт), Франция (60) и Япония (40).

На девяти действующих в настоящее время российских АЭС с общей установленной мощностью более 21 ГВт в 1994 г. находилось в эксплуатации 29 энергоблоков. В их числе 13 энергоблоков с реакторами типа ВВЭР-440 (6 единиц) и ВВЭР-1000 (7), 11 — с реакторами РБМК-1000, 4 — ЭГП (реактор энергетический графитовый паровой) Билибинской АТЭЦ с канальными водо-графитовыми реакторами общей мощностью 48 МВт, 1 — реактор БН-600 (на быстрых нейтронах). Из 46 построенных в бывшем СССР атомных реакторов только 15 окружены защитными оболочками (за рубежом — все).

Вместе с тем следует отметить, что по некоторым направлениям использования атомной энергии в мирных целях Россия, правопреемница СССР, по-прежнему сохраняет лидирующее положение. СССР, единственный в мире, имел мощный атомный ледокольный флот из 6 единиц, работавший вдоль побережья Северного Ледовитого океана (разд. 14.2.3). При этом был получен значительный опыт эксплуатации атомных реакторов (180 реакторо-лет) на плавучих объектах. Одновременно при освоении территорий Крайнего Севера, на которых сосредоточена значительная часть российских месторождений полезных ископаемых, наша страна столкнулась с острой проблемой их энергоснабжения. Ее приемлемым решением в настоящее время могут стать относительно небольшие АЭС типа Билибинской, которая на протяжении десятков лет служит надежным источником электрической и тепловой энергии. Сочетание опыта эксплуатации атомных реакторов ледоколов и Билибинской АЭС привело к новой парадигме энергообеспечения территорий Крайнего Севера — плавучим атомным станциям.

Для их размещения выбраны площадки в Северодвинске (Архангельская область), Дудинке (Таймыр), Певеке (Чукотка), Вилючинске (Камчатка) и т.д. АЭС будут строиться на барже водоизмещением 20 тыс. тонн на базе реактора КАТ-40С. Мощность энергобло-

ка — 70 МВт, т.е. в 1,5 раза больше, чем Билибинской АЭС. Их сооружение в условиях Севера в пять раз дешевле, чем наземной. Они достаточны для обеспечения поселка с населением 10-12 тыс. человек при сроке эксплуатации — 40 и окупаемости — 10-12 лет.

Плавучую АЭС можно использовать также для опреснения солоноватых (морских) вод. Один ядерный опреснительный комплекс способен снабжать город с населением 1 млн человек, выдавая 200-400 тыс. м³/сут пресной воды. Срок окупаемости проекта 10 лет. В СССР подобный комплекс успешно работал в г. Шевченко, ныне Актау (Казахстан), с населением 300 тыс. человек. Россия уже провела предварительные переговоры о возможном использовании атомных опреснительных установок с рядом заинтересованных в них стран (Россия...).

14.1.2.3. Теплофикационные электростанции

Теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) на органическом и ядерном топливах предназначены для снабжения потребителей электроэнергией и тепловой энергией в виде горячей воды или нагретого пара. Они могут иметь турбины с противодавлением или конденсационные с промежуточным регулируемым отбором пара.

При работе по первой схеме пар из котла поступает в турбину, в которой расширяется до противодавления, необходимого потребителю. Конденсат технологического пара возвращается на ТЭЦ, деаэрируется и затем подается в котел. В данном варианте работы ТЭЦ весь отработанный пар поступает тепловым потребителям, поэтому есть прямая зависимость между выработанной электроэнергией и расходом этого пара. При пониженной электрической нагрузке часть пара необходимо пропускать помимо турбины через редуцирующее охлаждающее устройство (рис. 14.3а).

При наличии второй схемы (рис. 14.3б) перегретый пар из котла проходит часть ступеней турбины и, расширившись, производит механическую работу. От промежуточных ступеней часть пара отводится для теплофикации и в подогреватель (бойлер) питательной воды. Оставшийся пар поступает на следующую ступень турбины и, совершив механическую работу, подается в конденсатор. Конденсат используется аналогично схеме с противодавлением. Турбины рассматриваемого типа имеют обычно от одного до трех регулируемых отборов. Вода бойлеров после использования для отопления зданий и хозяйственных нужд деаэрируется, подогревается в водоподогревателе паром промежуточного отбора и в экономайзере — отходящими дымовыми газами. Температура воды, поступающей в котел, доводится до 160-260°С.

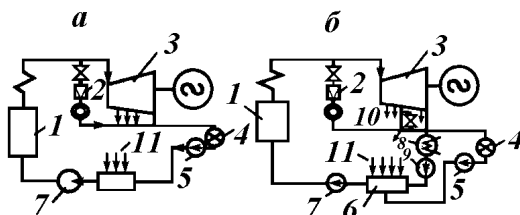


Рис. 14.3. Тепловые схемы ТЭЦ на органическом топливе с турбиной с противодавлением (а) и с турбиной с регулируемым отбором (б):

1 — паровой котел; 2 — РОУ; 3 — турбогенератор; 4 — тепловой потребитель; 5 — обратный конденсационный насос; 6 — регенеративные подогреватели; 7 — питательный насос; 8 — конденсатор; 9 — конденсатный насос; 10 — пар на регенеративный подогрев; 11 — пар от отбора

Суммарный тепловой и электроэнергетический КПД теплоэлектроцентралей достигает 70%. Их сооружают, как правило, в непосредственной близости к потребителям для сокращения потерь тепловой энергии при ее подаче.

На ТЭЦ России работают преимущественно турбины мощностью 100, 135, 175 МВт с параметрами пара 13 МПа, 555 °С без промежуточного его перегрева, а в наиболее крупных городах — турбины по 250 МВт на паре со сверхкритическими параметрами и промежуточным его перегревом до 24 МПа, 540/540 °С.

Паровой поток, попадая на лопатки турбины, вращает ее с частотой до 3000 мин⁻¹ в магнитном поле. Таким образом, турбина является генератором электрического тока. Расчетный срок ее службы составляет не менее 100 тыс.ч, КПД достигает 85-90%.

Все ТЭЦ с промежуточным перегревом пара и АТЭЦ — блочного типа, ТЭЦ без промежуточного перегрева пара выполняются блочными или в неблочном варианте с объединением главных трубопроводов в общую систему.

Мощность ТЭЦ составляет свыше 36% от тепловых электростанций страны.

14.1.3. Другие типы тепловых энергетических установок

Одним из направлений развития энергетики, обещающих в будущем повышение ее экономичности, является применение неводных

паров (обычно газов) в качестве рабочего тела термодинамического цикла электростанций. В данном случае можно увеличить температуру подводимых и снизить температуру отводимых газов, что, в соответствии с циклом Карно, повысит КПД электростанций. При этом давление рабочего тела может быть значительно более низким, чем в пароводяном цикле, что снижает металлоемкость и повышает безопасность работы оборудования, упрощает его конструкцию. К таким направлениям энергетики относятся электростанции с газотурбинными установками (ГТУ) и турбореактивными двигателями (ТРД), парогазовые станции (ПГС).

Электростанции с ГТУ и ТРД

Их основным достоинством в настоящее время является мобильность.

В зависимости от типа установки, продолжительность ее пуска и нагружения составляет 5-20 мин. Применение ГТУ снижает стоимость оборудования (на 50-80%) и размеры зданий, сокращает сроки строительства на 1,5-2 года в сравнении с ТЭС.

Однако в современной теплоэнергетике ГТУ занимают небольшое место, что объясняется некоторыми их недостатками. Они сложнее в заводском изготовлении, обычно требуют высококачественного (жидкого или газообразного) топлива, имеют повышенные шумовые характеристики и мощное вспомогательное оборудование (компрессоры), потребляющее на собственные нужды до 50-60% вырабатываемой энергии.

На данном этапе определились наиболее рациональные области использования ГТУ — в качестве пиковых, обычно автономно запускаемых установок с годовой нагрузкой 500-1000 ч.

В зависимости от вида сжигаемого топлива, ГТУ выполняются по открытому (разомкнутому) или закрытому (замкнутому) циклам.

Большая часть установок построена в разомкнутом цикле. В качестве топлива в них используют жидкое малосернистое газотурбинное или природный газ, который сжигают в камере сгорания при входном давлении воздуха 0,6-2 МПа и его коэффициенте избытка 2,5-5. Это обеспечивает температуру газов перед турбиной 750-1000°C. После турбины она снижается до 450-550°C и газы выбрасываются в дымовую трубу. КПД установок составляет 25-33%, их единичная мощность обычно равна 12-100 МВт, редко 150 МВт, хотя запроектированы ГТУ мощностью до 200 МВт.

Первая энергетическая ГТУ (мощность 4 МВт) была построена в СССР в 1939 г. Серийный выпуск установок (мощность 50 МВт) начал в 70-е годы 20 в. Первая в России успешно работающая ГТУ имеет

мощность 450 МВт и сооружена на Северо-Западной ТЭЦ в Санкт-Петербурге. В стадии промышленных испытаний и проектирования находится еще несколько установок единичной мощностью 110-180 МВт.

В ГТУ замкнутого цикла рабочее тело (воздух) циркулирует по контуру с помощью компрессоров. Другие рабочие тела (гелий и т.п.) пока не получили применения. Нагрев воздуха осуществляется в специальном теплообменнике (воздушном котле), в топке которого сжигают каменный или бурый уголь, мазут, доменный газ. Необходимость передачи тепла газу, циркулирующему по замкнутому контуру, в специальном теплообменнике снижает преимущества ГТУ: возрастают стоимость и габариты оборудования и зданий, увеличиваются сроки строительства, снижается эксплуатационная мобильность установок.

Ряд ГТУ замкнутого цикла построен во Франции, ФРГ, СССР. Их мощность составляет 12-17 МВт, температура и давление воздуха перед турбиной равны 675-710°C и 3-5 МПа, его температура после турбины снижается до 400-420°C, КПД 28-34%.

В целом к началу нынешнего столетия мощность заказанных в мире энергетических ГТУ превысила 100 ГВт, что втрое больше заказанных мощностей паровых турбин (Лит. газета. — 2003. — №38).

Простые по конструкции газотурбинные установки типа авиационных турбореактивных двигателей, работающие на жидком или газообразном (природный газ) топливах, целесообразно использовать наряду с ГТУ открытого цикла в пиковой части графика электрической нагрузки. Для них продолжительность выхода с момента пуска до полной нагрузки составляет 2,5-4 мин, что определяет особую целесообразность их применения как аварийного резерва энергосистемы.

ТРД работают ограниченное число часов в году, и поэтому их КПД может быть невысоким, порядка 26%. Мощность этих установок равна 26-88 МВт, температура газов на входе в турбину относительно невелика (590-615°C), а на выходе из нее снижается до 420-435°C.

Для уменьшения уровня шума, создаваемого ТРД, в стальных дымовых трубах, куда сбрасываются газы после силовой турбины, устанавливают глушители.

ТРД применяют также в сочетании с паротурбинными установками в системе ПГС по варианту ПГУ, рассматриваемому ниже. При этом тепло выхлопных газов используют для регенеративного нагревания питательной воды или в топке парового котла.

Парогазовые электростанции

Они могут быть представлены парогазовыми установками (ПГУ) и парогазовыми турбинами (ПГТ).

ПГУ называют объединение паровых и газотурбинных установок в общем технологическом цикле. Соединение их в единое целое позволяет снизить потерю теплоты с уходящими газами ГТУ или парового котла.

В частности, весьма эффективно использование отходящих газов ГТУ открытого цикла, содержащих до 16% кислорода, в качестве подогретого дутья при сжигании топлива в паровом котле. В этом варианте в контуре ТЭС не требуется дополнительного воздуха и его подогрева для горения топлива. Установки такого типа мощностью 200-500 МВт работают во Франции, Японии, США, ФРГ, СНГ.

В другом варианте ПГУ с высоконапорным парогенератором (ВПГ) сжигание топлива и передача теплоты происходят при весьма значительном давлении. Продукты сгорания после ВПГ поступают в газовую турбину, а генерируемый пар — в паровую. Отходящие газы используют для подогрева питательной воды котла. Мощность установки достигает 200 МВт.

Применение ПГУ в сегодняшней энергетике — наиболее эффективное средство значительного повышения теплового КПД (до 46-50%) и общей экономической эффективности электростанций на органическом топливе при снижении себестоимости на 30%.

В установках ПГТ рабочим телом является парогазовая смесь, которая образуется при объединении потоков нагретого пара и газа. Это позволяет уменьшить температуру смеси перед турбиной до оптимальных значений, резко снизить коэффициент избытка воздуха в камере сгорания по сравнению с ГТУ. Коэффициент полезного действия электростанций с ПГТ меньше, чем ТЭС, но удельные затраты на них ниже вследствие невысокой стоимости газотурбинной части.

14.1.4. Гидроэлектростанции

Обычно ГЭС строят на равнинных, иногда на горных реках. Гидроузел состоит из плотины (высота до 350 м), здания электростанции и судоходного шлюза. С помощью плотины создают разность уровней воды перед нею и за ней. Водное пространство перед плотиной называют верхним бьефом, за плотиной — нижним бьефом. Разность уровней бьефов является напором установки. Чем больше напор, тем мощнее электростанция.

Плотины подразделяют на водосливные и глухие. Первые, как правило, сооружаемые из бетона, служат для создания необходимого напора и обеспечивают возможность слива воды из водохранилища. Для этого в толще плотины делают водопропускные отверстия, перекрываемые управляемыми металлическими щитами или затворами, с помощью

которых регулируют сброс из верхнего бьефа в нижний. Глухие плотины ни имеют отверстий, выполняются бетонными или земляными и находят широкое применение, так как дешевы и просты в сооружении.

Основное силовое оборудование ГЭС включает гидротурбины и гидрогенераторы, располагающиеся в машинном зале здания и станции. Вращаемые водой турбины находятся на одном валу с генераторами электротока или связаны с ними с помощью передач.

Гидротурбины можно разделить на два класса: 1) активные (свободные), рабочее колесо которых вращается в воздухе, вода поступает из направляющего аппарата под атмосферным давлением и под ним же она находится внутри колеса. Струя воды, выпущенная из сопла, скользит по выгнутой лопасти и вытекает из колеса с очень малой абсолютной скоростью; 2) реактивные, рабочее колесо которых помещается в закрытом пространстве. Вода в него подается под давлением, большим атмосферного, из окружающего колесо многолопаточного направляющего устройства. Скорость воды при ее течения по колесу в постепенно суживающихся каналах увеличивается, вода такой гидротурбины целиком заполняет отдельные каналы колеса.

Частота вращения турбины составляет 60-750 мин⁻¹.

Электроэнергия ГЭС наиболее дешева. В частности, при равной мощности станций численность персонала на ГЭС в 4 раза ниже, чем на ТЭС, и в 6 раз меньше, чем на АЭС. С учетом трудозатрат на добычу и транспортировку топлива, эта разница в сравнении с ТЭС возрастает до 8 раз. Вместе с тем дальнейшее развитие ГЭС ограничивается практически полным использованием водных ресурсов в ряде районов мира, в том числе на европейской территории России.

Мощность современных ГЭС весьма велика (Красноярской — 6000 МВт, Саяно-Шушенской — 6400 МВт).

Существенные недостатки ГЭС — высокая стоимость их сооружения, длительные сроки строительства (до 10-15 лет), затопление значительной площади земель, в том числе зачастую весьма обжитых, ценных в сельскохозяйственном или рекреационном отношении.

14.1.5. Передача и распределение электроэнергии

В России и ряде других стран для производства и передачи электроэнергии принят трехфазный переменный ток частотой 50 Гц. Его применение объясняется большой экономичностью сетей и установок трехфазного тока, в частности асинхронных электродвигателей, наиболее надежных, дешевых и простых по конструкции.

Важной характеристикой электроэнергии является величина напряжения, под которой она передается. Электрическая мощность прямо пропорциональна силе тока и напряжению, поэтому значительные мощности могут быть переданы практически только за счет повышения напряжения. Увеличение силы тока нецелесообразно из-за резкого возрастания пропорциональных квадрату силу тока тепловых потерь в линиях электропередач. Величину напряжения последних выбирают, соотносясь с соотношением двух величин: стоимости электроэнергии (с учетом потерь) и стоимости сооружения линий передач, при повышении напряжения становящихся все более дорогими.

На электростанциях, в зависимости от их типа, получают трехфазный переменный ток напряжением 6-18 кВ, которое на повышающих трансформаторных подстанциях увеличивают до 35-500 кВ для линий электропередач.

Для передачи электроэнергии большой мощности на очень большие расстояния более экономичен постоянный ток напряжением до 1150 кВ. В этом случае, кроме повышающей трансформаторной подстанции, необходим выпрямитель трехфазного переменного тока, а у потребителей, помимо понизительной трансформаторной подстанции, требуется также инвенторная установка для превращения постоянного в трехфазный переменный ток.

Приемники электроэнергии имеют следующие номинальные напряжения трехфазного тока: 127, 220, 380, 600, 3000, 6000, 10000, 35000, 110000, 154000 и 220000 В. Напряжение уменьшают на одной или нескольких понизительных трансформаторных подстанциях. Электросети городских или крупных промышленных предприятий выполняют на напряжение 6 или 10 кВ.

Наряду с трехфазным в ряде отраслей (химическая промышленность, металлургия, транспорт) применяется постоянный ток. Его получают из трехфазного на преобразовательных подстанциях, используя главным образом ртутные выпрямители.

Фундаментальная особенность работы электростанций заключается в том, что количество выработанной в каждый момент времени электроэнергии полностью соответствует потребляемой. Практические возможности ее накопления на электростанциях в процессе производства отсутствуют и могут приобрести реальность лишь с началом промышленного использования явления сверхпроводимости — одного из великих открытий науки 20 в. (разд. 1.4.4.2). Другая особенность электростанций — круглосуточная, без перерывов работа. Аварийная остановка оборудования электростанций снижает не только их экономические показатели, но и тех промышленных предприятий, электроснабжение которых было прервано.

Из сказанного следуют высокие требования к надежности электро-снабжения, которые легче удовлетворяются, если отдельные электростанции, как тепловые, так и гидравлические, объединены в энергетическую систему. В настоящее время электростанции работают в энергетической системе параллельно, покрывая общие электрические и тепловые (если электростанции неконденсационные) нагрузки своего района. Вместе с тем имеются электростанции местного назначения, не подсоединенные к общей системе и используемые, например, для энергоснабжения небольшой группы предприятий и населенных пунктов, расположенных в удаленных районах со слабо развитой промышленностью.

Управление энергосистемой осуществляется ее центральной диспетчерской службой. В первую очередь загружают ТЭС. Регулирующими станциями являются ГЭС, так как гидрогенераторы могут быстро (за 5-15 мин) и в широких пределах изменять свою нагрузку.

В энергосистеме нет необходимости иметь резервные мощности каждого агрегата. Достаточен общий резерв для всей системы, составляющий около 10% ее мощности, но не менее производительности самого крупного агрегата. Только в рамках энергосистемы целесообразно сооружение очень больших электростанций (свыше 1000 МВт).

Еще более высокая ступень развития — объединение нескольких энергетических систем, достигшее своего максимума в бывшем СССР. В нем 95 энергосистем образовывали 11 объединенных энергетических систем: Центра, Северо-Запада, Юга, Средней Волги, Урала, Сибири и др. Девять ОЭС были соединены между собой межсистемными связями, образуя Единую энергетическую систему (ЕЭС) СССР, управляемую из центральной диспетчерской. Внедрение ЕЭС позволяет полнее загружать оборудование и весьма экономически эффективно для России в связи с ее значительной протяженностью во временных поясах.

В состав РАО ЕЭС России входит 7 объединенных энергосистем. На их долю приходится свыше 90% общего потенциала российских электростанций. Протяженность линий электропередач страны превышает 2,5 млн км, в том числе с напряжением 220-1150 кВ около 150 тыс. км (Гринкевич).

14.1.6. Нетрадиционная энергетика

Наряду с нашедшими широкое промышленное применение видами энергетике (ТЭС, АЭС, ГЭС) разрабатываются нетрадиционные ее виды, основанные на использовании возобновляемых источников энергии (ветра, воды, Солнца, биомассы, геотермальных сред, низкопотенциального тепла земли, воздуха, природных вод). Доля этих источни-

ков в общем балансе выработки электроэнергии в мире пока невелика (3,0% в 2004 г.), составляя за рубежом от 0,4 до 6,0% (США), а в России фактически равняясь нулю. Вместе с тем потенциалы нетрадиционной (альтернативной) энергетики в нашей стране чрезвычайно велики (табл. 14.1). Поясним содержание таблицы.

Валовой потенциал характеризует суммарную энергию, заключенную в данном виде ресурса.

Технический потенциал определяет количество энергии, которое может быть получено из энергоресурса при существующем уровне науки и техники. По мере развития производства и совершенствования технологии он постепенно увеличивается и может изменяться от долей до нескольких десятков процентов по отношению к валовому потенциалу. Для России технический потенциал в ~4 раза превышает уровень ее энергопотребления в 1997 г.

Экономический потенциал представляет собой величину энергии, получение которой из данного ресурса при имеющемся уровне затрат экономически оправдано. В настоящее время он составляет ~22% общего энергопотребления России, однако используется менее чем на 1%.

К *малой гидроэнергетике* относят электростанции и гидроэлектроагрегаты с установленной мощностью, не превышающей соответственно 30 и 10 МВт. Еще более мелкими являются микроГЭС — электростанции или отдельные гидроэнергоагрегаты с мощностью до 100 кВт, суммарный потенциал которых не превышает 0,6% от технического.

Таблица 14.1

Потенциалы нетрадиционных возобновляемых источников энергии России (млн т условного топлива в год)

Ресурсы	Валовой	Технический	Экономический
Малая гидроэнергетика	360	125	65
Геотермальная энергия	*	*	115
Энергия биомассы	10^4	53	35
Энергия ветра	$2,6 \cdot 10^4$	2000	10
Солнечная энергия	$2,4 \cdot 10^6$	2300	12,5
Низкопотенциальное тепло	525	105	105
Итого	$2,3 \cdot 10^6$	4583	~270

Примечание. Ресурсы геотермальной энергии в верхней толще земной коры глубиной до 3 км составляют ~180 трлн т.у.т, а пригодны для использования ~20 трлн т.у.т.

Источниками геотермальной энергии служат термальные воды, применяемые для отопления, горячего водоснабжения, и пароводяные смеси, пригодные для работы геотермальных электростанций. Российские запасы пароводяных смесей сосредоточены в основном в Курильско-Камчатской зоне. Они могут обеспечить работу геоГЭС мощностью до 1000 МВт, что превышает мощность Камчатской и Сахалинской энергосистем, вместе взятых. Однако до недавнего времени действовала лишь сданная в 1967 г. в эксплуатацию Паужетская геоГЭС (Камчатка), мощность которой в 1982 г. доведена до 11 МВт. В 2001 г. на Камчатке введен первый энергоблок мощностью 25 МВт Мутновской ГеоЭС. Мощность этой станции в 2005 г. планируется довести до 250 МВт (Вступила...).

Гораздо более мощные геоГЭС построены в США (700 МВт), Италии (400 МВт) и других странах.

Биомасса включает отходы животноводства, сельскохозяйственного производства, целлюлозно-бумажной, лесной и деревообрабатывающей промышленности, твердые бытовые отходы, осадки городских сточных вод, а также специально выращиваемые «энергетические леса», например на основе тополя и ивы с шестилетним сроком воспроизводства; водоросли. Биоресурсы для выработки электроэнергии применяют в ряде стран, в частности в США, где работает 146 установок с единичной мощностью 5-50 МВт (суммарно – 2,9 ГВт). В качестве топлива на них используется, %: древесина – 72, городские отходы – 22, отходы растениеводства – 6. Имеется также 17 биоТЭС, работающих на биогазе. Их суммарная мощность достигает 290 МВт. В Германии количество БиоТЭС с 1998 по 2000 г. удвоилось и достигло 1200, а в 2001 г. – 1650 (Weiland). В России в г. Харовске (Вологодская обл.) более 20 лет на отходах лесопиления и отечественном оборудовании функционирует электростанция мощностью 1 МВт.

Энергия ветра среди возобновляемых источников признается одной из наиболее перспективных. Мощность ветроэнергетических установок (ВЭУ) мира в 2001 г. выросла на 6,5 ГВт, достигнув 24 ГВт. Лидеры в этой области – Германия – свыше 8 ГВт, США (4,15), Дания и Испания (3,3). Мощность крупной ВЭУ равна 1,5 МВт, диаметр ветрового колеса составляет 67 м. Вклад России в ветроэнергетику значительно скромнее и ограничивается двумя ВЭУ мощностью 250 кВт Воркутинской ВЭС (1994 г.). Смонтирован и опробован также первый ветроагрегат мощностью 1000 кВт (Калмыцкая ВЭС).

Солнечная энергия по потенциальным возможностям превосходит другие альтернативные источники в десятки раз (табл. 14.1). Ее количество, излучаемое на территорию России за неделю, превышает суммарную энергию годовых ресурсов страны по нефти, газу, углю и ура-

ну. Одним из самых перспективных решений по использованию солнечной энергии является электростанция с фотоэлектрическими элементами на основе кремния. Они преобразуют как прямую, так и рассеянную солнечную радиацию. Однако пока большая ее часть из-за высокой стоимости фотоэлектрических преобразователей потребляется в установках систем отопления и горячего водоснабжения.

Низкопотенциальное тепло включает энергию окружающего воздуха, вентиляционных выбросов, грунта и грунтовых вод, водоемов, рек, озер, морей (средняя температура источников 5-25°C), оборотной воды (25-40°C), высокотемпературных жидкостей (40-70°C) и др. 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 более 10 млн тепловых насосов, экономящих ~220 млн т условного топлива в год. В России насчитывается 2-3 тыс. действующих теплонасосных установок.

Из других возобновляемых нетрадиционных источников энергии следует отметить *приливные электростанции* (ПЭС). Мощность самой крупной из них достигает 240 МВт (Бретань, Франция). В России действует вторая в мире ПЭС мощностью 0,8 МВт (Кислогубская близ Мурманска).

В целом, по данным NREL (научная лаборатория возобновляемой энергии, США), суммарный мировой потенциал энергетических ресурсов составляет, %: солнечная энергия — 65; биомасса (отходы древесины, животноводства, птицеводства, пищевой промышленности, осадки канализационных очистных сооружений и др.) — 13; геотермальный — 11; гидроэнергия — 8; ветер — 3 (Томаров...).

Мировые объемы использования возобновляемых энергоресурсов в настоящее время составляют, МВт: биомасса — 8000 (США), ветер — 24000, геотермальные воды — 9000, солнечная энергия — 20500 (в том числе фотоэлектрические установки — 500, установки системы отопления и горячего водоснабжения — 20000). Капитальные затраты на выработку электроэнергии различными способами (биомасса, гидроэнергия малых рек, ветер, геотермальные воды) равны 1200-2400 дол. США на 1 кВт при стоимости 1 кВт·ч 0,04-0,08 дол. (Томаров...). Эти показатели в ряде случаев конкурируют с достигнутыми при использовании угля, нефти, газа, ядерной энергии (капитальные затраты 800-2000 дол./кВт, стоимость 1 кВт·ч 0,06-0,16 дол.). Более высокими пока являются затраты на солнечных энергетических установках (Наумов).

Основная ниша нетрадиционной энергетики сегодня — это ее малые формы, т.е. удовлетворение непосредственных бытовых и производственных потребностей в энергоснабжении отдельного человека, небольших коллективов, производств и предприятий.

Наряду с возобновляемыми альтернативными ресурсами к числу нетрадиционных относят газовые гидраты, практический интерес к которым стал формироваться в последнюю четверть 20 в. (кн. 4, разд. 1.4.1).

14.1.7. Экологические проблемы

Электростанции, будучи одними из самых крупных объектов народного хозяйства, оказывают существенное, чаще отрицательное, воздействие на окружающую природную среду и человека. Характер его определяется типом электростанции.

Весьма мощным источником загрязнения окружающей среды служат газовые и пылевые выбросы ТЭС. В частности, их доля в поллютантах атмосферы развитых стран равна 20-30%, в том числе по оксидам серы и азота — 40-50%. Выбросы ТЭС существенно загрязняют окружающую среду бенз(а)пиреном — веществом с выраженным канцерогенным проявлением. Доля ТЭС России в выбросах оксидов азота и серы и других составляет 25-30% от всех промышленных в атмосфере (1-е место). Количество дымовых газов ТЭС может достигать 700 тыс. м³/ч при содержании в них SO_x до 3000 мг/м³ и NO_x 80-200 мг/м³ и более (Беспалов...). Однако до сих пор, в отличие от ряда других стран, ни одна из мощных отечественных ТЭС еще не реализовала промышленную очистку газов от оксидов азота и серы.

Для ликвидации оксида азота могут быть использованы термические (каталитические, окислительные, восстановительные), радиационные, адсорбционные, абсорбционные и химические методы.

Для улавливания диоксида серы наиболее широко применяют жидкофазные способы очистки (известковый и сульфит-бисульфитный методы, сорбция диоксида серы углем и пульпой оксидов металлов, абсорбционно-окислительные методы, карбамидный способ, реакция Клауса). На нескольких электростанциях Франции смонтированы установки первичного обессеривания, улавливающие SO_x с помощью извести, вводимой в топку совместно с топливом, что ведет к образованию сульфатизированной летучей золы. Для окисления диоксида серы применяют также электронно-лучевой метод и метод коронного разряда.

Некоторые из рассмотренных способов позволяют одновременно очищать газы от оксидов серы и азота. Однако это сопряжено с рядом трудностей, в связи с чем, как правило, при удалении NO_x и SO₂

проводят последовательную очистку дымовых газов. Обычно сочетают известково-известняковые методы улавливания для оксида серы и аммиачно-каталитические — для оксидов азота.

Снижению выбросов NO_x и SO_x способствуют также рациональные (двух-трехступенчатые) режимы сжигания топлива, применение различных видов водо-угольных топливных суспензий, перевод ТЭС с угля на газ посредством внутрицикловой газификации (Михайлов).

Специфическим видом воздействия ТЭС является шумовое. Ему подвержены не только работники теплоэлектростанций (1 млн человек в России), но и, отчасти, население прилегающих территорий. При пусках и аварийных ремонтах шум в месте сброса пара достигает 120-130 дБ. Глубина проникновения повышенного шума в жилые помещения верхних этажей многоэтажных домов, т.е. ширина санитарно-защитных зон ТЭС по этому параметру, превышает 1,5 км. На уровне над поверхностью земли в 1,5 м она составляет 0,5-0,6 км. Вместе с тем увеличение шума сверх нормативного уменьшает производительность ручного труда в различных отраслях до 30%, умственного — до 60%, сокращает продолжительность жизни на 8-12 лет, приводит к тугоухости и другим негативным последствиям (кн. 2, разд. 6.1.3.2). Более того, по данным зарубежных исследований, увеличение шума на 20 дБ обостряет социальную обстановку, влечет за собой угрозу общественных выступлений (Зройчиков...; Шумопоглотитель...).

Воздушные линии электропередач приводят к значительному отчуждению земель, сокращению сельскохозяйственных, лесных и охотничьих угодий, поскольку просеки под трассами линий полностью выводятся из хозяйственного оборота. В частности, в России площадь отчуждения только под высоковольтными линиями (220 кВ и более) превышает 1 млн га (Глухов...).

Энергетика — крупнейший субъект забора воды в промышленности (66% пресной и 98% морской).

Основной потребитель воды на ТЭС и АЭС — конденсаторы паровых машин. Ее ориентировочный расход на охлаждение составляет 120 кг/кВт-ч ТЭС и 220 кг/кВт-ч АЭС (Глухов...). Вода используется также на промывку поверхностей нагрева котлоагрегатов, при которой образуются разбавленные растворы соляной кислоты, едкого натра, аммиака, солей аммония, железа и др.

Для очистки сточных вод ТЭС, особенно при загрязнении их нефтепродуктами, применяют разнообразные методы: механические (отстаивание, центрифугирование, фильтрование), термические и физико-химические (флотация, коагуляция и флокуляция, сорбция, обратный осмос, ультрафильтрация, электрохимические), химические (озонирование и др.), комбинированные.

Общее опасное следствие воздействия ТЭС и АЭС на гидросферу — тепловые сбросы, количество которых составляет 6-8 тыс. кДж на 1 кВт·ч выработанной энергии. Это воздействие обуславливает возможные изменения микроклимата в районе станций. Следствием его могут быть: постоянное или временное повышение температуры в водоеме; более поздний ледостав и большая влажность воздуха в зимнее время; усиление паводков, сезонное и годовое изменение количества осадков и др. Наряду с этим тепловые выбросы приводят к эвтрификации водоемов вследствие снижения концентрации кислорода в теплых водах, к гибели гидробионтов, превращению водных систем в болотистые и т.п. Перечисленные отрицательные изменения, как правило, не перекрываются эффектом возможного использования сбросных вод ТЭС и АЭС в рыбоводных целях.

Серьезную экологическую проблему представляют твердые отходы ТЭС — золы и шлаки. Общий объем их складирования превышает 1 млрд т и занимает несколько десятков тысяч га. Последние служат очагами накопления тяжелых металлов и повышенной радиоактивности. Вместе с тем твердые отходы энергетики частично утилизируются в различных отраслях народного хозяйства (кн. 3, разд. 7.2; 7.3).

Сооружение и эксплуатация крупных промышленных гидроузлов связано со значительными изменениями в окружающей литоральной среде, что неизбежно при гигантских масштабах вводимых сооружений. Так, в Красноярской ГЭС на Енисее образовано водохранилище длиной 380 км с площадью зеркала около 2000 км² и полным объемом 73,3 км³. Поэтому одним из наиболее очевидных и важных вопросов при возведении гидроэлектростанций является сокращение площади затопляемых водохранилищами территорий, в частности особо ценных (сельскохозяйственного назначения, среды обитания диких животных, месторождений полезных ископаемых и т.п.). Наиболее эффективны методы инженерной защиты — дамбы обвалования, берегоукрепительные работы и т.д. Для обеспечения надлежащего качества воды производят очистку чаши водохранилищ от леса и другой растительности, санитарную обработку их ложа перед затоплением, консервацию или перенос кладбищ и скотомогильников.

Необходимо учитывать, что водохранилища в гораздо большей степени, чем водоемы ТЭС и АЭС, способны создавать микроклимат с повышенной влажностью воздуха, изменять розу ветров, температурные и ледовые режимы водотока, вызывать подъем уровня грунтовых вод в прибрежной зоне и ряд других зачастую плохо прогнозируемых явлений (заболачивание и засоление почв, нарушение среды обитания диких животных, распространение малярии).

Отметим также, что перекрытые водохранилищами речные системы из транзитных постепенно превращаются в транзитно-аккумулятивные. Поэтому в них, кроме биогенных веществ, накапливаются тяжелые металлы, включая радиоактивные, многие ядохимикаты с длинным периодом жизни. Это делает проблематичным использование территорий, занимаемых водохранилищами, после их ликвидации. В то же время в результате заиливания водохранилища теряют свою ценность как энергетические объекты через 50-100 лет после их строительства. Полагают, например, что большая Асуанская плотина, построенная в 60-е годы 20 в. на Ниле при братской помощи СССР, будет наполовину заилена уже к 2025 г. (Воронков).

Издержки гидростроительства заметно меньше в горных районах, где водохранилища обычно невелики по площади. Однако в этом случае увеличивается вероятность оползневых явлений, а также катастроф при разрушении плотин. Так, в 1960 г. в Индии (штат Гуджарат) прорыв плотины погубил 15 тыс. человек.

Эксплуатация АЭС выдвигает ряд дополнительных по отношению к изложенным и весьма специфических экологических проблем. Прежде всего к ним относится необходимость создания специальной отрасли промышленности для переработки отработавших тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). В России на единственном заводе (Челябинск-40) утилизируют только топливо реакторов ВВЭР и БН (порядка 3000 т/год). Основной объем отходов (более 6000 т/год) от реакторов РБМК не перерабатывается. На складах АЭС скопилось более 40 тыс. тепловыделяющих сборок, размещенных в контейнерах на открытых площадках.

Остра ситуация с заменой на новое отслужившего нормативный срок (30 лет) основного оборудования АЭС. В данном случае нужны специальные мероприятия по консервации и временной выдержке амортизированного оборудования с целью снижения степени его радиоактивного заражения. Требуют кардинального решения вопросы захоронения жидких радиоактивных отходов, неизбежно образующихся при эксплуатации АЭС. Наибольшую опасность представляют аварии АЭС и неконтролируемое распространение радиации.

Вопросы обращения с радиоактивными отходами подробно рассмотрены в кн. 2, разд. 8.3; 8.4.

Вовлечение альтернативных источников энергии в народнохозяйственное пользование также требует разрешения соответствующих экологических проблем. На первый взгляд они кажутся незначительными, если иметь в виду только природную чистоту нетрадиционных энергоносителей. Однако необходимо учитывать воздействие на окружающую

среду сооружений, машин, устройств для отбора и передачи энергии, технологий производства соответствующих материалов и аппаратов.

Так, ВЭС требуют больших площадей размещения и при массовом применении могут повлиять на розу ветров данной местности, т.е. на климатическое равновесие региона. Их работа сопровождается шумом значительной интенсивности (50-80 дБ), генерацией звуковых колебаний, поскольку концы лопастей ветрового колеса движутся со сверхзвуковой скоростью. Кроме того, сооружение ВЭС сопряжено с увеличением выпуска алюминия или стеклопластика, производство которых относится к числу экологически грязных.

Использование солнечной энергии требует площадей намного больших, чем для ТЭС, развития экологически грязного производства кремния. Основная опасность связана с возможным похолоданием на окружающей территории, пропорциональным количеству конвертированной солнечной энергии. В свою очередь, понижение температуры приведет к конденсации водяного пара в атмосфере и прекращению работы фотоприемника. При 15%-м коэффициенте полезного действия установок туманов, вероятно, не будет, но потребуются выделение значительно возрастающих территорий под гелиоэлектростанции.

При работе геотермальных станций отбор из скважин рабочей пароводяной смеси зачастую сопровождается выбросами токсичных газов и сильным шумом. Сброс отработанных горячих и минерализованных вод в реки опасен для гидробионтов, закачка их в скважины может повлечь непрогнозируемые последствия.

Морские приливные электростанции являются, по сути, гигантскими плотинами, затрудняющими водообмен между открытым морем и морским заливом, препятствующими миграции гидробионтов.

Для выращивания биомассы как источника энергии требуются большие площади, резкое увеличение производства и применения химических удобрений и пестицидов.

Месторождения гидратных газов в прибрежных зонах содержатся в осадках без литологического покрытия. При их добыче вероятны высвобождение огромных количеств газов и переход их в воду и атмосферу, разгерметизация нефтегазовых залежей под гидратоносными пластами. Все это может принять характер экологической катастрофы.

Подводя итог обсуждению экологических проблем энергетики, можно полагать, что их масштаб пропорционален общей энергоемкости производства, удельному энергопотреблению и количеству отходов, образующихся в полном жизненном цикле «от колыбели до могилы» («от колыбели до колыбели»). Энергоемкость национального дохода России значительно превышает показатели развитых стран и составляет ~4,5 кг условного топлива на 1 дол. Это в пять раз больше, чем в

США, и в 10 раз — чем в Японии. Соответственно выбросы вредных веществ в настоящее время равны, г/дол.: Россия — 180, США — 40, Япония — 10.

Вместе с тем современный уровень знаний и технологических умений дают основания для оптимистических прогнозов. Человечеству не грозит тупиковая ситуация ни в отношении истощения энергетических ресурсов, ни в плане порождаемых энергетикой экологических проблем. Имеются реальные возможности для перехода на альтернативные неисчерпаемые источники экологически чистой энергии. Современные методы получения энергии можно рассматривать как переходные. Вопрос лишь в том, какова продолжительность переходного периода.

По мнению автора, человечество освоит неисчерпаемые источники энергии раньше, чем будут выработаны традиционные сырьевые и энергетические источники (Кн. 4, разд. 1.5).

14.2. Транспорт

Транспорт — это отрасль материального производства, осуществляющая перевозки пассажиров и грузов. Его можно подразделить на транспорт общего и специального назначения. Первый предназначен для перевозки различных грузов и людей. Его основные виды: наземный (железнодорожный, автомобильный), водный (морской и речной), воздушный. К транспорту специального назначения относят промышленный (заводской и рудничный), а также трубопроводный, оба используемые только для перемещения промышленных грузов и участия во вспомогательных технологических операциях.

14.2.1. Железнодорожный

Этот вид транспорта отличают низкая себестоимость перевозок и круглогодичность функционирования.

Мировое хозяйство имеет в настоящее время развитую железнодорожную сеть, общая протяженность которой в 42 наиболее развитых странах достигла 915 тыс. км. Мировой объем перевозок превысил 3,7 млрд т, в том числе заграничный — 1,45 млрд т. Протяженность железных дорог России в начале 21 в. составила 175 тыс. км, что уступает только США (275 тыс. км). При 7% от мировой протяженности на российские железные дороги приходится четверть грузооборота и 15% пассажирооборота всех государств. Внутри страны доля этого вида транспорта равна ~80% в суммарном грузообороте и около 40% — в пассажирском. При этом отечественная сеть железных дорог на 3/4 является однопутной.

Масса грузовых маршрутов в настоящее время на главных направлениях достигает 4-6 тыс. т, с 2001 г. осваиваются «девятитысячники», в отдельных случаях пропускают составы в 10 тыс. т и более. В проектах на перспективу прорабатываются маршруты до 18 тыс. т. В качестве локомотивов используют тепловозы и электровозы.

Тепловозы снабжены двигателями внутреннего сгорания, как правило, дизельными или работающими на газовом топливе. Мощность их достигает 12 тыс. л.с.

Электровозы используют тяговые электродвигатели, которые получают постоянный или переменный ток от стационарных электростанций через подстанции. Линии постоянного тока имеют напряжение 3 тыс. В и обслуживают электровозы с мощностью до 7000 л.с. На линиях с переменным током напряжением 25 тыс. В используют электровозы с мощностью до 13 тыс. л.с. и кремниевые выпрямители. Электрическая тяга дает возможность сократить штат обслуживающего персонала на 25-30%, уменьшить эксплуатационные расходы и стоимость перевозок. Железные дороги России стабильно занимают первое место в мире по протяженности электрифицированных магистралей (более 42 тыс. км в 2004 г.) и численности электровозного парка. Электрической тягой осуществляется свыше 75% грузооборота отрасли.

Максимальная скорость движения грузовых поездов достигает 100 км/ч, пассажирских — 120-160 км/ч. В последние годы в ряде стран (Япония, Франция, Англия, США, Россия и др.) строят сверхскоростные железные дороги, позволяющие организовать на них движение пассажирских составов со скоростью 220-260 км/ч (электро- и газотурбинные поезда). Наименьший радиус кривых поворота сверхскоростных линий составляет 4000 м.

Железнодорожные вагоны, в соответствии с типом перевозимых грузов, классифицируют на пассажирские, специального назначения, включаемые в пассажирские поезда (почтовые, багажные, рестораны, салоны и др.), и товарные.

Товарные вагоны для перевозки твердых грузов делят на: 1) крытые для грузов, требующих защиты от атмосферных воздействия; 2) полувагоны для навалочных материалов (руда, уголь и т.д.), обычно саморазгружающиеся: *гондолы*, в горизонтальном полу которых имеются открываемые люки для высыпания груза; *хопперы* — с кузовом в виде бункера и с разгрузкой через люки нижней части кузова; 3) *думпкары* — саморазгружающиеся открытые вагоны с опрокидываемой платформой для перевозки сыпучих материалов на небольшие расстояния; 4) *платформы* для транспортировки длинных и громоздких грузов, автомашин; 5) изотермические вагоны (*рефрижераторы*) для скоропортящихся продуктов. По численности и технической воо-

руженности грузового вагонного парка железные дороги России занимают одно из первых мест в мире.

Для нефти и нефтепродуктов, других жидких грузов используют железнодорожные цистерны емкостью до 85 м^3 , в том числе: с подогревом (электрическим или паровым) для облегчения слива вязких жидкостей, цистерны-термосы, цистерны с двойными стенками, между которыми при разгрузке пропускают пар.

Железнодорожный путь представляет сложное и ответственное инженерно-строительное сооружение, включающее следующие элементы: 1) верхнее строение (рельсы, шпалы, балластный слой, стрелочные переводы), необходимое для направления движения колес подвижного состава и восприятия усилий от них; 2) земляное полотно, служащее основанием для верхнего строения; 3) искусственные сооружения (мосты, туннели и виадукты).

Уклоны железнодорожных путей обычно допускаются не более 0,012 на магистральных линиях и 0,02 — на линиях местного значения. Радиус кривых между прямыми участками пути при широкой колее задается в пределах 600-4000 м.

Ширина железнодорожной колеи, измеряемая между внутренними гранями головок рельсов, составляет в России 1520 мм, во многих зарубежных странах — 1436 мм, в Японии — 1067 мм.

В последние годы возрос интерес к разработке и использованию сверхскоростных систем железнодорожного транспорта, в частности монорельсовых дорог и поездов на магнитной подвеске.

Монорельсовая дорога состоит из железобетонной или металлической балки (рельса), поднятой на 4-7 м над поверхностью земли и опирающейся на бетонные опоры, и подвижного состава (вагонов) на малошумном пневматическом ходу. Существуют навесные и подвесные дороги. В первом случае вагон сидит на балке (Япония, США), во втором — он присоединяется к тележке снизу (Германия). Все монорельсовые дороги имеют электрическую тягу, поезда включают 1-6 вагонов и развивают скорость 70-125 км/ч.

Поезда на магнитной подвеске работают по следующему принципу. На пути и на вагоне устанавливаются магниты, обращенные одноименными полюсами друг к другу. В результате их отталкивания вагон висит над путем на высоте около 10-15 мм. Для инициирования горизонтального импульса движения обычно используют электродвигатели. Скорость экспериментальных поездов, построенных в Японии, Германии, США, превышает 300 км/ч.

Сверхскоростные средства сообщения на магнитной подвеске при скорости до 500 км/ч могут оказаться конкурентоспособными с воздушным транспортом на расстоянии 1000-2000 км.

Общими недостатками железнодорожного транспорта являются значительные капитальные затраты на сооружение дорог и большой расход металла (до 300 т на 1 км двухколейного пути).

14.2.2. Автомобильный

Автомобильный транспорт получил широкое распространение, имея ряд достоинств: 1) относительно высокую скорость движения по усовершенствованным дорогам; 2) хорошие проходимость и маневренность; 3) возможность экономичной перевозки мелких партий грузов; 4) менее высокие капитальные вложения в строительство автодорог в сравнении с железнодорожным транспортом. К 1998 г. число транспортных средств с бензиновым двигателем во всем мире превысило 1,5 млрд. Протяженность автомобильных дорог с асфальтовым покрытием только в Европе и Северной Америке достигла почти 20 млн км.

К 2000 г. грузооборот мирового автомобильного транспорта составлял 3500 млрд т-км, из которых на долю межгосударственной торговли пришлось менее 5%. Таким образом, автотранспорт обслуживает прежде всего внутренние грузовые перевозки. Пассажирооборот в конце века достиг 10620 млрд т-км, или почти 2/3 общего пассажирооборота развитых стран.

Ежегодный грузооборот российского автотранспорта к началу текущего столетия составил около 600 млн т (мировой — 16 млрд т) при протяженности дорог более 750 тыс. км.

Подвижной состав автотранспорта представлен пассажирскими, грузовыми и специальными автомобилями.

Пассажирские машины, в зависимости от вместимости и конструкции, разделяют на легковые и автобусы (городские, междугородные и специального назначения). Количество легковых достигло 550 млн (2001 г.)

Грузовые автомобили по устройству кузова, определяющего их транспортное назначение, классифицируют на: а) грузовые общего назначения (с бортовыми платформами); б) самосвалы; в) тягачи; г) специализированные (фургоны, цистерны, рефрижераторы, контейнеровозы, панелевозы, самопогрузчики и др.).

Специальные автомобили имеют на шасси оборудование для выполнения ряда операций (пожарные, автокраны, погрузчики и т.п.).

На автотранспорте эксплуатируют различные типы двигателей: карбюраторные, дизельные, газовые, поршневые, паровые и газотурбинные. Наиболее распространены карбюраторные двигатели для легковых машин и дизельные — для грузовых.

Масса перевозимого автомобилем полезного груза может быть весьма различна и для грузового транспорта изменяется от 200-500 кг до 180 т (карьерные самосвалы). В мировой практике известны экземпляры грузоподъемностью 600 т с двигателем 3300 л.с.

Современные автомобили имеют скорость передвижения, ставящую его по этому показателю вровень или даже впереди железных дорог. Грузовые машины способны преодолевать 80-120 км/ч, массовые легковые — 140-180 км/ч, машины высших классов — до 200-250 км/ч. Абсолютный рекорд скорости автомобилей превысил звуковой барьер (1230 км/ч, 1997 г.).

Достигнута высокая экономичность работы автотранспорта. Так, наиболее современные марки легковых автомашин на 100 км пробега расходуют немногим более 4 л бензина при октановом числе 98 и оптимальной скорости движения 90 км/ч, а отдельные экспериментальные образцы — на уровне 3 л.

Современные автомобильные дороги представляют сложные инженерно-строительные сооружения, включающие проезжую часть, обочины, боковые канавы (кюветы или лотки). Основание дороги состоит из песка, гравия, камня и других материалов. На него укладывают покрытия, которые подразделяют на: усовершенствованные капитальные (асфальто- и цементно-бетонные, брусчатые и мозаиковые мостовые); усовершенствованные облегченные — черные (т.е. пропитанные вяжущими веществами) клинкерные, черные щебеночные; переходные — черные грунтовые, гравийные, шлаковые, булыжные; низшие — грунтовые, деревянные и др.

По своему значению автомобильные дороги России подразделяют на: общереспубликанские, связывающие крупнейшие центры страны или играющие большую народнохозяйственную роль; краевые, областные, обычно соединяющие центры краев и областей между собой, с железнодорожными станциями и пристанями; местные (между районными центрами, между ними и железнодорожными станциями, пристанями, между отдельными некрупными населенными пунктами).

В настоящее время новые дороги прокладывают, как правило, в обход населенных пунктов. Они имеют развязки в разных уровнях, обеспечивают многорядное (до 32 полос) движение, легко допускают их оперативное переключение для движения в любом направлении. Создаются трансконтинентальные магистрали. В частности, протяженность Панамериканской дороги составляет 22500 км — от северных границ Аляски до юга Патагонии.

14.2.3. Водный

Достоинство водного транспорта в сравнении с наземным заключается в использовании естественных водных путей для перемещения больших масс грузов и пассажиров при сравнительно низких эксплуатационных и капитальных затратах.

По типу силовых установок суда подразделяют на пароходы с паровыми машинами или турбинами в качестве двигателей и на теплоходы с двигателями внутреннего сгорания. Для нагрева котлов пароходов и турбоходов используют мазут или уголь. Движителями судов обычно являются один или два гребных винта гребного вала, приводимого во вращение энергией главных механизмов энергетической установки.

По типу используемых водных путей различают морские и речные суда.

Морской транспорт в мировой торговле занимает первое место по объему перевозок (более 5 млрд т к концу 20 в.) и грузообороту (80%), равному 21,4 млрд тонно-миль. Рост морского грузооборота за 1985-1995 гг. составил 1,5 раза, общий дефлот морских судов в 1998 г. достиг 790 млн т.

Наша страна — великая морская держава, берега которой на протяжении более чем 40 тыс. км омывают воды 13 морей и 3 океанов. Морской флот России играет определяющую роль в ее внешнеторговых перевозках, поскольку на него падает свыше 50% их общего тоннажа, причем на связях межконтинентальных и с островами морской транспорт является основным и даже единственным.

Наиболее существенные тенденции морского транспорта состоят в специализации судов и повышении их единичной грузоподъемности.

По типу перевозимых грузов суда классифицируют на грузовые и пассажирские.

Грузовые средства представлены *наливными* судами (танкерами), предназначенными для перевозки жидких грузов, и *сухогрузами* общего и специального назначения. Тоннаж специализированного флота составляет около 70% суммарного.

В настоящее время новые крупные (нефтяные) танкеры имеют дефлот около 150-200 тыс. т. Под ним понимается полная грузоподъемность судна с включением в нее массы всех необходимых для плавания запасов (топлива, воды и т.п.), а также людей. Супертанкеры превысили дефлот в 500 тыс. т, достигнув в длину более 400 м и в ширину свыше 65 м (Япония, Франция). Корпус танкера разделен на 18-30 отсеков (танков) поперечными и продольными переборками. Силовыми установками служат паровые турбины или двигатели внутреннего сгорания.

Повышение грузоподъемности танкеров с 10 тыс. до 100 тыс. т сокращает стоимость их строительства со 100 до 39%, топлива до 42%, эксплуатационные расходы до 21%. Затраты на перевозку нефти из Персидского залива в ФРГ в наливных судах дедвейтом 400 тыс. т составляют 54% в сравнении с танкерами в 100 тыс. т.

Введение в строй супертанкеров потребовало реконструкции судоверфей и особенно портов, поскольку резко увеличилась осадка судов. При их грузоподъемности 150 тыс. т последняя составляет 17 м, при дедвейте 300 тыс. т она достигла 23 м, а у сверхтанкеров превысила 30 м. В ряде мест США, Японии, Европы порты реконструируют, но в некоторых пунктах погрузка и разгрузка суперсудов до сих пор производится на рейде с помощью более мелких танкеров или трубопроводов.

В настоящее время мировой танкерный флот насчитывает более 6000 единиц с суммарной грузоподъемностью 280 млн т и перевозит ~60% мировой добычи нефти, что составляет до 40% товаров, доставляемых морем. Средняя дальность транспортировки достигла 5000 миль.

Помимо нефтетанкеров, появились наливные морские суда для продовольственных грузов (растительных масел, патоки, вин, молока и т.п.), жидких химикатов. Современные танкеры допускают одновременную перевозку до шести различных видов наливных грузов. Доля наливного тоннажа — 42% общего дедвейта в 2000 г.

В последние годы построены газовозы-танкеры нового типа емкостью до 125 тыс.м³ для перевозки сжиженных газов в герметизированных и теплоизолированных грузовых емкостях при низкой (-163°С) температуре и под высоким давлением. В новейших типах судов точные потери газа не превышают 0,25% его массы.

Категорию сухогрузного транспорта составляют углевозы, рудовозы, лесовозы, контейнеровозы, рефрижераторы, суда с горизонтальной системой погрузки-выгрузки (для колесной техники), лихтеровозы, паромы и др. Первые три типа судов служат для общих перевозок, остальные — для перемещения специальных грузов.

Углевозы и *рудовозы* предназначены для массовых навалочных грузов гораздо более широкой номенклатуры, чем отражено в их названии. В индустриально развитых странах они занимают большой удельный вес в общем тоннаже флота и известны как *балкеры* (33% мирового дедвейта). Грузоподъемность их часто превышает 100 тыс. т, почти полностью раскрытая палуба позволяет быстро загружать и разгружать судно мощными грейферными кранами или конвейерами.

Лесовозы-пакетовозы приспособлены для массового транспортирования леса в пакетах по 15-25 т, а также других длинномерных пакетированных грузов (труб, проката и т.п.).

Контейнеровозы используют для доставки большегрузных контейнеров общей массой 20-40 т в количестве до 3000 штук. Ячеистый корпус решает проблему крепления контейнеров в трюмах и облегчает загрузку. Данный тип судов является наиболее быстроходным среди грузовых кораблей (скорость до 26 узлов, мощность паротурбинных установок 80 тыс. л.с.), что обусловлено стремлением судовладельцев максимально ускорить оборот грузов с высокой стоимостью.

Суда-рефрижераторы имеют небольшой дедвейт и мощное холодильное оборудование, обеспечивающее охлаждение до -25°C .

Суда с бескрановыми или горизонтальными системами погрузки-выгрузки (*ролкеры*) с многопалубной (до 12) конструкцией применяют для транспортировки прицепов, тягачей, тракторов и до 4000 легковых автомашин. Большинство ролкеров загружается и разгружается через кормовые ворота, иногда — через рампу в носовой части корпуса или боковые проемы (лаппорты). Погрузка и выгрузка техники производится своим ходом.

Лихтеровозы, или баржевозы — это крупные суда для перевозки сравнительно большого числа мелких судов — лихтеров. Они достигают длины свыше 250 м, ширины — 30, осадки — более 10 м и берут на борт до 50 лихтеров грузоподъемностью 500-1300 т каждый (длина и ширина соответственно 20, 10 и более метров). Погрузка лихтеров производится мощным краном или бескрановыми способами (втягиванием их лебедкой по наклонной плоскости, притапливанием лихтеровоза при погрузке и т.п.).

Применение лихтеровозов обеспечивает погрузочно-разгрузочные операции судна на рейде вне порта, когда последний, например, не пригоден для приема крупных судов. После снятия лихтеров они своим ходом или на буксире направляются к мелководным причалам или к берегу для погрузки-разгрузки или по рекам уходят в глубь территории.

Паромы (плоскодонные суда) предназначены для перевозки пассажиров и (или) транспортных средств (железнодорожных вагонов, автомобилей и т.п.). Они могут принять более 100 вагонов, свыше 1000 пассажиров. Их габариты: длина до 200 м, ширина более 25 м, осадка свыше 7 м. Скорость паромов достигает 30 узлов.

Морские пассажирские суда (*лайнеры*), как и грузовые, достигли внушительных параметров: водоизмещение 140 тыс. т, длина 300 м и более, до 4000 пассажиров, скорость до 36 узлов, мощность силовых установок до 180 тыс.л.с.

Внутренний водный транспорт по объему перевозок уступает морскому, однако и он ежегодно перемещает >1,2 млрд т груза, в том числе в заграничии — 0,8 млрд т.

Речные (озерные) суда относительно малы, и их передвижение возможно уже при глубине фарватера 0,5 м. Протяженность обслуживаемой ими сети достаточно обширна. На территории СНГ находится свыше 2,5 тыс. крупных озер и более 100 тыс. рек общей длиной около 2,5 млн км, из которых 500 тыс. км пригодны для судоходства, 80 тыс. из них используются в этих целях. Объем перевозок составляет 100 млн т/год.

Грузовой речной транспорт представлен *баржами* и *самоходными кораблями*.

Баржи перемещаются буксирами. Распространены составы из нескольких, обычно до четырех, барж общей массой до 12 тыс. т грузов. В ряде случаев используют метод толкания барж, который по сравнению с буксировкой позволяет сэкономить 10-15% топлива и не требует содержания на них отдельной команды.

Самоходные грузовые речные суда представлены в основном теплоходами дедеветом до 5000 т. Одновременно развивается специализированный флот: автомобиле-контейнеро-овоще- и лихтеровозы, паромы, танкеры для перевозки нефти, жидких химических грузов, сжиженных газов и т.п.

Пассажирский озерно-речной флот в нашей стране представлен теплоходами со скоростью движения до 25 км/ч, вмещающими до 400 пассажиров, втрое более скоростными судами теплоходами на подводных крыльях (до 150 пассажиров), речными трамваями, берущими до 200 человек и более.

Существенное развитие получило и большое экономическое значение имеет беспересадочное сообщение на линиях река-море. Суда типа *река-море* весьма экономичны не только из-за значительного сокращения работ по перегрузке, но и ввиду возможности использования их в зимний период на морских перевозках, когда существенная часть чисто речного флота простаивает. Суда этого типа обладают преимущественно грузоподъемностью до 2700 т (танкеры до 5000 т). Они связывают Россию со странами Балтийского, Черного, Средиземного морей, с Францией, Японией и т.д. Пассажирские суда данного класса представлены теплоходами длиной более 130 м, шириной свыше 16 м с осадкой 3-4 м, принимающими на борт до 300 пассажиров и 100 членов экипажа. Их скорость достигает 25-26 км/ч.

Из других видов водного транспорта, помимо военного, следует отметить ледокольный флот, обеспечивающий проводку грузовых и пассажирских судов в арктических и антарктических морях. Наиболее мощные из существующих ледоколов (атомные, советские /российские), достигали длины 260 м и были способны идти в сплошных льдах толщиной свыше 2,5 м со скоростью до 18 км/ч. На

свободной воде их скорость возрастала до 38 км/ч. В настоящее время в строю остался только один атомный ледокол.

Недостатками водного транспорта являются относительно малая скорость и сложность передвижения по замерзшим водным путям в зимнее время. Однако абсолютный рекорд скорости на воде, достигнутый спортивными судами, впечатляет (свыше 600 км/ч на лодке с реактивным авиадвигателем).

14.2.4. Воздушный

Основное достоинство воздушного транспорта — высокая скорость и обусловленная этим экономия времени. В настоящее время используют самолеты (с поршневыми, турбовинтовыми и турбореактивными двигателями) и вертолеты. По сфере применения различают авиацию пассажирскую, грузовую и специального назначения.

Пассажирские воздушные суда обслуживают линии местного сообщения, средней дальности, дальние и трансконтинентальные.

Для местного сообщения на линиях малой протяженности применяют легкие (3-12 пассажиров) одно-двухмоторные самолеты с дальностью полета 1500-2000 км и скоростью 250-300 км/ч. Российские воздушные лайнеры средней дальности при наличии турбовинтовых и турбореактивных двигателей могут брать 20-70 пассажиров и перевозить их со скоростью 500-850 км/ч. Самолеты большой дальности перевозят до 350 пассажиров со скоростью до 1000 км/ч в беспосадочном режиме на высоте свыше 10000 м на расстояние более 10000 км. Получает развитие сверхзвуковая пассажирская авиация (скорость около 2500 км/ч, высота полета 20000 м), действующая на трансокеанских маршрутах: ранее — Французский «Конкорд», в настоящее время — европейский аэробус А-370.

Годовой объем грузовых перевозок авиации в СССР превышал 3 млн т. Их составляют преимущественно ценные, в том числе скоропортящиеся и завозимые в труднодоступные районы страны товары. Максимальная грузоподъемность наиболее мощных самолетов достигла 200 т при крейсерской скорости до 850-900 км/ч.

Авиация специального назначения выполняет большой объем работ в сельском хозяйстве. В частности, она обрабатывала более трети всех посевных площадей бывшего СССР, вносила свыше 40% химикатов, используемых в растениеводстве. Авиация нашла применение в охране лесов, геологической разведке, на строительстве трубопроводов, монтаже конструкций (дымовых труб, мостов), во врачебно-санитарной службе и множестве других случаев. Появились сообщения о создании в России

принципиально новых летательных аппаратов — *парапланов* с размахом крыльев до 120 м, способных принять на борт до 800 человек.

Параплан (экраноплан) — транспортное средство, движущееся вдоль поверхности воды или ровного участка земли (экрана) с использованием экранного эффекта. Суть последнего заключается в увеличении аэродинамической подъемной силы, а также в снижении сопротивления на высотах, соизмеримых с хордой крыла. Прирост подъемной силы вызывается повышением давления на его нижней поверхности (динамическая воздушная подушка), а снижение сопротивления обусловлено уменьшением индуктивных (турбулентных) стоков потока, вызванных экраном.

Еще более фантастичен «безаэродромный амфибийный летательный аппарат нового поколения «ЭКИП» (экология и прогресс)», также впервые созданный в России. В его основе находится так называемое «толстое крыло» малого удлинения, соединяющее в себе функции самих крыльев и фюзеляжа, благодаря чему образуется большая площадь несущей поверхности и реализуется безотрывное ламинарное обтекание машины воздушным потоком. Помимо других преимуществ, это обеспечивает практическую безаварийность аппарата, так как даже при остановке всех двигателей сохраняется его планирование со скоростью движения не более 3 м/с, принципиально исключаются опрокидывание и штопор ЭКИП. Шасси в аппарате отсутствуют, их заменяет воздушная подушка, что позволяет взлетать и осуществлять посадку при любых относительно ровных площадках (поле, поляна, река, море). ЭКИП имеет меньший, чем самолет, расход топлива, его различные модификации могут летать на высоте от 3 м до 10 км, при скорости от 120 до 700 км/ч, обладают грузоподъемностью от 2,5 до 600 т, способны перебросить до 2000 человек.

В настоящее время воздушный транспорт переживает период интенсивного развития. В частности, по сравнению с 1980 г. общая протяженность авиалиний к 1998 г. выросла вдвое, в том числе пассажирских — в 1,6 раза, рост пассажиро-километров составил 2 раза, грузооборота — 10-12% ежегодно. В 1999 г. тонно-километраж авиатранспорта достиг 300 млрд, в том числе 190 млрд — в международном сообщении. Число перевезенных пассажиров превысило 2 млрд, включая 1,3 млрд на международных рейсах. На этом фоне заметна стагнация воздушного транспорта России. Его общий грузооборот с 1990 по 1999 г. снизился с 2,6 до 2,3 млрд т-км при массе грузов 540 тыс. т. Пассажирские перевозки за данный период сократились со 160 млрд до 53 млрд пас.-км (менее 22 млн человек).

14.2.5. Промышленный и трубопроводный

Промышленный, главным образом, заводской, отчасти рудничный и карьерный, транспорт делится на внешний (железнодорожный и автомобильный) и внутризаводской (меж- и внутрицеховой).

Межцеховой транспорт представлен железнодорожным (с узкой и широкой колеёй) и автомобильным (электрокары, автокары, тягачи и др.).

Внутрицеховой транспорт предназначен для перевозок внутри помещений и включает: электрокары грузоподъемностью 0,75-5 т; автокары с бензиновыми двигателями; монорельсы с тельферными подъемниками на 0,25-5 т, управляемыми с уровня пола или из подвешенных к ним кабин; подъемные мостовые краны на 5-35 т; конвейерные транспортеры с прорезиненной лентой шириной 200-800 мм, пластинчатые металлические конвейеры шириной 400-1600 мм; рольганги (роликовые пути) шириной 350-850 мм и др.

Промышленный транспорт на некоторых предприятиях, в частности горнодобывающих и металлургических, может быть весьма значительным. Так, железнодорожный транспорт Челябинского металлургического завода насчитывает до 90 единиц электро- и тепловозов, более 1200 вагонов, пути протяженностью свыше 400 км. Ежедневно он перевозит 150 тыс. т грузов, в том числе 100 тыс. — межцеховых и 50 тыс. — магистральных. Численность его работников к 1990 г. достигла 2500 человек (Кулаков).

Сведения о карьерном транспорте даны в разд. 4.1.1.3.

Трубопроводы как коммуникации для перемещения жидкости, прежде всего воды, известны с древних времен. По трубопроводам России перекачивается 100% газа и свыше 90% нефти, 30% нефтепродуктов. Себестоимость такого способа транспортировки примерно втрое ниже, чем по железной дороге.

В газопроводах в настоящее время используют трубы диаметром до 1420 мм, работающие под давлением до 10 МПа. С целью повышения их пропускной способности газы в ряде случаев охлаждают до 70-75°C. Последнее позволяет одновременно решить и другую задачу — предохранить от оттаивания грунт в районах вечной мерзлоты.

При транспортировании нефти, напротив, в ряде случаев приходится решать проблему первоначального и промежуточного подогревов вязких продуктов и возможно меньших потерь тепла по всей трассе трубопровода, что достигается эффективной изоляцией труб. В частности, по нефтепроводу Мангышлак-Поволжье-Украина протяженностью 2500 км парафинистая нефть перекачивается при +50°C.

Предохранение труб от внешней и внутренней коррозии производят обычно нанесением на них полимерной пленки, что осуществляется непосредственно на трассе или на трубопрокатных заводах. Для получения покрытия разогретые трубы покрывают несколькими слоями полиэтиленовой пленки и эпоксидной смолы, которые образуют прочный защитный слой в 3-4 мм.

Трубопроводы используют также для перемещения твердых грузов в виде пульпы, например кузнецкого угля в количестве 4 млн т/год в Новосибирск (расстояние 250 км).

Дополнительные сведения о трубопроводном транспорте приведены в разд. 4.2.3.

В последние годы реализованы линии трубопроводного контейнерного транспорта небольшой (несколько километров) протяженности для перевозки щебня, песка и других сыпучих грузов. В этих установках движение контейнеров грузоподъемностью 2-3 т осуществляется по принципу пневматической почты за счет создания в трубопроводе повышенного давления воздуха. Для этого поезд из нескольких контейнеров снабжается приставкой (пневмовозом), имеющей по концам уплотнительные манжеты. Скорость движения контейнеров составляет 40-45 км/ч.

В целом трубопроводный транспорт России обеспечивает ~60% грузооборота и ~30% перевозок груза.

14.2.6. Воздействие на окружающую среду

Функционирование транспорта и его инфраструктуры сопровождается загрязнением воздушного и водного бассейна, почвы.

Так, выбросы семи наиболее приоритетных загрязнителей (оксида углерода, диоксидов азота и серы, углеводородов, соединений свинца, твердых веществ и сажи) от передвижных источников транспорта составляют около 12 млн т/год, в том числе от автотранспорта — 95%.

Транспорт потребляет до 15% энергетических ресурсов, в том числе нефтепродуктов только автомобильным транспортом — от 20 (Япония) до 55% (США).

Под дороги, стоянки, транспортные предприятия и другие объекты отторгается большое количество земель: под железную дорогу с полосой отвода — более 10 га, под автомобильную, в зависимости от категории, — 2-7 га на 1 км.

Транспортные коммуникации, территории для хранения, обслуживания и ремонта транспортных средств занимают более 50% площади городов.

Отметим особенности воздействия на окружающую среду отдельных видов транспорта.

Стационарные объекты железных дорог ежегодно выбрасывают в атмосферу 200 тыс. т загрязнений, в том числе около 80 тыс. т твердых частиц, 70 тыс. т сернистого ангидрида, 20 тыс. т диоксида азота.

Железнодорожный транспорт и его инфраструктура — источник акустического загрязнения. В частности, акустическое загрязнение от локомотивного депо и других объектов железных дорог характеризуется шумом с большими перепадами по интенсивности и диапазону частот (от инфра — до ультрачастот). Основные источники шума: компрессоры (95 дБ), кузницы (105), реостатные испытания на открытых путях (112).

Комплексная нагрузка на ОС за счет загрязнения атмосферного воздуха и шума составила на расстоянии 1 км от локомотивного депо 22,5 суммарных единиц ПДК и ПДУ, через 2 км — 1,5 единицы (Капцов...).

В 2002 г. железнодорожный транспорт использовал более 250 млн м³ воды, в том числе на хозяйственно-питьевые нужды — 146 млн м³, на производственные — 97 млн м³. Сброс загрязненных СВ составил около 50 млн м³/год, в том числе более 4 тыс. т хлоридов и 3 тыс. т сульфатов, свыше 1,5 тыс. т взвешенных веществ (Лисицын).

В отрасли остра проблема использования, обезвреживания, переработки и захоронения отходов, особенно содержащих нефтепродукты (шламы, замазученный грунт), котельных шлаков, зол. В частности, до 20% территорий железнодорожных предприятий загрязнены нефтепродуктами и солями тяжелых металлов. Токсичные отходы составляют 700 тыс. т. Из них только 18% использованы на предприятиях отрасли или обезврежены.

Загрязнение окружающей среды происходит также при распылении сыпучих грузов при их погрузке-выгрузке и транспортировании. Полагают, что в начале 90-х годов прошлого столетия при железнодорожных перевозках терялось около 3,3 млн т/год руды, 0,15 млн т солей и 0,36 млн т минеральных удобрений (Капцов).

Использование асбестосодержащих песчано-щебеночных смесей на железных дорогах ведет к антропогенной асбестовой нагрузке на население, проживающее в полосе отчуждения железных дорог, на их работников и пассажиров.

Экологические проблемы, создаваемые железнодорожным транспортом, усугубляются высокой степенью износа основных фондов, %: подвижной состав — 62,6; путевое хозяйство — 54; технические средства СЦБ — 55 (Целько; Пехтерев).

Автотранспорт является одним из основных источников загрязнения окружающей среды, прежде всего воздушного бассейна, такими токсикантами, как монооксид углерода, оксиды азота, свинец, углеводороды и др. Так, в 1990 г. их выбросы в мире составили, млн т: углеводороды — 39, монооксиды углерода — 231, диоксид углерода — 3969, оксиды азота — 32. В загрязнении атмосферного воздуха крупных городов мира доля автомобильного транспорта варьирует, %: 88-97 CO, 31-33 NO_x, 63-95 углеводородов. До 70% весьма токсичных соединений свинца, содержащихся в этилированном бензине, также попадает в атмосферу. Токсичными выбросами автомобилей, кроме отмеченных выше выхлопных газов, являются также картерные газы, пары топлива из карбюратора и топливного бака. В целом, в выбросах транспортно-энергетических установок содержится 1200 химических компонентов, включая весьма токсичный бенз(а)пирен.

Обычно городские зоны с превышением ПДК веществ в атмосфере совпадают со схемой расположения автомагистралей и распространяются по обе стороны от них на расстояние 0,5-1,0 км.

Автотранспорт существенно загрязняет также воду (нефть, масла, растворители), и почву (нефть, нефтепродукты, цветные металлы и резина как следствие истирания деталей автомашин и покрышек). На месте масляных пятен в течение 20 лет ничто не растет, полоса шириной 50-100 м по обе стороны от дорог является зоной деградации почвенно-растительного покрова с избытком тяжелых металлов (10-20 ПДК) и дефицитом биогенных элементов. Эти полосы, общая площадь которых только в Европе и Северной Америке составляет 0,5-1,0 млн кв. км, нельзя использовать как пастбища, сенокосы, для сбора ягод, грибов, лекарственных трав, как дорожки для прогулок и стоянки автомобилей.

Другие факторы загрязнения окружающей среды автотранспортом, %: занятость территории — до 50, шум — 60-80, вибрация — до 100.

Улучшение экологических характеристик автомобилей возможно за счет комплекса мероприятий по совершенствованию их конструкций и режимов эксплуатации. К ним относятся повышение экономичности работы двигателей, замена их бензиновых версий на дизельные, применение нейтрализаторов отработанных газов, оптимизация режима работы двигателей и технического обслуживания автомобилей. В этом комплексе мероприятия, связанные с нейтрализацией выбросов газов автомобилей, относятся к основным.

Известны жидкостные, каталитические, термические и комбинированные нейтрализаторы. Наиболее эффективными из них являются каталитические конструкции. Оснащение ими автомобилей началось в 1975 г. в США и в 1986 г. — в Европе. С тех пор загрязнение атмо-

сферы выхлопами резко снизилось — соответственно на 98,96 и 90% по углеводородам, СО и NO_x.

Эффективный путь снижения экологического ущерба от автотранспорта — использование традиционного горючего без вредных присадок к бензину и повышение его октанового числа (разд. 11.2.1). Другой путь — введение норм европейских экологических стандартов на качество бензина (Известия. — 2005. — №129):

экологический стандарт	дата введения в РФ	содержание в выхлопе, г/км		
		СО	углеводородов СН	NO _x
евро-1	действует	2,72	0,72	0,27
евро-2	1.01.2006	2,20	0,29	0,20
евро-3	1.01.2008	1,30	0,20	0,15
евро-4	1.01.2010	1,00	0,10	0,08
евро-5	1.01.2014	0,05	ниже 0,10	ниже 0,08

Наряду с расширением применения усовершенствованных традиционных видов горючего (бензина) все большее значение приобретает использование альтернативных топлив: этанола, метанола, водорода, сжатого или сжиженного газа и др.

В настоящее время из перечисленных видов наиболее распространен этанол (Топливный...). Основной сырьевой базой для его производства в мире служат сахарные культуры (61%) и зерно (39). Стоимость топливного этанола, американских дол./л: США — 0,25 (из кукурузы), Бразилия — 0,15-0,21 (сахарный тростник), Австралия — 0,30 (патока), ЕС — 0,48 (сахарная свекла), Россия — 0,65-0,75 (растительные отходы). В крупных масштабах этиловый спирт как горючее, по данным 2003 г., производился в Бразилии (16 млрд л) и США (11 млрд). В Бразилии на этанол переведено свыше 90% автомобилей, в США его используют как 10%-ю добавку к бензину.

В России производство топливного этанола в 2003 г. составило 0,2 млрд литров. В стране с 1.07.2002 г. введен ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-99), предусматривающий выпуск автомобильных бензинов, содержащих до 5% этилового спирта. С 1.07.2004 г. действует ГОСТ 52201-2004 на моторное топливо с 10% этанола.

Активно разрабатываются также водородные двигательные транспортные системы. Уже используется 5 основных топливных элементов с КПД до 90%: щелочно-топливные; твердполимерные на протонообменной мембране; фосфорнокислотные; расплавно-карбонатные; твердооксидные. Основным источником топлива для них служит водород (Макунин...). Применительно к автотранспорту полагают, что

наиболее целесообразно использовать твердполимерные топливные элементы на протонообменной мембране, хотя они пока недостаточно надежны. Вместе с тем расчеты показывают, что широкомасштабное применение водородного топлива в автотранспорте, если не получать его из относительно экологически грязного углеводородного сырья, пока нереально (Дмитриев).

Экологические преимущества использования альтернативных видов горючего очевидны при сопоставлении количества вредных веществ при сгорании различных топлив (табл. 14.2).

Таблица 14.2

Выброс вредных веществ при сгорании различных топлив (Дмитриев)

Топливо	Загрязнители, г/м ³		
	СО	СН	NO _x
Бензин	42	8,5	9,1
Сжиженный нефтяной газ	19	4,8	8,7
Сжатый природный газ	8,5	4,5	8,5
Бензин + водород	3,0	2,8	4,5
Метанол	28	4,6	4,4
Метанол + бензин	32	5,4	7,6
Метанол + синтез-газ (Н ₂ + СО)	5	2,5	3,5
Синтез-газ	0	0,4	2,3
Водород	0	0	2,5
Евро-1	2,72	0,93	—

С целью кардинального снижения экологической опасности автомобильного транспорта разрабатываются принципиально новые его типы — электромобили. Последние в пределах внутригородских перевозок уже в настоящее время выходят на уровень конкурентоспособности с классическими видами автомобильного транспорта.

Вместе с тем экологические проблемы необходимо рассматривать системно, с учетом загрязненности смежных производств. Применительно к электромобилям следует учитывать загрязнение ОС предприятиями электроэнергетики (разд. 14.1.7).

Как правило, этот фактор во внимание не принимается, что сохраняет актуальной мысль Н.Ф. Реймерса о переносе вредных начал из одной точки пространства в другую, в данном случае, возможно, с городских улиц на предприятия энергетики и их смежников.

И наконец, необходимо отметить высшую в сравнении со всеми другими отраслями народного хозяйства травмоопасность автотранспорта. Так, в 2003 г. в России было зарегистрировано более 200 тыс.

дорожно-транспортных происшествий (ДТП). В них погибло более 35 тыс. и пострадало свыше 240 тыс. человек. Суммарный ущерб превысил 60 млрд руб. Основные причины ДТП: низкое качество дорог и квалификация водителей, нарушение правил дорожного движения, техническая неисправность транспортных средств, алкогольное опьянение кого-либо из участников происшествия.

Экологические проблемы водного транспорта связаны прежде всего с загрязнением акваторий рек, морей и океанов, прежде всего нефтью и нефтепродуктами, с захоронением отработавших срок атомных энергетических установок, с другими факторами (4.2.3.2; кн. 2, разд. 1.8.3 и 8.2).

Определяющий фактор воздействия воздушного транспорта на ОС — шум! Эта проблема особенно актуальна для нашей страны. В частности, уровень шума российской гражданской авиации значительно превосходит международные нормы. В связи с этим в практическую плоскость поставлен вопрос о запрете полетов существующих моделей наших гражданских самолетов в Западную Европу и многие другие страны, начиная с 2007 г.

Влияние токсичных выбросов газотурбинных и реактивных двигателей оценивается пока как незначительное. Оно не превышает 5% поступающих в атмосферу от транспортных средств всех типов. Лишь в местах активного использования газотурбинных и реактивных двигателей (аэродромы, стартовые площадки) загрязнение от них сопоставимо с выбросами двигателей внутреннего сгорания и ТЭС, обслуживающих эти объекты.

Основные экологические проблемы, создаваемые трубопроводным транспортом, рассмотрены ранее (разд. 4.2.3.2).

Основные сокращения

Авт.: – автор

АПЭ – академия промышленной экологии

ВСТ – «Водоснабжение и санитарная техника»

Гиг. и санит. – «Гигиена и санитария»

ГСК – гидросиликаты кальция

ЖПХ – «Журнал прикладной химии»

КИМС – «Комплексное использование минерального сырья»

Кн. 2 – Экология природопользования

Кн. 3 – Переработка отходов природопользования

Кн. 4 – Экономика природопользования

МЭиМО – «Мировая экономика и международные отношения»

Научн. и техн. асп. ООС – «Научные и технические аспекты охраны окружающей среды»

ОМД – обработка металлов давлением

ОС – окружающая среда

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПДК – предельно допустимые концентрации

ПМПП – потери массы при прокаливании

Проблемы ОС и ПР – «Проблемы окружающей среды и природных ресурсов»

СВ – сточные воды

СДБ – сульфитно-дрожжевая бражка

ССБ – сульфит-спиртовая барда

ЭВР – «Экологический вестник России»

ЭКиП России – «Экология и промышленность России»

Экон. ПП – «Экономика природопользования»

ЭСиП – «Экологические системы и приборы»

Литература

Абалкин Л. Гордость и боль России // Вопр. экон. — 2004. — №6. — С. 138-143.

Абдулнагимов И.Г. Влияние выбросов предприятий микробиологического синтеза кормовых добавок на состояние окружающей среды и здоровье населения // Гиг. и санит. — 2006. — №2. — С. 17-21.

Автоматизированные системы управления и мониторинга объектов хранения и перевозки нефтепродуктов / **Н.П. Коптев, П.П. Коптев, В.Д. Соловьянчик** и др. // ЭКиП России. — 2003. — Сентябрь. — С. 23-27.

Автотранспорт и экологическая безопасность Санкт-Петербурга / **С.Н. Николаев, С.Н. Хватов, А.И. Потапов** и др. // Мат-алы симпоз. «Стратегия экол. безоп. Санкт-Петербурга с использ. опыта Нидерландов» — Спб. — 1998. — С. 457-468.

Адно Ю. Металлургия в обновленной структуре хозяйства // МЭиМО. — 1998. — №8. — С. 38-41.

Адно Ю. Старые проблемы на пороге нового века // МЭиМО. — 2000. — №8. — С. 67-74.

Аксенов И.Я. Транспорт: история, современность, перспективы, проблемы. — М.: Наука, 1985. — 176 с.

Аллилуев Е.И. Золошлаковые отходы сжигания бурых углей — сырьевой компонент // Цемент и его прим. — 2003. — №4. — С. 44-46.

Альтернативное топливо (Швеция) // Цемент и его прим. — 1999. — №1. — С. 4.

Анаэробные процессы переработки навоза и помета в экологии и ресурсосбережении / **А.Г. Пузанков, В.И. Бородин, Ю.А. Гревцов** и др. // Хим. в сельск. х-ве. — 1993. — №7. — С. 27-28.

Арашкевич В.М. Основы обогащения руд. — М.: Недра, 1978. — 324 с.

Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. Общая металлургия. — М.: Металлургия, 1986. — 360 с.

Арустамов Э.А. Природопользование. — М.: изд. дом «Дашков и К», 2000. — 284 с.

Арутюнов В.А., Егоров А.В., Стомахин А.Я. Дожигание горючих компонентов атмосферы в рабочих камерах промышленных печей // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 2003. — №3. — С. 46-55.

Асбоцементу — широкую дорогу в строительство // Строит. м-алы. — 1999. — №7-8. — С. 49.

Ассмус Р. Технология и оборудование для обжига портландцементного клинкера // Цемент и его прим. — 2006. — №3. — С. 24-28.

Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. — М.: Стройиздат, 1984. — 672 с.

Барина Л.С. Промышленность строительных материалов и развитие производства цемента // Цемент и его прим. — 2004. — №2. — С. 6-11.

Беглов Б.М., Ибрагимов Г.И., Садыков Б.Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Хим. пром-сть. — 2005. — №9. — С. 453-468.

Безруких П.П. Нетрадиционная энергетика // Рос. хим. ж. — 1997. — №6. — С. 82-91.

Безрученко В.А., Быков В.А. Состояние и перспективы развития ветроэнергетики // Пробл. ОС и ПР. — 1998. — №5. — С. 17-75.

Беркутов Н.А. Настоящее и будущее коксохимпроизводства Нижнетагильского металлургического комбината // Сталь. — 2005. — №6. — С. 34-37.

Бернштейн А.Г., Боровиков В.И. Состояние и возможные пути развития цементной промышленности России. // Цемент и его прим. — 1997. — №3. — С. 19-22.

Беседин И. О структурной перестройке железнодорожного транспорта в Российской Федерации // Вопр. экон. — 1998. — №4. — С. 83-98.

Беспалов А.В., Бесков В.С., Бровкин А.Ю. Очистка отходящих газов ТЭС в неподвижном организованном катализаторном слое // Хим. пром-сть. — 1999. — №6. — С. 45-48.

Бобров Б.С. Плавленные клинкера, получаемые в электродуговых печах, и цементы на их основе. — М.: Стройиздат. — 1968. — 143 с.

Богданов В.С., Пироцкий В.З. Современные измельчители: характеристики и оценка для процесса помола клинкера // Цемент и его прим. — 1998. — №4. — С. 10-15.

Борисенко Е.Н. Понятие и сущность международной продовольственной безопасности // Экон. ПП. — 1997. — №1. — С. 83-97.

Будьков С.Т. Атомная энергетика // Геогр. в shk. — 1993. — №5. — С. 2-6.

Бусаров В.Н. Изменение климата и энергетическая стратегия России // Пробл. ОС и ПР. — 1998. — №2. — С. 22-71.

Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высш. shk., 1980. — 472 с.

Быков А. Региональная политика в области управления природными ресурсами Крайнего Севера // Вопр. экон. — 2003. — №10. — С. 108-116.

Вайсберг А.Л., Крупна П.И., Баранов В.Ф. Развитие техники и технологии подготовки руд к обогащению // Цв. металлы. — 2002. — №2. — С.22-29.

Вальдберг Ю.А., Дубинская Ф.Е., Чучалин С.А. Анализ состояния и разработки мер по повышению уровня экологической безопасности машиностроительных производств // Научн. и техн. асп. ООС. — 2002. — №1. — С. 7-101.

Ввод в эксплуатацию нового коксохимического завода с крупнейшими в мире коксовыми печами // Инф. Руководителю. Черметинформация. — 2004. — №3. — С. 35.

Вегман Е.Ф., Романец В.А. Современное состояние и перспективы развития процессов жидкофазового восстановления железа // Сталь. — 1993. — №6. — С. 10-12.

Верстов В.В., Лукин В.М. Технология сбора биогаза на полигонах твердых бытовых отходов // Монтажн. и спец. работы в строит. — 1994. — №9. — С. 18-20.

Влияние предприятий нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли на санитарное состояние почвенного покрова / **Р.А.Сулейманов, С.М.Сафонникова, М.Р. Яхина, С.А.Могжанова** // Гиг. и санит. — 1996. -№№3. — С. 12-15.

Внедрение инновационной технологии подземного обогащения медной руды и последующей экстракции и электровининга // Металлург. — 2005. — №10. — С.70.

Водород: потребление, производство и некоторые пути его совершенствования / **А.М. Алексеев, Э.В. Комова, А.М. Корабельникова** и др. // Хим. пром-сть. — 2001. — №8. — С. 3-9.

Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. — М.: Стройиздат, 1973, 1979, 1986 г.

Волков Ю.С. Монолитный железобетон // Бет. и железоб. — 2000. — №1. — С. 27-30.

Воронков Н.А. Экология общая, социальная, прикладная. — М.: Агар, 1999. — 424 с.

Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. — М.: Академкнига, 2002. — 768 с.

Воуцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1964. — 574 с.

Вредные вещества в промышленности / ред. **Н.В.Лазарев** // Л.: Химия, 1977. — Т. 1-3.

Вредные химические вещества / Ред. **Филов В.А.** — Л.: Химия, 1988. — Т. 1-4; 1989. — Т. 5-8.

Вступила в строй геотермальная электростанция // Известия. — 2001. — №235.

Галченко Ю.П., Рубцов С.К. Об особенностях формирования зоны пылевого загрязнения биоты при освоении недр // ЭСиП. — 2004. — №10. — С. 21-25.

Гальнбек А.А. Непрерывное конвертирование штейнов. — М: Мет-гия, 1993. — 86 с.

Гвоздев Б.П., Гриценко А.И., Корнилов А.Е. Эксплуатация газовых и конденсатных месторождений. — М.: Недра, 1988. — 575 с.

Геология и разведка месторождений полезных ископаемых / **В.В.Ершов, И.В.Еремин, Г.В.Попова, Е.М.Тихомиров** — М.: Недра, 1989. — 399 с.

Гидроэлектрические станции / **Н.Н.Арнашевский, Н.Ф.Губин, В.Я.Карелин** и др. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 464 с.

Гирифельд В.Я., Морозов Г.Н. Тепловые электрические станции. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 224 с.

Глухов В.В., Лисочкин Т.В., Некрасова Т.П. Экономические основы экологии. — СПб: «Специальная литература», 1997. — 304 с.

Голеци Ю., Шмидл Ю., Сегналек Ф. Теория трехслойного непрерывного конвертирования медных штейнов // Изв. вуз. Цв. мет-гия. — 1963. — №4. — С. 76-81.

Гончаров Ю.И. Строительные материалы, изделия и технологии их производства // Изв. вуз. Стр-во. — 1999. — №2-3. — С. 36-44.

Горюнов А.В. Методы очистки нефтесодержащих сточных вод. // Нефт. и газ. пром-сть (серия «Нефтепромысловое дело»). — 1992. — №5. — С. 17-22.

Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2003 г. // ЭВР. — 2005. — №1-8.

Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2003 г. // ЭВР. — 2004. — №6-12.

Гречко А.В. Сравнительный анализ основных показателей и вопросы интенсификации плавки в пирометаллургии черных и цветных металлов // Изв. РАН. Металлы. — 1997. — №4. — С. 10-16.

Гридчин А.М., Сопин В.М. Пути оптимизации технологии дробления анизотропного сырья с целью получения кубовидного щебня // Изв. вуз. Стр-во. — 2002. — №11. — С.49-51.

Гриненко В.И., Чаловский Г.Б., Каванов Б.О. Перспективы развития технологий брикетирования шихтовых материалов // Сталь. — 1998. — №7. — С. 38.

Гринкевич Р. Тенденции мировой электроэнергетики // МЭ и МО. — 2003. — №4. — С. 15-24.

Дайджест // Цемент и его прим. — 1999. — №5/6. — С. 65.

Данченко В.Н. Проблемы теории и технологии производства стального проката // *Сталь*. – 2000. – №8. – С. 31-35.

Демьяненко В., Рылько Д. Мировая аграрно-производственная система // *МЭиМО*. – 1998. – №8. – С. 31-37.

Денисов Н.Я. Инженерная геология. – М.: Госстройиздат, 1960. – 404 с.

Дербунович Н.Н. Экологический соперник суперфосфата // *ЭКиП России*. – 2003. – Ноябрь. – С. 13-16.

Дмитриев А.Л. Развитие водородного автотранспорта и решение проблем экономики, экологии // *Хим. пром-сть*. – 2006. – №3. – С. 139-143.

Довгуша В.В., Тихонов М.Н. О необходимости системно-комплексного подхода к проблеме обеспечения радиологической безопасности при утилизации атомных подводных лодок и судов с ядерными энергетическими установками // *Науч. и техн. асп. ООС*. – 2001. – №4. – С. 59-80.

Довгуша В.В., Тихонов М.Н. О проблеме комплексной разделки и утилизации устаревших кораблей с ядерными энергетическими установками // *Экол. пром. пр-ва*. – 1996. – №1. – С. 12-37.

Довгуша В.В., Тихонов М.Н. О проблеме радиационной безопасности и последствиях захоронения радиоактивных отходов в моря и океаны // *Экол. пром. пр-ва*. – 1994. – №1. – С. 10-19.

Довгуша В.В., Тихонов М.Н. Обеспечение экологической безопасности при обращении с радиоактивными отходами на ядерно- и радиационноопасных объектах Российской Федерации // *Научн. и техн. асп. ООС*. – 1997. – №2. – С. 17-50.

Дорожукова С.Л., Янин Е.П. Экологические проблемы нефтегазодобывающих территорий (на примере Тюменской области) // *Научн. и техн. асп. ООС*. – 2002. – №9. – С. 57-92.

Дубищева Т.Я. Концепции современного естествознания. – М.: ИКЦ «Маркетинг», Новосибирск: ООО «Изд-во ЮКЭА», 2001. – 832 с.

Егоричев А.П. Рекуперация тепла в черной металлургии // *Пром. эн-ка*. – 1993. – №6. – С. 12-14.

Елинов Н.П. Химическая микробиология. М.: Высш. шк., 1989. – 448 с.

Емельянов В.Е. Решение экологических проблем автотранспорта // *ЭКиП России*. – 2005. – Апрель. – С. 36-37.

Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Госметаллургиздат, 1962. – Ч.1- 671 с.

Жданов Л.С. Учебник по физике. – М.: Физматиздат, 1978. – 691 с.

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. — М.: Госметаллургиздат, 1963. — 676 с.

Завадский В.Ф., Азаренкова И.В. Отходы деревообработки и теплоэнергетики в технологии строительных материалов // Изв. вуз. Стр.-во. — 1998. — №10. — С. 46-48.

Захарченко В.Н. Коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1989. — 238 с.

Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. — Л.: Ленинградский университет, 1962. — 314 с.

Защита атмосферы от промышленных загрязнений (справочник) / Ред. **С.Калверт, Г.М.Инглунд.** — М.: Мет.-гия, 1988. — Т. 1,2.

«Зеленая энергия» // Изв. АПЭ. — 2002. — №2. — С. 97-99.

Зельднер А. Факторы производительности АПК // Вопр. экон. — 2000. — №7. — С. 94-101.

Земледелие с почвоведением / **А.М.Лыков, А.А.Коротков, Г.И.Баздырев, А.Ф.Сафонов.** — М.: Агропромиздат, 1990. — 464 с.

Зотов В.И., Мохов В.Б. Оценка воздействия на окружающую среду перспективных накопителей электроэнергии // Изв. АПЭ. — 2005. — №1. — С. 49-56.

Зройчиков Н.А., Галес И.В., Гусев В.П. Измерение и оценка внешнего шума тепловой электростанции // Изв. АПЭ. — 2004. — №4. — С. 26-28.

Зубрев Н.И., Байгулова Т.М., Зубрева Н.П. Теория и практика защиты окружающей среды. — М.: Желдориздат, 2004. — 392 с.

Изменение магнитных свойств железной руды под воздействием взрывных нагрузок / **Л.Ф. Рычков, Г.И. Ефанов, Х.Х. Нагаев, Л.Ф. Худолей** // Сталь. — 2004. — №6. — С. 2-3.

Йоргенсен С.В. Вертикальная мельница для помола цемента и шлака // Цемент и его прим. — 2005. — №3. — С. 22-26.

Каждан А.В. Разведка месторождений полезных ископаемых. — М.: Недра. 1977. — 327 с.

Казаков А.И., Костенков В.А., Кудрявцев В.В. Оборудование для гранулирования сыпучих, пастообразных материалов и расплавов // Хим. пром.-сть. — 1997. — №2. С. 66-69.

Каленский И.В. Об экологическом состоянии предприятий черной металлургии // Сталь. — 1997. — №12. — С. 66-69.

Капцов В.А. Экологические проблемы железнодорожного транспорта на современном этапе // Гиг. и санитар. — 1999. — №2. — С. 44-46.

Капцов В.А., Панкова Б.В., Винокур И.А. Экологическая опасность объектов железнодорожного транспорта и состояние здоровья населения // Гиг. и санит. — 2003. — №1. — С. 21-25.

Кац Я.Л. Состояние и перспективы развития внепечной обработки стали в России // Металлург. — 2006. — №2. — С. 49-55.

Киреев В.А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1969. — 638 с.

Классен П.В., Суходолова В.И. НИУИФ и развитие отечественной технологии удобрений // Хим. пром-сть. — 1994. — №11. — С. 11-15.

Клименко С.И., Орлова Е.Р. Экология и автомобильные дороги // Пробл. ОС и ПР. — 1998. — №6. — С. 112-121.

Ковалев Е. Незримая угроза будущему // МЭиМО. — 1996. — №3. — С. 118-125.

Ковальчук А.Б. Горное дело. — М.: Недра, 1991. — 319 с.

Козин Л.Ф., Мелехин В.Т. Выщелачивание золота из руд и концентратов с использованием цианидов и альтернативных реагентов (Обзор) // ЖПХ. — 2004. — №10. — С. 1585-1604.

Козлов Ю.А., Старостин А.А., Глазунов Ю.И. Масштабы и перспективы промышленного производства хризотилового асбеста и изделий на его основе // Строит. м-алы. — 2001. — №5. — С. 7-8.

Колпаков С.В., Югов П.И. Юбилей флагмана мировой металлургии // Сталь. — 2003. — №1. — С. 39-41.

Комплексная оценка углей как заменителей кокса в доменном производстве / **Е.П.Волынкина, А.С.Михайленко, А.Ф.Авцинов** и др. // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1998. — №8. — С. 15-18.

Константиуло Г.С. Машины и оборудование для производства железобетонных изделий и теплоизоляционных материалов. — М.: Высш. шк., 1974. — 368 с.

Кормилицын В.И., Лысков М.Г. Огневое обезвреживание сбросных вод и энергетическая утилизация содержащихся в них нефтепродуктов и других органических веществ // Вестн. МЭИ. — 1995. — №3. — С. 47-49.

Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. — М.: Мет-гия, 1978. — 208 с.

Коугия М.В. Цементное производство и тяжелые металлы // Цемент и его прим. — 1997. — №3. — С. 30-33.

Кравец Б.Н. Специальные и комбинированные методы обогащения. — М.: Недра, 1986. — 304 с.

Красный Б.Л. Разработка и перспективы применения дисковых фильтровальных установок с керамическими фильтрующими элементами // Металлург. — 2003. — №6. — С. 26-27.

Краткий справочник агронома / *П.А.Забазный, Ю.П.Буряков, Ю.Г.Карцев* и др. // М.: Колос, 1983. – 320 с.

Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. – 439 с.

Крышев И.И., Сазыкина Т.Г. Экологические проблемы обеспечения безопасности при обращении с радиоактивными отходами // Изв. АПЭ. – 1999. – №2. – С. 43-46.

Кудрин В.А. Теория и технология производства стали. – М.: Мир, ООО «Изд-во АСТ», 2003. – 528 с.

Кудров В. О первых сравнениях макроэкономических показателей СССР и США // МЭиМО. – 1997. – №1, 3.

Кузнецов Д.А. Общая химическая технология. – М.: Высш. шк., 1967. – 275 с.

Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.

Кулаков С.В. Железнодорожный транспорт – важное звено в процессе производства // Металлург. – 2003. – №3. – С. 13-14.

Кулкыбасев Г.А., Ибраев С.А. Анализ заболеваний органов дыхания у больных АО «Костанайские минералы» // Сб. докладов и выступлений. – Асбест: изд-во Хризотил. Ассоц. – 2004. – С. 70-72.

Курганов Н.В., Кузнецов В.Ю., Чикалов С.Г. Освоение новых технологий нанесения антикоррозионных покрытий на газонефтепроводные трубы // Сталь. – 1999. – №10. – С. 55-58.

Курунов И.Ф. Экологические проблемы аглодоменного производства // Сталь. – 2001. – №11. – С. 13-14.

Лазуткин С.Е., Шалимов А.Г., Гиммельфарб А.И., Немецков А.М. Перспективы развития бескоксовой металлургии в России // Сталь. – 1994. – №9. – С. 3-7.

Лебедев А.А., Галкин В.И., Роменец В.А. Экономическая эффективность бескоксовых схем производства металла в различных ценовых условиях // Изв. вуз. Черн. мет-гия. – 2003. – №9. – С. 73.

Левданский Э.И., Левданский А.Э., Гребенчук П.С. Ударное измельчение материалов и некоторые направления его дальнейшего совершенствования // Хим. пром-сть. – 2005. – №12. – С. 617-626.

Лесков С. Экономят на тепле только богатые // Известия. – 2004. – №178.

Лисин В.С. Тенденции реструктуризации черной металлургии // Сталь. – 1999. – №10. – С. 1-5.

Лисицын А.Л. Базируясь на достижениях науки и высоких технологиях // Ж.д. транспорт. – 2002. – №9. – С. 3-9.

Лисичкин Г.В. Глобальный экологический кризис, альтернативная энергетика и проблема экологически чистой энергии // Рос. хим. ж. — 1997. — №6. — С. 78-81.

Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. — М.: Металлургия, 1979. — 256 с.

Логинова Н.Н., Афонина И.И. Термопластичные фторполимеры вчера, сегодня, завтра // ЖПХ. — 1995. — №6. — С. 1002-1005.

Лопатин П.В., Лукишев Б.Г. Исследование процессов, протекающих в массиве каменной соли, вмещающем камуфлетную емкость // Научн. и техн. асп. ООС. — 2004. — №4. — С. 2-14.

Лопухов Г.А. Технология Finmet // Электрометаллургия. — 2003. — №1. — С. 43-44.

Лотош В.Е., Ефимов А.Л. Упрочнение окатышей на цементной связке в воздушно-влажной среде при обычных температурах // Сталь. — 1973. — №3. — С. 204-206.

Лотош В.Е. Безобжиговое упрочнение окатышей на шлакосодержащих цементных связках // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — №4. — С. 29-30.

Лотош В.Е. Классификация и рациональные области применения безобжиговых методов окускования // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1988. — №4. — С. 9-12.

Лотош В.Е. Научно-прикладное значение различия ядерных и химических процессов // Пробл. ОС и ПР. — 2003. — №12 — С. 73-76.

Лотош В.Е. Проект цеха переработки медных штейнов Балхашского медеплавильного завода. — Иркутск: Иркутский горно-металлургический ин-т, 1960.

Лотош В.Е. Пропарка железорудных окатышей // Сталь. — 1973. — №6. — С. 485-487.

Лотош В.Е. Технологические топливные числа различных методов окускования металлургических шихт // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1994. — №2. — С. 2-3.

Лотош В.Е. Экологические аспекты дорожного транспорта // Транспорт Урала. — 2006. — №3. — С. 70-71.

Лотош В.Е., Аксенов А.И. Концептуализация проблемы утилизации твердых промышленных отходов (на примере г. Екатеринбург) // Научн. и техн. асп. ООС. — 1998. — №3. — С. 55-73.

Лотош В.Е., Веретенников М.С., Горелов А.М. Использование железорудных шламов Челябинского металлургического завода // Экспр.-инф. ин-та «Черметинформация», серия 3. — 1979. — №6. — С. 1-5.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Совершенствование процесса уско-ренного твердения безобжиговых окатышей // *Сталь*. – 1993. – №12. – С. 7-11.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Совершенствование технологии утили-зации окалинмаслосодержащих осадков сточных вод машинострои-тельных мероприятий // *Сталь*. – 1996. – №8. – С. 65-67.

Лотош В.Е., Найденов В.А., Чесноков А.А. Производство автоклавированных рудоугольных окатышей // *Металлург*. – 1987. – №12. – С. 8-9.

Лотош В.Е., Найденов В.А., Чесноков А.А. Производство автоклавированных хромовых окатышей на известково-глиноземистом связующем для выплавки высокоуглеродистого феррохрома // *Черн. мет-гия*. Бюл. ин-та «Черметинформация». – 1990. – №2. – С. 51.

Лотош В.Е., Окунев А.И. Безобжиговое окускование руд и концентратов. – М.: Наука, 1980. – 216 с.

Лотош В.Е., Чесноков А.А., Фатихов В.Ф. Получение без-обжиговых окатышей на цементной связке из лисаковских обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения // *КИМС*. – 1980. – №11. – С. 26-30.

Лукас К.-П. Использование вертикальных валковых мельниц Pfeiffer MPS для окончательного помола цемента // *Цемент и его прим.* – 2005. – №2. – С. 46-48.

Лукутцова Н.П. Прогнозирование содержания радона в воздухе помещений // *Жил. стр-во*. – 2002. – №2. – С. 16-17.

Лунев А.Н. Риски инвестиционных проектов нефтегазовой про-мышленности // *Экон. природопольз.* – 2003. – №6. – С. 41-49.

Луненков Ю.А., Голубев В.А. Интерцем-Азия // *Цемент*. – 1997. – №2. – С. 39-41.

Лыков О.П., Назова С.А., Толстых Л.И. Экологические про-блемы применения химических реагентов в нефтегазовом комплексе России // *Изв. АПЭ*. – 2004. – №1. – С. 11-19.

Любешкнна Е.Г. Проблема утилизации бытовых отходов пласт-масс и пути ее решения // *Экол. пром. пр-ва*. – 1996. – №1. – С. 57-61.

Макаров А.Н. Формирование плавильной зоны в плазменно- ду-говых и дуговых сталеплавильных печах трехфазных и постоянного то-ков // *Изв. вуз.. Черн. мет-гия*. – 1996. – №10. – С. 54-57.

Макунин А.В., Попович В.А. Пути перехода к экологически чистым водородным двигательным транспортным системам // *ЭЖиП России*. – 2006. – Февраль. – С. 8-13.

Мангоянов М.В., Иванов А.В., Каталымов А.В. Очистка га-зовых выбросов при хранении и розливе нефтепродуктов // *Инж.*

защита окруж. среды: Мат-алы 5 Междун. симп. мол. учен., асп. и студ. — М.: Изд-во МГУИЭ, 2002. — С.171-174.

Маргулова Т.Х. Атомные электрические станции. — М.: Высш. шк., 1984. — 304 с.

Маторин В.И. Новые материалы и технологии, обеспечивающие повышение качества металлопродукции и улучшение экологии // 3-я Междун. металлург. выст. «Металл-экспо-97». Тез. докл. НПК «Черн. и цв. металлы: производство и потребл. сегодня и завтра». — М.: 1997. — С. 22-23.

Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине // М.: Химия. — 1989. — 400 с.

Медведев Ю.С. Принципы работы каталитического катализатора отработанных газов // ЭКип России. — 2003. — Апрель. — С. 11-12.

Мельников Н.Н. Современная ситуация с применением пестицидов // Хим. пром-сть. — 1994. — №2. — С. 14-18.

Мензель К. Опыт использования новой вертикальной роликовой сырьевой мельницы // Цемент и его прим. — 2006. — №2. — С. 46-50.

Металлург — ИНФО // Металлург. — 2005. — №11. — С. 28.

Металлург — ИНФО // Металлург. — 2006. — №1. — С. 44.

Металлург — ИНФО // Металлург. — 2006. — №4. — С. 23-32.

Металлургические печи / **В.А.Баум, Д.В.Будрин, А.И.Вашенко** и др. — М.: Госметаллургиздат, 1951. — 975 с.

Металлургия черных и цветных металлов / **Е.В.Челищев, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев, Д.И.Рыжонков.** М.: Мет-гия, 1993. — 446 с.

Металлургия чугуна / **Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев** и др. — М.: Академкнига, 2004. — 776 с.

Милицкова Е.А., Потапов И.И. Рициклинг пластмасс // Научн. и техн. асп. ООС. — 1997. — №3. — С. 52-124.

Михайлов Б.И. Влияние на экологию окружающей среды перевода тепловых электростанций с угля на газ посредством внутрицикловой газификации: 53 Междун. НТК «Современные проблемы геофизики и оптики (сборн. м-алов), ч. 2. — Новосибирск: Изд-во СГГА, 2003. — С. 57-60.

Могилевкин И. Мировой транспорт: новые горизонты и новые проблемы // МЭиМО. — 2000. — №9. — С. 29-36.

Могилевкин И. Мировой транспорт: устойчивый рост // МЭиМО. — 1998. — №8. — С. 49-54.

Могилевкин И. Транспорт в прошлом и нынешнем веке // МЭиМО. — 2001. — №9. — С.34-43.

Мокроусов С.Н. Об обеспечении промышленной и экологической безопасности при эксплуатации магистральных и внутрипромысловых нефтегазопроводов // Изв. АПЭ. — 2004. — №3. — С. 68-74.

Морачевский А.Г. 70 лет алюминиевой промышленности России // ЖПХ. — 2002. — №5. — С. 873-877.

Наумов А.В. Рынок солнечной энергетики начала XXI в. Прогнозы и проблемы // ЭКип России. — 2006. — Август. — С. 28-32.

Научно-практическая конференция специалистов доменного производства // Металлург. — 2001. — №1. — С. 33-34.

Неменов А.М. Современное состояние и перспективы развития металлизированного сырья // Металлург. — 2001. — №7. — С. 6-9.

Никитин В.Н. Средства профилактики смерзания железорудного и нерудного металлургического сырья, применяемого в АО «Сибруда» // Пробл. смерз. и липк. сырья в проц. его добычи, транспорт. и перер. (мат-лы заочн. семинара). — Якутск. — 1994. — Вып. 1. — С. 84-86.

Никифоров Ю.В. Новая российская система стандартизации процессов и продуктов // Цемент и его прим. — 2004. — №1. — С. 41-42.

Николаев В.В. Комплексная переработка природных газов сложного состава // Хим. пром-сть. — 1996. — №12. — С. 3-6.

Нудельман Б.И. Низкотемпературная технология производства цемента // Цемент. — 1981. — №6. — С. 12-13.

Нудельман Б.И., Ураев Р.Э. Технология строительных материалов с применением конвейерного обжига. — Ташкент: Мехнат, 1990. — 446 с.

ОАО ОЭМК: I этап технического перевооружения и реконструкции производства // Сталь. — 2005. — №11. — С. 6-12.

Об особенностях формирования зоны пылевого загрязнения биоты при освоении недр // ЭСип. — 2004. — №10. — С. 21-25.

Обезвреживание нефтесодержащих и фенольных загрязнений // **П.С. Шанайца, Н.В. Москалев, В.В. Бирюков** и др. // Ж.д. транспорт. — 2006. — №2. — С. 60-65.

Обезвреживание сточных фенолформальдегидных вод методом термолитеролиза / **Н.А. Архипов, Л.В. Белуничев, В.В. Ключай** и др. // ВСТ. — 2000. — №6. — С. 22-23.

Обогревательный промежуточный ковш МНЛЗ — финишное звено сквозной технологии производства стали / **Г.М. Окорочков, А.И. Долец, А.Э. Шевцов** и др. // Металлург. — 1998. — №1. — С. 25-28.

Обработка стали порошковой проволокой с силикокальцием в промежуточном ковше / **А.Я. Бабанин, Л.С. Лепихов, О.В. Носовченко, И.Д. Буза** // Сталь. — 1998. — №1. — С. 21-22.

Общая химическая технология / **И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Д.А. Кузнецов** и др. — М.: Высшая школа. — 1984. — Ч.2. — 263 с.

[Общий обзор используемых в России систем очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности / *R. Kenyu, M. Yampolsky, O. Volsky, A. Naumov* // [СРРА] Envir. Conf. Bay: Montreal. — 1993. — Р. 127-131.

Объемная внепечная термическая обработка декомпозируемых вмести-мостью 3600 м³ / *П.Б. Ловырев, А.И. Лавров, В.А. Бабкин* и др. // *Металлург.* — 2006. — №3. — С. 61-64.

Окомкование сульфидных медных концентратов методом ускоренного твердения / *В.Е. Лотош, М.М. Завьялов, Г.П. Харитиди* и др. // *Цв. металлы.* — 1980. — №4. — С. 21-23.

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.

Ольсен. Компания Holcim Espasa сжигает альтернативное топливо, используя новейшее оборудование // *Цемент и его прим.* — 2006. — №1. — С. 110-112.

Опыт освоения производства легированной высококачественной стали с обработкой на установке ковш-печь / *В.О. Шульга, Л.Н. Король, А.С. Сальников* и др. // *Сталь.* — 2004. — №2. — С. 22-23.

Освоение технологии производства сталеплавильного агломерата из шламов // *А.Н. Архипов, А.А. Буяров, А.Н. Пыриков* и др. // *Сталь.* — 1992. — №11. — С. 84-88.

Осин Б.В. Негашеная известь. М.: Промстройиздат, 1954.

Основы животноводства / *А.И. Слабкина, А.П. Солдатов, М.А. Попова* и др. — М.: Колос, 1981. — 280 с.

Основы земледелия и растениеводства / *В.С. Косинский, В.С. Никляев, В.В. Ткачев, А.А. Сучилина.* — М.: Агропромиздат, 1990. — 479 с.

Основы металлургии / Ред. *Н.С. Грейвер, Д.Н. Илюшин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий* // М.: Госметаллургиздат, 1961. - Т. 1, ч. 1. — 661 с.; 1962. — Т.2. — 792 с.; 1975. — Т.7. — 1008 с.

Основы сельского хозяйства / *И.М. Ващенко, В.Г. Лошаков, Б.Я. Ягодин* и др. — М.: Просвещение, 1987. — 576 с.

Остаева Г.Ю., Потапов И.И. Полимерные отходы и окружающая среда // *Научн. и техн. асп. ООС.* // — 2003. — №1. — С. 36-49.

Островский Н.М., Белый А.С. Опыт моделирования процесса риформинга бензинов. Термостатика, кинетика, дезактивация, конструирование катализа // *Хим. пром-сть.* — 1999. — №8. — С. 52-59.

Охрана окружающей среды и здоровья при реиспользовании сточных вод за рубежом / *Н.А.Романенко, Л.В.Федянина, Н.И.Хижняк* и др. // Гиг. и санит. — 1993. — №8. — С. 27-30.

Павлов С.Ю., Суровцев А.А. Перспективы развития производства изопрена и полиизопренового каучука // Хим. пром-сть. — 1997. — №7 — С. 12-19.

Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. — М.: 1990. — 357 с.

Панычев А.А. Возможность расширения сырьевой базы черной металлургии за счет вовлечения бурожелезняковых руд // Металлург. — 2006. — №5. — С. 33-38.

Пар и газ спасают нас // Лит. Газета. — 2003. — №38.

Паршин В.М., Генкин В.Я. ЦНИИЧермет — основоположник освоения процесса непрерывной разливки стали в Советском Союзе // Сталь. — 2004. — №8. — С. 24-28.

Переработка пылей и шламов доменного производства с извлечением железа и цинка / *М.Д.Галимов, А.И.Окунев, В.Е.Лотош* и др. // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1980. — №4. — С. 35-36.

Переработка цинкосодержащих пылей доменного производства / *М.Д.Галимов, А.И.Окунев, В.Е.Лотош* и др. // Сталь. — 1981. — №2. — С. 16.

Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / *М.И.Панфилов, Я.Ш.Школьник, Н.В.Орининский* и др. — М.: Металлургия, — 1987. — 238 с.

Пехтерев Ф.С. Перспективы развития отрасли. О генеральной схеме развития железнодорожного транспорта на период до 2010 г. // Ж.д. транспорт. — 2004. — №4. — С. 2-5.

Пехтерев Ф.С., Шаров В.А. Повышение веса и длины грузовых поездов на основных направлениях // Ж.д. транспорт. — 2006. — №2. — С. 30-38.

Платонов А.П., Платонов В.А. Основы общей и инженерной экологии. — Ростов Н/Д: «Феникс», 2002. — 352 с.

Плюхин А.Е. Гигиенические аспекты состояния здоровья работников при добыче и обогащении хризолитового асбеста // Гиг. и санит. — 2006. — №3. — С. 26-28.

Повышение эффективности работы аппаратов для декомпозиции алюминатных растворов / *И.В.Давыдов, В.П.Боровинский, В.С.Шаблаков* и др. // Цв. металлы. — 1997. — №4. — С. 36-39.

Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращений / *А.Р.Суздорф,*

С.В.Морозов, Л.И.Кузубова и др. // Хим. в интер. уст. развит. — 1994. — №2-3. — С. 511-540.

Поляков П.В. История технологии производства отечественного алюминия // *Металлург.* — 2002. — №5. — С. 6-7.

Померанцев Э.Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ и изделий из него // *Пробл. ОС и ПР.* — 1996. — №6. — С. 90-95.

Попова Т.Е., Попова Е.В. Биометаллургия: технология будущего // *Металлург.* — 1996. — №5. — С. 31-33.

Потапов Ю.Б., Соломатов В.И., Лаптев Г.А. Метонны — высокоэффективные композиты // *Изв. вуз. Стр.-во.* — 1996. — №9. — С. 76-86.

Проектирование, изготовление и монтаж установки ковш-печь в условиях действующего производства АО НКМЗ / **Ю.Н. Белобородов, А.И. Быковский, Г.В. Игнатенко** и др. // *Металлург.* — 1998. — №6. — С. 35-36.

Производство автоклавированных окатышей на опытно-промышленной фабрике / **В.Е.Лотош, В.Ф.Фатихов, А.М.Комлев** и др. // *Металлург.* — 1983. — №4. — С. 11-13.

Производство автоклавированных хромовых окатышей на известково-кремнеземистом вяжущем / **В.Е.Лотош, В.А.Найденев, А.А.Чесноков, И.А.Копырин** // *Металлург.* — 1989. — №11. — С. 29.

Промышленная криоадсорбционная установка для разделения компонентов биогаза / **В.И.Дракин, Л.В.Карнацевич, В.Г.Колобродов** и др. — *Хим. пром-сть.* — 1997. — №5. — С. 24-26.

Промышленные испытания технологии окатывания сульфидных медных концентратов на Медногорском медно-серном комбинате / **М.Е.Хилько, Г.В.Шнякин, М.В. Кондрашов** и др. // *Цв. мет.-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация».* — 1979. — №24. — С. 24-26.

Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. — М.: Финансы и статистика, 1999. — 672 с.

Процесс ХИЛ-III: первый опыт в России и перспективы его развития / **В.А. Горбачев, Н.Н. Копоть, М. Матуш, Л.И. Леонтьев** // *Сталь.* — 2003. — №1. — С. 8-10.

Пшенин В.Н. Экологические последствия деятельности мирового танкерного флота // *Геог. в шк.* — 1995. — №3. — С. 17-20.

Пятый конгресс сталеплавильщиков // *Сталь.* — 1992. — №2. — С. 12-17.

Развитие технологии вдувания жидкого и газообразного топлива в доменные печи / **В.А.Ноздрачев, А.Формоссо, А.И.Бабич** и др. // *Металлург.* — 1998. — №9. — С. 35-37.

Развитие технологии вдувания пылеугольного топлива в доменную печь / **В.А.Ноздрачев, А.Формоссо, А.И.Бабич** и др. // *Металлург.* — 1998. — №8. — С. 41-45.

Разработка рациональной технологии производства безобжиговых окатышей из марганцевых концентратов / **В.Е.Лотош, Т.Ф.Рудковская, А.А.Чесноков, В.А.Найденев** // *КИМС.* — 1991. — №5. — С. 38-41.

Разработка технологий производства, использования и транспортировки товарных термически пассивированных металлургических окатышей / **С.Е.Лазуткин, С.С.Гончаров, И.В.Довлядов** и др. // *Металлург.* — 1999. — №2. — С. 23-24.

Реконструкция системы дожигания газов за конвертерами ККЦ-2 ОАО ЗСМК // **В.В.Семахин, В.В.Соколов, В.П.Комшук** и др. // *Сталь.* — 2003. — №10. — С. 84-85.

Ржевский Б.Н., Душин А.С. Теория и практика борьбы с загрязненностью глубоких карьеров ОАО «Апатит» // *Горн. ж.* — 1998. — №4. — С.85-88.

Розалина Н. В поисках меры (некоторые уроки российских аграрных реформ) // *Вопр. экон.* — 1996. — №7. — С. 112-121.

Романо М., Зоччи Г. Установка ковш-печь на заводе с полным металлургическим циклом // *Сталь.* — 2003. — №12. — С. 30-32.

Роменец В.А. «Ромелт» — полностью жидкофазный процесс получения металла // *Изв. вуз. Черн. мет.-гия.* — 1999. — №11. — С. 13-23.

Роменец В.А. Новые процессы производства металла: состояние и перспективы // *Металлург.* — 2001. — №11 — С. 30-38; — №12. — С. 31-33.

Россия строит плавучую атомную станцию // *Известия.* — 2006. — №104.

Роторные мельницы // *Цемент и его прим.* — 2000. — №6. — С. 43.

Рохленко Д. Мировое производство лесных товаров: тенденции и перспективы // *МЭиМО.* — 1996. — №5. — С. 130-133.

Рыжкин В.Я. Тепловые электрические станции. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 328 с.

Рылько Д., Демьяненко В. Мировая продовольственная система: уроки для России // *МЭиМО.* — 1999. — №8. — С. 26-34.

Сассон А. Биотехнология: свершения и надежды. — М.: Мир, 1987. — 411 с.

Сафин Р.Р. Новые технологии для улучшения экологической ситуации в регионах добычи и переработки сернистых нефтей // *ЭСиП.* — 2004. — №1. — С. 37-39.

Семенов Г.М., Бесков В.С., Ванчури В.И. Деактивация ванадиевого катализатора ИК 1-6 // Хим. пром-сть. — 1997. — №10. — С. 27-31.

Сергеев П. Трубопроводный транспорт России и Западной Европы // МЭиМО. — 1998. — №11. — С. 112-113.

Сидики Ф., Коломота В.Н., Пильчук Р.Н. Совершенствование технологии внепечной обработки стали // Сталь. — 2003. — №11. — С. 24-26.

Симомян Л.М. Вопросы экологии в электросталеплавильном производстве // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1994. — №10. — С. 19-21.

Система De-NO_x на аглофабрике компании China Steel в Тайване // Ин-т «Черметинформация». Инф. руководителю. — 2004. — №8. — С. 35.

Скобло Л.И. Использование промышленных отходов в цементной промышленности США // Цемент и его прим. — 2005. — №4. — С. 75-76.

Слинько М.Г., Носков А.С. Перспективы развития каталитических процессов на рубеже тысячелетий // Хим. пром-сть. — 1999. — №1. — С. 3-13.

Смоляренко В.Д., Бруман Ю.С., Смоляренко А.В. Современный электросталеплавильный комплекс — привлекательный инвестиционный объект // Металлург. — 1998. — №2. — С. 14-18.

Совершенствование технологии производства окисленных металлизированных окатышей на ОЭМК / **С.С.Гончаров, А.Г.Серкин, Г.А.Зинягин** и др. // Сталь. — 1995. — №9. — С. 6-13.

Современные процессы бескоксowego производства чугуна / **А.Б. Усачев, В.А. Роменец, В.Е. Лехарзак, А.В. Баласанов** // Металлург. — 2002. — №4. — С.40-47.

Современные технологии биологической очистки нефтесодержащих сточных вод // ВСТ. — 2002. — №3. — С. 9-12.

Соромотин Л.В. Оценка экологического состояния геологоразведочных скважин в Западной Сибири // ЭКиП России. — 2006. — февраль. — С. 34-39.

Состояние и перспективы развития производства и потребления фосфорсодержащих удобрений / **Ю.Д.Черненко, П.В.Классен, В.В.Коршунов, Ю.А.Забелешенский** // Хим. пром-сть. — 2000. — №8. — С. 3-6.

Состояние и тенденции развития мирового производства глинозема / **С.Н.Ахмедов, А.И.Кисилев, В.В.Медведев** и др. // Цв. Металлы. — 2002. — №3. — С.47-52.

Сравнительная онкогенность пылей асбестосодержащих теплоизоляционных материалов / **С.В. Кашанский, Ф.М. Коган, С.В. Щер-**