

Міністерство освіти і науки України  
Дніпродзержинський державний технічний університет



**ІВАНЧЕНКО А. В.**

**Конспект лекцій з дисципліни:**

**«БЕЗВІДХОДНІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

підготовки докторів філософії зі спеціальності  
161 «Хімічні технології та інженерія»

Затверджено  
редакційно-видавничою  
секцією  
науково-методичної ради ДДТУ  
\_\_\_\_\_, протокол № \_\_\_\_

Кам'янське, 2016 р.

Конспект лекцій з дисципліни «Безвідходні хімічні технології» для підготовки докторів філософії зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», Укл.: Іванченко А.В. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2016. – 41 с.

Укладач: кандидат технічних наук, доцент Іванченко А.В.

Відповідальний за випуск: зав. кафедри ХТНР  
докт. техн. наук, професор Волошин М.Д.

Рецензент: д.т.н., професор Волошин М.Д.

Затверджено на засіданні кафедри ХТНР (протокол № 12 від 24.06.2016 р. )

# **1. Безвідходне виробництво. загальні принципи і положення**

## **1.1 Поняття безвідходного виробництва**

У досить повному вигляді поняття «безвідходної технології» було сформульовано на Загальноєвропейській нараді зі співпраці в галузі охорони навколишнього середовища (Женева, 1979 г.): *«Безвідходна технологія – це практичне застосування знань, методів і засобів для того, щоб в межах потреб людини забезпечити найбільш раціональне використання природних ресурсів та енергії і захистити навколишнє середовище»*. Це визначення мало насамперед декларативний характер.

Розвиток уявлень про довкілля та раціональне природокористування, а також практичні завдання привели до необхідності сформулювати нове визначення безвідходної технології, яке було прийняте на семінарі Європейської економічної комісії (Ташкент, 1984 р.). Під *безвідходною технологією* розуміють такий принцип організації виробництва, при якому найбільш раціонально і комплексно використовуються сировина і енергія в циклі «сировинні ресурси – виробництво – споживання – вторинні сировинні ресурси» таким чином, що будь-які дії на довкілля не порушують його нормального функціонування, тобто екологічної рівноваги.

У визначенні насамперед підкреслюється необхідність використання сировинних ресурсів в циклі, що включає також і сферу споживання, а це означає, що замкнутим такий цикл може бути тільки в межах територіально-виробничого комплексу (ТВК). Отже, безвідходне виробництво (БВВ) повинно бути практично замкнутою системою, організованою за аналогією з природними екологічними системами. Так, в природних системах продукти життєдіяльності одних організмів використовуються іншими організмами і в цілому здійснюють саморегулюючий біогеохімічний кругообіг речовин. Основу ж БВВ становить свідомо організований і регульований людиною техногенний кругообіг сировини, продукції та відходів.

Другим основним положенням БВВ є обов'язкове включення у виробництво і споживання всіх компонентів сировини. При цьому має бути забезпечено максимально можливе використання потенціалу енергетичних ресурсів, звичайно, обмежене другим законом термодинаміки. Тут також проходить пряма аналогія з природними екосистемами, які, будучи практично замкнутими, не є ізольованими, оскільки через них проходить потік енергії, яку екосистеми отримують від Сонця, поглинають, трансформують і випромінюють в космічний простір. Таким чином, і БВВ є практично замкнутим, але не ізольованим.

І, нарешті, третьою складовою частиною концепції БВВ є збереження (з урахуванням можливого теплового забруднення) сформованої екологічної рівноваги, оскільки завдана виробництвом шкода навколишньому середовищу,

не повинна перевищувати допустимий рівень. Під шкодою розуміють фактичні і можливі втрати в результаті негативних змін навколишнього середовища, які обумовлені антропогенними факторами.

## **1.2 Основні напрямки розробки мало- і безвідходних виробництв**

Однією з основних причин негативного впливу виробництва на навколишнє середовище є недосконалість технологій.

Створення МВТ та БВТ або чистих технологічних процесів, виробництв є складним, комплексним, багатостадійним і багаторівневим завданням.

На сьогодні чітко визначилося 5 основних напрямків або принципів у розробці БВТ або МВТ: системності, доцільності, циклічності, комплексності, рекуперації відходів.

1. *Принцип системності* – є ключовим. Він стосується організації виробництва.

В основу принципу системності покладено системний аналіз. Згідно з цим принципом кожен окремий процес розглядається як елемент більш складної виробничої системи, а на більш високому ієрархічному рівні – як елемент всієї еколого-економічної системи. Цей принцип враховує взаємозв'язок і взаємозалежність виробничих, соціальних і природних процесів.

Як приклад – створення територіально-виробничих комплексів. Зрештою цілеспрямовані дії в цьому напрямку повинні привести до виникнення спочатку в окремих регіонах, а в майбутньому і в масштабах всієї країни безперервного техногенного кругообігу речовин і пов'язаних з ними перетворень енергії.

2. *Принцип доцільності*. Як уже неодноразово зазначалося, головне в маловідходному, і тим більше в безвідходному або чистому виробництві – не переробка відходів, а організація технологічних процесів з переробки сировини таким чином, щоб відходи не утворювалися в самому виробництві. Виходячи з цього сформулюємо принцип доцільності:

*Розробка принципово нових технологічних процесів, при впровадженні яких істотно знижується або практично унеможлиблюється утворення відходів і, відповідно, негативний вплив на біосферу.*

Він включає два напрямки:

1) *зміна технологічних принципів у виробництві конкретної продукції*: а) заміна реагентів і вибір механізму реакцій в основному технологічному процесі, які відбуваються за м'яких умов (Т і Р, наближені до нормальних) з виходами, близькими до 100%; б) зменшення кількості стадій виробництва.

2) *удосконалення технологічного обладнання* (суворе дозування вихідних матеріалів і реагентів; відсутність втрат – герметизація і пневмотранспорт; заміна періодичних процесів безперервними; збільшення потужностей хіміко-технологічних систем та окремих апаратів, інтенсифікація їх роботи; автоматизація управління технологічним процесом).

3. *Принцип циклічності – створення оптимальних технологічних схем із замкнутими матеріальними й енергетичними потоками.*

Включає:

а) розробку газо- і водооборотних циклів і організацію безстічних виробництв;

б) розробку енерготехнологічних процесів.

4. *Принцип комплексності – комплексне використання всіх компонентів сировини з максимально повним вилученням корисних продуктів і раціональне використання енергоресурсів.*

5. *Принцип рекуперації промислових відходів – використання відходів одного виробництва в якості сировини інших виробництв, що досягається комбінуванням виробництв.*

**Зміна технологічних принципів у виробництві конкретної продукції**

**Заміна реагентів і вибір механізму реакцій в основному технологічному процесі.**

Згідно закону сталості складу речовини один і той же хімічний продукт може бути одержаний різними способами, з різних видів сировини і з витратою різної кількості реагентів і енергії. Вибір того чи іншого способу здійснювався, часто і зараз здійснюється, без урахування екологічних наслідків. Разом з тим можливості покращення в основному виробництві великі і далеко ще не вичерпані.

В області органічного синтезу можна привести приклад виробництва фенолу – великотоннажного хімічного продукту.

Синтетичний фенол з промисловому масштабі довгий час, отримували в основному двома методами.

### **1.3 Енерготехнологічні системи і схеми, загальні принципи**

Одним з напрямків розробки мало- і безвідходних технологій є раціональне використання енергії, яке досягається шляхом створення енерготехнологій.

Важливою особливістю таких технологій є суворе збалансованість виробництва і споживання енергії, основана на утилізації вторинних енергетичних ресурсів, зокрема теплоти хімічних реакцій. Подібне можливо, як правило, в системах великої одиничної потужності. У даний час хімічні реактори в більшості великотоннажних виробництв поєднуються з теплообмінними елементами, які слугують для нагріву вихідних речовин до температури реакції з одночасним охолодженням продуктів перетворення або ж для отримання товарної водяної пари в котлах- утилізаторах за рахунок теплоти сильно екзотермічних процесів. Наприклад, при виробництві сірчаної кислоти сумарна кількість енергії, що виділяється головним чином у вигляді теплової, становить залежно від виду використовуваної сировини, від 5000 до 8000 МДж на 1 т кислоти. Для сучасного комплексу продуктивністю 6000 т сірчаної кислоти на добу потужність теплового потоку досягає 480 тис. кВт (потужність середньої

ГЕС). Використання тільки 5 % потужності висхідного теплового потоку дозволяє повністю компенсувати витрати енергії на виробництво кислоти. Решта енергії може використовуватися для отримання високопотенційної пари. Виходячи з цього, розроблено спосіб отримання сірчаної кислоти під тиском, що є прикладом енерготехнологічної системи. Схема виробництва сірчаної кислоти під тиском Очищене і висушене повітря в певних апаратах (в абсорбері і адсорбері) компресується до тиску 0,5 МПа в компресорі і надходить в установку для спалювання сірки. Утворений сірчистий газ з температурою близько 1200° С подається в котел-утилізатор, де виробляється водяна пара з тиском 4 МПа і температурою 440° С. Утворена пара, в кількості 750–1000 кг на 1 т кислоти, використовується для вироблення електроенергії і може забезпечити 66 роботу парових турбін, які виробляють електроенергію для приводу компресора і живильних насосів, нагріву котла-утилізатора та ін., тобто система повністю незалежна від зовнішнього джерела електроенергії.

Енерготехнологічна схема одержання аміаку. За цією схемою одержання аміаку здійснюється в агрегатах великої одиничної потужності. Суть методу полягає в поєднанні каталітичного процесу отримання аміаку із азотно-водневої суміші з використанням виділеного при цьому тепла для одержання енергетичної пари. Сучасні агрегати з виробництва аміаку не споживають енергії із зовні, оснащені апаратами повітряного охолодження, не дають стоків і викидів в атмосферу, за винятком CO<sub>2</sub>. Таким чином, енерготехнологічна система передбачає максимальне використання енергії технологічних потоків усередині системи без підведення енергії ззовні. Проте практична можливість використання теплоти хімічних реакцій різна і тим менша, чим ближче температура джерела теплоти до температури навколишнього середовища. Максимальна робота, що здійснюється системою при її взаємодії з навколишнім середовищем, отримала назву ексергії. Розглянемо це поняття більш детально.

Утилізація піритних огарків – відходів виробництва сірчаної кислоти. У даний час піритні огарки використовуються у виробництві цементу. Проте при цьому їх найцінніші компоненти, такі як мідь, срібло і золото, не вилучаються, а оксиди заліза використовуються менш ефективно. У той же час розроблена й випробувана економічно вигідна технологія їх переробки, що дозволяє отримувати мідь, благородні метали і використовувати залізо за його прямим призначенням. Виділення цінних компонентів із піритних огарків буде більш раціональним у порівнянні з їх включенням у виробництво цементу, хоч в обох випадках реалізується безвідходна технологія. Багато відходів можна використати в інших виробництвах замість природної сировини, а також для розширення сировинної бази хімічної промисловості. Наприклад, використання відхідного сірчистого газу підприємств кольорової металургії, ТЕС дозволяє отримувати сірчану кислоту або сульфат натрію, а зазвичай з цією метою використовують SO<sub>2</sub>, одержуваний спалюванням сірки або випалюванням сірчаного колчедану або піриту. Виробництво сірчаної кислоти при впровадженні технології поглинання SO<sub>2</sub> з викидних 80 газів не тільки стає маловідходним, а й дає додаткове джерело сировини. Безвідходна технологія

передбачає утилізацію не лише відходів виробництва, але і відходів споживання, тобто створення циклу: сировинні ресурси – виробництво – споживання – вторинні сировинні ресурси.

Наприклад, регенерація 1 т мастильних масел дозволяє заощадити 6 т нафти. Витрати на регенерацію 1 т масла становлять лише близько половини витрат на виробництво масла з нафти. З 1 млн. т зношених шин можна отримати для повторного використання 700 тис. т гуми, 130–150 тис. т текстилю та волокон, 30–40 тис. т сталі. Таким чином, при відповіді на друге питання – де здійснювати і куди направляти відходи та продукти їх переробки виникає проблема комбінування виробництв. Комбінування виробництв Комбінування і міжгалузеве кооперування, наприклад, в рамках територіально-виробничих комплексів (ТВК) забезпечує сприятливі умови для використання одними підприємствами відходів інших. Створення ТВК пов'язане з концентрацією певних видів промисловості в конкретних природних районах з використанням ключових природних ресурсів для отримання основних видів товарної продукції, створенням інфраструктури для забезпечення випуску цієї продукції, охороною навколишнього середовища та раціональним використанням природних ресурсів. Таким чином, у рамках ТВК здійснюється оптимальна взаємодія промислового виробництва, яке розвивається, і навколишнього середовища. Особлива роль в системі замикаючих зв'язків в сучасному господарстві відводиться промисловості будівельних матеріалів, яка може досить ефективно використовувати практично всі великотоннажні відходи.

Відходи виробництва екстракційної фосфорної кислоти Вловлювання фтористих сполук з газоподібних викидів водою або лужними розчинами дозволяє отримувати проміжні продукти, придатні для подальшої переробки. Ці відходи перетворилися на основне джерело для отримання дефіцитних фторовмісних продуктів.<sup>82</sup> У якості твердого відходу даного виробництва утворюється фосфогіпс – сульфат кальцію з домішками фосфатів. У перерахунку на суху речовину він містить до 94 %  $\text{CaSO}_4$ . Основними домішками є непрореаговані фосфати, рідкісноземельні елементи, у тому числі, сполуки фтору і стронцію, не відмита фосфорна кислота, органічні сполуки та ін. Транспортування фосфогіпсу у відвали і його зберігання пов'язано з великими капітальними і експлуатаційними витратами, що досягають 40% вартості спорудження та експлуатації основного виробництва. У даний час у відвалах знаходяться такі великі кількості цих відходів, що необхідно терміново їх використовувати. У ряді країн (Австрія, Німеччина, Польща) вже здійснений в промисловому масштабі процес переробки фосфогіпсу. У нашій країні також приділяється значна увага цій проблемі. Розглянемо деякі перспективні шляхи використання фосфогіпсу: 1. У якості фосфоро- і сірковмісних мінеральних добрив. Проте використання такого низько концентрованого добрива (22,1 % сірки і 0,5 % фосфорної кислоти) економічно виправдане тільки на порівняно невеликих відстанях від заводів, що не перевищують 500 км. 2. У цементному виробництві у якості мінералізатора при випалюванні і добавці до цементного клінкеру. 3. Для хімічної меліорації солонцевих ґрунтів. 4. Для отримання різних

сполук: сульфату амонію, сірчаної кислоти, сірки з попутним утворенням цементу, гіпсових в'язучих матеріалів. Застосування фосфогіпсу у виробництві цементу не лише дозволяє утилізувати ці відходи, а й зменшує витрату палива, підвищує продуктивність печей і якість цементного клінкеру, подовжує термін служби футерування печей.

## 2. ПРИКЛАДИ БЕЗВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

### 2.1 Ресурсозберігаюча технологія виробництва аміаку

На рис. 2.1 наведена енерготехнологічна схема виробництва аміаку.

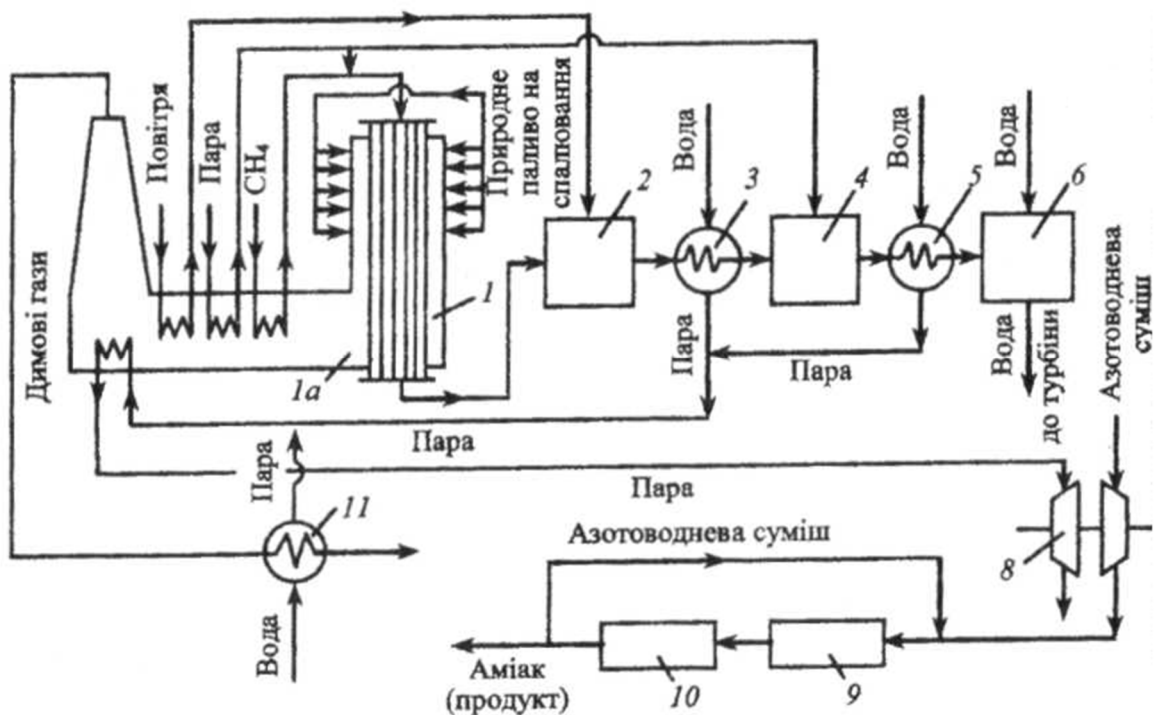


Рис. 2.1. Енерготехнологічна схема синтезу аміаку: 1 - трубчастий конвертор метану; 1а — конвекційна камера трубчастого конвертора; 2 — шахтний конвертор метану; 3,5,11-котли-утилізатори; 4 — конвертор оксиду вуглецю(II); 6 — абсорбер; 7 - компресор; 8 — парова турбіна; 9 — колона синтезу; 10 — теплообмінник

Парова конверсія метану здійснюється в трубчастому конверторі метану 1 за високої температури. Для її забезпечення труби конвертора обігріваються спалюванням природного газу. Димові гази, що відходять, мають високу температуру, і їх теплоту використовують. Трубчастий конвертор 1 забезпечується конвекційною камерою 1а, проходячи через яку гарячі димові гази підігрівають природний газ, що надходить на парову конверсію в конвертор повітря, що надходить на пароповітряну конверсію в шахтний конвертор 2; пару, що надходить на парову конверсію метану (конвектор 1), та оксид вуглецю (II)



(конвертор 4). Щоб видалити частину теплоти, ще гарячі димні гази надходять у котел-утилізатор 11 для одержання пари.

Реагенти, що відходять з реакторів пароповітряної конверсії метану 2 і парової конверсії оксиду вуглецю (II) 4, також мають високі температури. Щоб використовувати теплоту їх потоків, гарячі продукти процесу після конверсії метану і CO направляють у генератори пари (котли-утилізатори) 3 і 5, де одержується насичена водяна пара.

Потім вона перегрівається у конвекційній камері трубчастого конвектора 1 і може бути направлена в одну з парових турбін. Пара подається в парову турбіну 8, встановлену на одному валу з турбокомпресором 7, що стискає азотоводневу суміш, яка надходить у колону синтезу аміаку. Цим зменшується витрата енергії на стиснення азотоводневої суміші.

## 2.2 Енергозберігаюча технологія виробництва сульфатної кислоти

Особливе значення для сульфатнокислотного виробництва має створення енерготехнологічних схем, у яких комбінуються технологічні (одержання сульфатної кислоти) й енергетичні (вироблення електроенергії) процеси перероблення однієї й тієї ж сировини. Подібні схеми розроблені для виробництва сульфатної кислоти із сірки. Висока теплота згоряння сірки (104 кДж/кг) робить можливим використання її як палива в теплових машинах, наприклад у газових турбінах для вироблення енергії, спрямовуючи відхідні гази, і містять оксид сірки IV) на виробництво сульфатної кислоти. Подібна енерготехнологічна схема наведена на рис. 2.2.

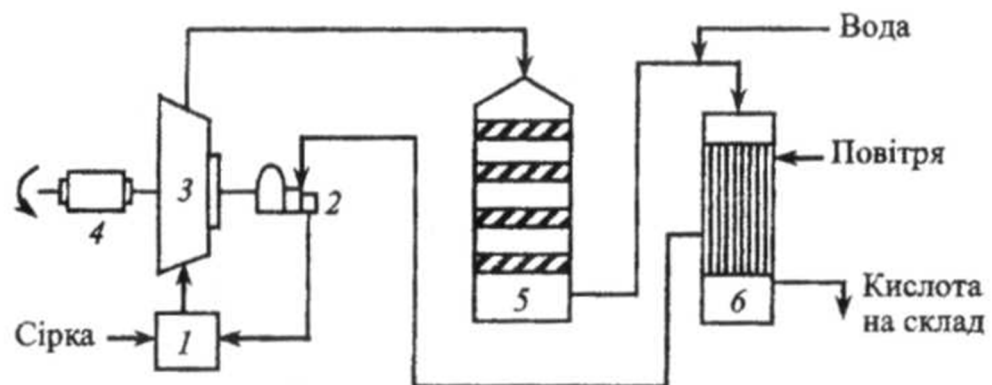


Рис. 2.2. Енерготехнологічна схема виробництва сульфатної кислоти із сірки: 1 — камера спалювання сірки; 2 — компресор повітря; 3 — теплова турбіна; 4 — генератор; 5 — контактний апарат; 6 — конденсатор

Іншим варіантом подібного процесу є енерготехнологічна циркуляційна схема виробництва сульфатної кислоти з сірки, що працює під тиском 1,5 МПа і дає можливість підвищити ступінь контактування оксиду сірки (IV)

до 90 %, зі скороченням викидів оксиду сірки (IV) в атмосферу в 50 разів порівняно за класичною схемою (рис. 2.3).

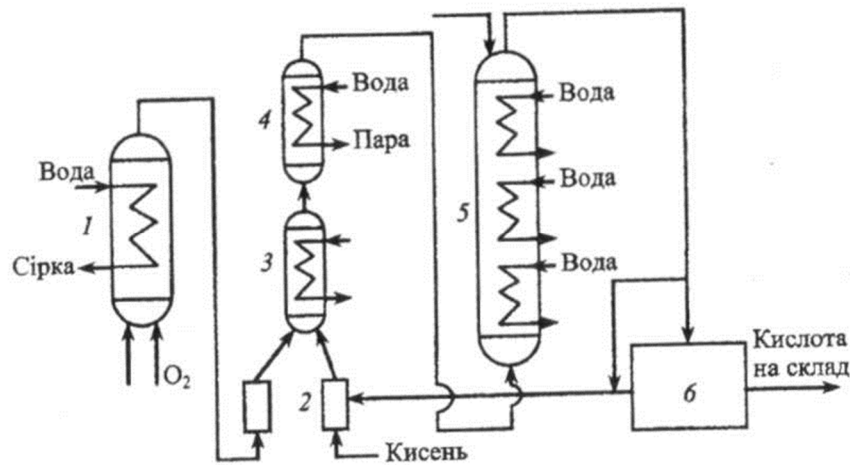


Рис. 2.3. Схема виробництва сульфатної кислоти із сірки під тиском: 1 — піч для спалювання сірки; 2 — інжектори; 3 — контактний апарат КШ; 4 — охолоджувач КШ; 5 — пінний абсорбер; 6 — хвостова установка

Продуктивність подібних установок проектується до 2500 т/добу за моногідратом. Застосування енерготехнологічних схем у виробництві сульфатної кислоти дає змогу підвищити ефективність використання сировини й суттєво інтенсифікувати весь цикл виробництва.

## 2.3 Ресурсозберігаючі технології одержання кальцієвої селітри

Кальцієва селітра (КС) – універсальне фізіологічно лужне добриво, що може застосовуватися на всіх типах ґрунтів, але перед усім є ефективним засобом для підвищення врожайності сільськогосподарських культур на кислих ґрунтах. Академік Д.М. Прянішников охарактеризував кальцієву селітру як добриво, придатне для всіх ґрунтів і насамперед для ґрунтів нечорноземної смуги з недостатнім вмістом кальцію. При застосуванні сульфату або нітрату амонію, що дотепер широко використовуються як азотні добрива, доцільно чергувати їх із фізіологічно лужним добривом – кальцієвою селітрою. Навіть при рясному й частому внесенні в ґрунт нітрату кальцію не спостерігається погіршення структури ґрунту. Фізичні властивості підзолистих ґрунтів при цьому навіть можуть поліпшуватися; це вигідно відрізняє кальцієву селітру від натрієвої й аміачної.

Останнім часом проводяться дослідження щодо отримання кальцій нітрату із збідненої вітчизняної сировини нітратнокислотою витяжкою.

В усіх випадках виробництво кальцій нітрату, як побічного продукту нітратнокислотного розкладення фосфорної сировини вимагає великої кількості

циркулюючих розчинів, зокрема маточного, розчину промивки та низьких температур кристалізації — до мінус 20 °С, що в свою чергу призводить до великих енергозатрат.

Гранульовану кальцієву селітру можна одержати змішуванням розчину кальцієвої селітри з карбамідом і наступною грануляцією в сушарці–грануляторі при температурі 95—115 °С. Одержане таким чином азотне добриво має склад  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Гранульована кальцієва селітра з добавкою карбаміду має деякі переваги у порівнянні з кристалічною кальцієвою селітрою, зокрема підвищений вміст азоту — 18,2—33,5 % (з урахуванням амідного азоту).

Принципова технологічна схема такого виробництва представлена на рис. 2.4.

Частина розчину, як циркулюючий розчин із збірної ємності 12 по закільцьованому трубопроводі, за допомогою насосів надходить у проміжну ємність 17 для накопичення певного запасу перед подачею цього розчину в апарат 1. Сюди ж при перемішуванні подають конденсат сокової пари із стадії випарювання та повертають виробничі стоки, що утворилися на різних стадіях виробництва з розрахунку отримання 35 %-го розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

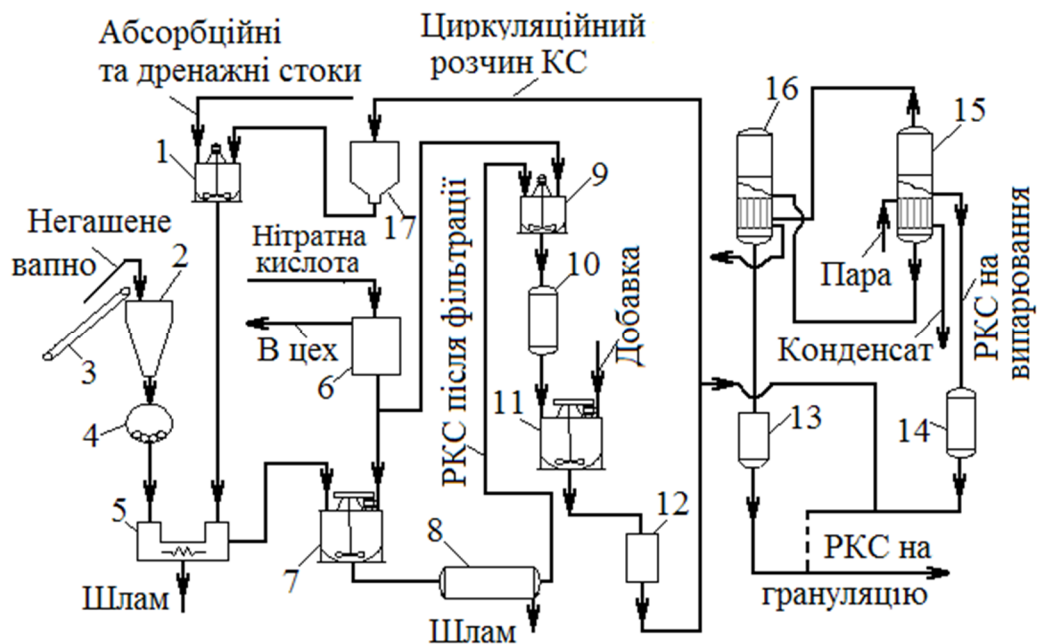


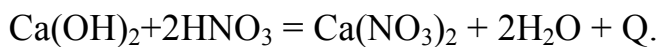
Рис. 2.4. Принципова технологічна схема виробництва модифікованої кальцієвої селітри: 1 — ємність для змішування; 2 м бункер; 3 — стрічковий дозатор; 4 — шаровий млин; 5 — пристрій гашення вапна; 6 — ємність  $\text{HNO}_3$ ; 7 — нейтралізатор; 8 — фільтрпрес; 9 — реактор закислення; 10 — накопичувальна ємність; 11 — реактор введення добавки; 12, 13, 14, 17 — накопичувальні ємності; 15, 16 — випарні апарати

Негашене вапно стрічковим транспортером 3 завантажується в живильний бункер 2, звідки у потрібній кількості надходить у кульовий млин 4. Після чого одночасно у вапногасник 5 подається циркулюючий 35 % розчин КС з апарату 1,

та подрібнене негашене вапно надходить у заданій кількості з кульового млина 4, де відбувається гасіння вапна з утворенням суспензії вапна концентрацією 35%. Внаслідок гасіння вапна відбувається зростання температури розчину до 75—98 °С в залежності від кількості доданого вапна, також у вапногаснику відбувається часткове видалення нерозчинних домішок (пісок, недопал).

Нітратна кислота масовою часткою не менш 54,6—56 % зі складу кислот цеху подається в напірну ємність 6. Для виключення можливості переливу кислоти й підтримки постійного рівня напірна ємність обладнана лінією переливу на склад, з напірної ємності нітратна кислота самопливом надходить у нейтралізатор 7, куди також подається транспортний розчин.

У нейтралізаторі взаємодія нітратної кислоти з суспендованим вапном в транспортному розчині здійснюється по наступній екзотермічній реакції:



При чому температура реакційної суміші зростає до 102—108 °С. Для підтримки температури розчину в нейтралізаторі 7 на рівні 85°С, на останньому є сорочка водяного охолодження, куди подається оборотна вода з водооборотного циклу (на схемі не показано) з температурою в літню пору не більше 28 °С, у зимовий час не менш 5 °С і тиском 0,25—0,5 МПа. З нейтралізатора 7 розчин кальцієвої селітри надходить на фільтрування.

На фільтрпресі 8 розчин фільтрується від нерозчинних і механічних домішок.

Шлам після фільтрпресу за допомогою шнекового механізму вивантажується на стрічку транспортера й транспортером подається в бункер. З бункера шлам автомашиною вивозиться на звалище сухих відходів.

Після фільтрації розчин кальцієвої селітри подається в апарат 9, де відбувається введення нітратної кислоти, що забезпечує донейтралізацію СаО та MgO, які містяться в розчині. Внаслідок донейтралізації зменшується кількість нерозчинних домішок в продукті. Далі підкислений розчин накопичується в збірнику 10 та направляється в реактор 11, де вільна кислота нейтралізується введенням добавки до рН 6,5—7,0. Нейтралізований розчин збирається в збірнику 12, після чого частина його йде на приготування транспортного розчину, а інша частина відвантажується як готовий продукт. За необхідності розчин упарюють до потрібної концентрації на випарній установці з попереднім накопиченням в збірнику 14. У випарних апаратах I-го ступеня 15 упарювання ведеться при атмосферному тиску насиченою парою з тиском 0,9 МПа.

У випарних апаратах I-го ступеня розчин кальцієвої селітри концентрується до масової частки  $\text{Ca(NO}_3)_2$  не менш 55 % при температурі розчину 105—115 °С.

З випарних апаратів I-го ступеня упарений розчин надходить у випарні апарати II-го ступеня 16.

Випарні апарати II-го ступеня 16 обігриваються соковою парою з температурою 120 °С, тиском не більше 0,2 МПа. Масова частка розчину після випарних апаратів II-го ступеня стає не менш 65—67 %.

Основні енергетичні витрати виробництва кальцієвої селітри пов'язані з упарюванням розчинів після обробки кальційвмісної сировини нітратною кислотою. Тому гасіння вапна здійснюють не водою, а розчинами кальційнітрату, що спільно із застосуванням нітратної кислоти підвищеної концентрації дозволяє зменшити витрату тепла на упарювання або повністю відмовитися від нього. Отримання твердого продукту доцільно здійснювати в барабанних грануляторах-сушарках, де утворюються гранули підвищеної міцності, близькі до сферичної форми. Певну гнучкість виробництва кальцієвої селітри дає її випуск як кінцевого продукту розчину (60–65 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) і гранульованої. Продукти відрізняються можливістю зміни вмісту зв'язаного азоту і калію в значних межах, практичною відсутністю нерозчинних домішок, завдяки чому не створюються проблеми під час регульованого капілярного внесення, а гранульована кальцієва селітра містить не більше 1,5 % води, що істотно спрощує умови зберігання, покращує розсипчастість і запобігає злежуванню. Технологія та обладнання установок отримання кальцієвої селітри порівняно прості, основні стадії можуть створюватися за модульним принципом (див. рис.), що дає змогу оперативно змінювати їх продуктивність як в цілому, так і за окремими продуктами. Основні стадії здійснюються за атмосферного тиску або за невеликого розрідження, що зменшує негативний вплив на довкілля. На стадії нейтралізації відбувається взаємодія нітратної кислоти з суспендованим вапном. На фільтр-пресі розчин відділяється від нерозчинних домішок, після чого упарюється (за необхідності). Частина циркулюючого розчину після упарювання і донейтралізації кільцевим трубопроводом повертається для приготування кальційвмісної суспензії.

Технологія одержання азотного добрива з кальційвмісного відходу виробництва кальцієвої селітри на рис. 2.5.

Шлам (вологість 40-50 %) зі стадії фільтрування розчинів виробництва кальцієвої селітри поступає на склад 1, де відбувається його проміжне накопичення і зберігання. Попереднє подрібнення і формування шламу проводять в екструдері 2, в приймальний бункер якого подають шлам.

Екструдат далі поступає в стрічкову сушарку 3, в якій підсушується до вологості 20 %.

Далі шлам поступає у барабанну сушарку 4, де відбувається остаточне висушування шламу. Висушений до вологості 1-2 % шлам із сушарки 4 спрямовується в дробарку 5. Подрібнений шлам далі спрямовується в грохот 6, де від нього відділяється фракція крупністю 1-4 мм.

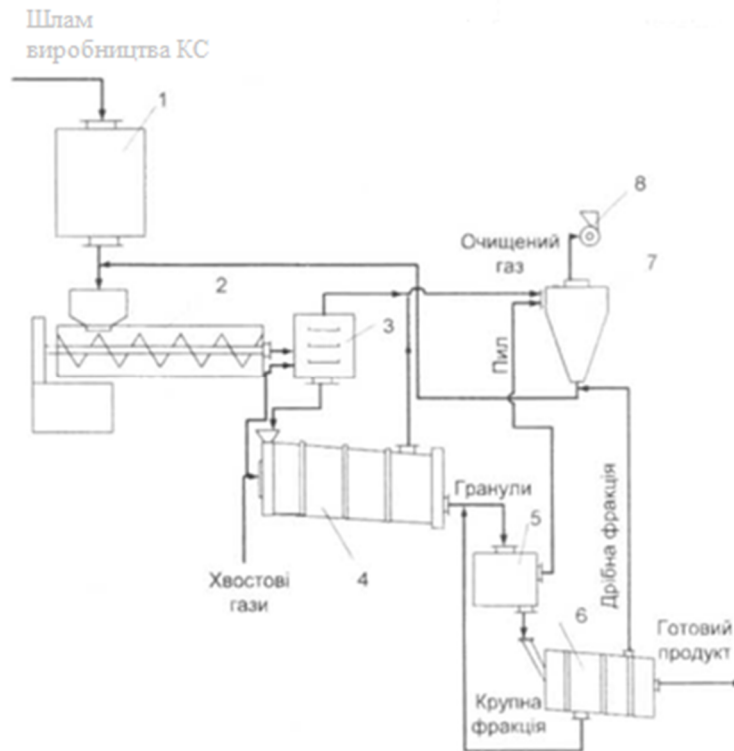


Рис. 2.5. Принципова схема одержання добрива з кальцієвмісного відходу: 1 - склад шламу; 2 — екструдер; 3 — стрічкова сушарка; 4 — барабанна сушарка; 5 — дробарка; 6 — грохот; 7 — циклон; 8 — димосос

Дрібніший шлам повертається назад на склад 1, а крупніший в дробарку 5. Пил, що утворюється в сушарках 3 і 4, дробарці 5, грохоті 6, уловлюється в циклоні 6 і повертається на переробку в екструдер 2. Сушильним агентом передбачається використовувати відпрацьовані хвостові гази агрегату концентрованої нітратної кислоти після турбіни рекуперації, температура яких 300 - 360 °С.

### 3. БІОГАЗ. ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ТА ВИРОБНИЦТВА

#### 3.1 Біогаз. Перспективи виробництва в Україні та світі

Біогаз — різновид біопалива — газ, який утворюється при мікробіологічному розкладанні метановим угрупованням біомаси чи біовідходів (розкладання біомаси відбувається під впливом трьох видів бактерій), твердих і рідких органічних відходів.

Склад біогазу: 55-75% метану, 25-45% CO<sub>2</sub>, незначні домішки водню (H<sub>2</sub>) і сірководню (H<sub>2</sub>S), азоту, ароматичних вуглеводнів, галогено-ароматичних вуглеводнів. Відпрацьована маса може бути використана як органічне добриво (при зв'язуванні сірки у відпрацьованій масі покращується якість добрив та

зменшується корозійна здатність продуктів горіння газу через зменшення в їх складі кількості  $\text{SO}_2$ ).

Сьогодні в 65 країнах-розробниках біогазових технологій діють 1215 установок з виробництва біогазу, в тому числі в країнах Європи — 546 потужних. У США за рік одержують 500 млн.  $\text{m}^3$  біогазу, у Великій Британії — 200 млн.  $\text{m}^3$ , у Франції — 40 млн.  $\text{m}^3$ /рік. У США працюють більше 10 великих біогазових заводів, один з яких при трьох тваринницьких фермах на 110 тис. голів подає біогаз у газорозподільчу мережу Чикаго. У Данії експлуатується 18 біогазових заводів, які переробляють 1,2 млн. біомаси, одержуючи 45 млн.  $\text{m}^3$  біогазу (0,3% від потреб України в імпортному природному газі). Особливої уваги біогазовим установкам надають у Німеччині. У 1992 р. в цій країні було 139 малих і великих установок, а вже в 2001 р. — 1,5 тис.; сьогодні їх налічується 5 тис. Німеччина є лідером і зі створення надпотужних установок. Деякі із зазначених установок показано на рис. 3.1–3.4.



Рис. 3.1 – Типовий західноєвропейський завод з виробництва біогазу середньої потужності



Рис. 3.2 – Біогазовий завод у Любеку (Німеччина)



Рис.3.3 – Біогазова когенеративна установка фірми Hamilton Renewable Power (США)



Рис.3.4 – Біогазова станція у США

### **3.2 Напрямки розвитку виробництва біогазу в Україні**

Негативні тенденції у видобутку та використанні мінеральних джерел енергії призводять до поступового їх вичерпання. За таких умов потрібно знаходити альтернативні джерела енергії, зокрема з поновлювальних видів сировини, в якості якої можуть бути сільськогосподарські культури, продукція їх переробки та відходи агропромислового комплексу. Особливого загострення ця



проблема набула останніми роками, коли нафта та газ почали дорожчати, попит на них зростати, а залежним від них країнам все важче знаходити нові ринки закупівлі мінеральних видів палива. Однією з таких країн є й Україна, яка закуповує значну частину енергоресурсів за кордоном. Тому актуальним є розвиток виробництва власних джерел енергії, зокрема біогазу, оскільки Україна має значний потенціал сільськогосподарської сировини для його виробництва.

Біогаз має низку переваг перед природним газом, а саме:

1. Біогаз виробляється із біологічної сировини, отже, його виробництво і спалювання є частиною природного циклу вуглецю, що не приводить до накопичення природного газу в атмосфері і тепличного ефекту. Природний газ добувається з глибини землі, він не є частиною атмосфери, отже, при його спалюванні відбувається накопичення вуглекислого газу.

2. Біогаз — відновлюване джерело енергії, тобто він ніколи не вичерпається. Природного газу і нафти при теперішніх темпах їх використання за прогнозами нам вистачить не більше, ніж на 50 років.

3. Біогаз виробляється близько до споживача, сировина для його виробництва теж знаходиться недалеко від заводів. Немає необхідності транспортувати газ на великі відстані.

Незважаючи на те, що в Україні накопичуються у великій кількості сільськогосподарські та комунальні відходи, біогазові технології не знаходять широкого застосування в порівнянні з багатьма іншими країнами. В основному це установки для утилізації комунальних та тваринницьких відходів, в нашій країні їх налічується лише 22 (рисунк 3.5).



Рис. 3.5 - Інтерактивна карта функціонування біогазових установок в Україні

Сировиною для отримання біогазу може служити широкий спектр органічних відходів – тверді і рідкі відходи агропромислового комплексу, стічні води, тверді побутові відходи, відходи лісопромислового комплексу та ін.

Таблиця 3.1 - Потенційний ринок біогазових установок в Україні на 2020 р.

Тип обладнання	Великі біогазові установки	Міні-електро-станції на звалищному газі	Всього
Приблизна ємність українського ринку установок	2900	90	2990
Встановлена потужність:			
МВт теплової енергії	711	20	731
МВт електричної енергії	325	80	405
Скорочення викидів вуглекислого газу, млн. т/рік	22,36	3,26	25,62
Час експлуатації, год/рік	8360	8360	16720
Заміщення природного газу, млрд.куб. м/рік	1,15	0,21	1,36
Всього інвестицій	1465	404	1869

Таким чином, виробництво біогазу є перспективною галуззю виробництва біопалива поряд з виробництвом біодизеля та біоетанолу. При чому його виробництво може бути найдешевшим через низьку собівартість сировини для виробництва біогазу і наявність можливостей побудови біогазових установок у кожному районі, якщо виникне така необхідність.

### **3.3 Проблеми впровадження біогазових технологій в Україні**

Незважаючи на те, що в Україні накопичуються у великій кількості сільськогосподарські та комунальні відходи, біогазові технології на території України не знаходять широкого застосування в порівнянні з багатьма іншими країнами. В основному це кілька закуплених закордоном великотоннажних, не самих сучасних, установок для утилізації комунальних та тваринницьких відходів, які ефективно в наших кліматичних умовах не працюють. *Основні*

*причини проблем, що виникли:* особливості клімату (різкоконтинентальний клімат, з холодними ночами і морозами взимку до  $-29^{\circ}\text{C}$ ), відсутня продумана науково-технічна політика впровадження біогазових технологій, відсутні кваліфіковані спеціалісти в цій галузі. Оскільки будівництво біогазових станцій в Україні має суттєве значення, так як і для інших країн, що економічно розвиваються, є гостра потреба у подальших дослідженнях конверсії відходів та біомаси у біогаз з урахуванням національних вимог споживачів на внутрішньому ринку.

### **3.4 Сутність процесу утворення біогазу. Анаеробне зброджування**

Продукт анаеробного бродіння – біогаз – є багатоконпонентним газом, склад якого варіюється залежно від вихідної сировини, умов та часу бродіння. Основними компонентами біогазу є метан (50...70%), вуглекислий газ (25...45%). Також до складу входять сірководень та водень, загальна частка яких не перевищує 3%. Біогаз — це суміш метану й вуглекислого газу, що утворюється в спеціальних реакторах — метантенках, улаштованих і керованих таким чином, щоб забезпечити максимальне виділення метану. Енергія, одержувана при спалюванні біогазу може досягати від 60 до 90% тієї, котрою володіє вихідний матеріал. Однак біогаз одержують із рідкої маси, що містить 95% води, так що на практиці вихід досить важко визначити. Рівень баластових домішок в біогазі сягає рівня 50%, які не тільки перешкоджають використанню газу, але і шкодять обладнанню, трубопроводам та газгольдерам. Основні фізико-хімічні властивості біогазу наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні властивості біогазу

Характеристика	Кількісний показник
Об'ємна теплота згоряння, МДж/м <sup>3</sup>	21,5
Границя спалахування у повітрі, %	6...12
Температура займання, °С	650...750
Критичний тиск біогазу, МПа	7,5
Критична температура, °С	-2,5
Нормальна густина, кг/м <sup>3</sup>	1,2

У результаті бродіння утворюється з органічної маси шлам, який є надзвичайно цінним добривом, що містить у собі велику кількість аміаку,

з'єднань калію та фосфору. Шлам не має характерного запаху, що властивий вихідній масі до бродіння. В результаті термічної обробки гинуть хвороботворні бактерії та личинки шкідників. Оптимальним терміном бродіння для знешкодження переважної більшості бактерій є тридцять днів. Менший час бродіння може призвести до неповної стерилізації субстрату. Після оброблення в біогазовій установці шламу дозволяється зразу вивозити на поля як добрива, ніякої бактеріологічної небезпеки він не несе. Одночасно з бактеріями знешкоджується насіння рослин, що може знаходитися в субстраті. Біошлам доцільно розділяти на компоненти: рідка – тверда фази. Рідкою фазою можна виконувати полив, а тверду гранулювати, висушувати і вносити як добрива восени.

Біогазова установка, як правило, являє собою герметично закриту ємність, у якій при певній температурі відбувається зброджування органічної маси відходів, стічних вод з утворенням біогазу. Принцип роботи всіх біогазових установок однаковий: після збору й підготовки сировини, що полягає в доведенні його до потрібної вологості в спеціальній ємності, воно подається в реактор, де створюються умови для оптимізації процесу переробки сировини. Сам процес одержання біогазу й біодобрив із сировини називають ферментацією, або зброджуванням. Зброджування сировини відбувається за рахунок життєдіяльності особливих бактерій. Під час зброджування на поверхні сировини з'являється корка, яку потрібно руйнувати, перемішуючи сировину. Перемішування здійснюється вручну або за допомогою спеціальних пристроїв в середині реактора й сприяє вивільненню біогазу, що утворився, із сировини.

Отриманий біогаз після очищення збирається й зберігається до часу використання в газгольдері. Від газгольдера до місця використання в побутових або інших приладах біогаз проводять по газових трубах. Перероблена в реакторі біогазової установки сировина, що перетворилася в біодобрива, вивантажується через вивантажувальний отвір і вноситься в ґрунт або використовується як кормова добавка для тварин. Існує багато різних конструкцій біогазових установок. Їх розрізняють за методом завантаження сировини, зовнішньому вигляду, за складовими частинами конструкції й матеріалам, з яких вони споруджуються. За методом завантаження сировини виділяють установки порційного й безперервного завантаження, які відрізняються часом зброджування й регулярністю завантаження сировини. Найбільш ефективними, з погляду вироблення біогазу й одержання біодобрив, є установки безперервного завантаження. По зовнішньому вигляду установки різняться залежно від способу акумулювання й зберігання біогазу. Газ може збиратися у верхній твердій частині реактора, під гнучким куполом, або в спеціальному газгольдері, що плаває або стоїть окремо від реактора. Біогаз утворюється за допомогою бактерій у процесі розкладання органічного матеріалу при анаеробних (без доступу повітря) умовах і являє собою суміш метану й інших газів.

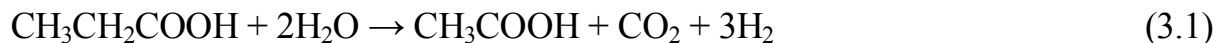
Анаеробне зброджування — це мікробіологічний процес, під час якого органічні речовини без доступу повітря перетворюються в газоподібний метан

(CH<sub>4</sub>) та діоксид вуглецю (CO<sub>2</sub>). Процес базується на руйнуванні макромолекул біомаси бактеріями природного походження і складається з наступних фаз .

1. Гідролізна фаза, під час якої стійкі субстанції (протеїни, жири і вуглеводи) розкладаються до простих речовин (аміно- та жирних кислот, глюкози).

2. Кислотоутворююча фаза, в результаті якої складові, які отримані на першій стадії розкладаються кислотоутворюючими бактеріями на інші органічні речовини (оцтова, пропіонова, масляна кислоти, спирти і альдегіди) та неорганічні речовини H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

3. Ацетогенная фаза, коли під впливом ацетогенних бактерій з утворених кислот виробляється оцтова кислота.



4. Метаногенез, при якому оцтова кислота розкладається до метану, вуглекислого газу і води.



В кінцевому рахунку біогаз, отриманий внаслідок ферментації відходів тваринництва містить такі компоненти: CH<sub>4</sub> — 53—75 %, CO<sub>2</sub> — 20—44 %, H<sub>2</sub>S — 1—5 %, H<sub>2</sub> — 0,5—2 %, в кількості менше 1 % сумарно NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> і O<sub>2</sub>.

Варто підкреслити, що органо-мінеральні добрива, які отримують після реактора анаеробного зброджування легше засвоюються рослинами, ніж штучні такі як карбамід, амонійна селітра, нітрофосфоска, адже після зброджування поживні компоненти переходять у доступну для рослин форму, добре розчиняються і це дуже важливий момент в розробці нових технологій.

### **3.5 Фактори, які впливають на процес анаеробного зброджування**

Біогазова установка, як правило є герметично закритою ємкістю, в якій при певній температурі відбувається зброджування органічної маси відходів, стічних вод і тому подібне з утворенням біогазів. Принцип роботи всіх біогазових однаковий: після збору і підготовки сировини, що полягає в доведенні його до потрібної вологості в спеціальній ємкості, воно подається в реактор, де створюються умови для оптимізації процесу переробки сировини. Сам процес отримання біогазу і біодобрива з сировини називають ферментацією, або зброджуванням.

Зброджування сировини проводиться за рахунок життєдіяльності особливих бактерій. Під час зброджування на поверхні сировини утворюється кірка, яку потрібно руйнувати, перемішуючи сировину. Перемішування здійснюється вручну або за допомогою спеціальних пристроїв усередині реактора і сприяє вивільненню біогазу з сировини. Отриманий біогаз після очищення збирається і

зберігається до часу використання в газгольдері. Від газгольдера до місця використання в побутових або інших приладах біогаз проводять по газових трубах. Перероблена в реакторі біогазової установки сировина, яка перетворилася на біодобрива, вивантажуються через вивантажний отвір і вноситься у ґрунт або використовується як кормова добавка для тварин. Отримання біогазу і біодобрив з органічних відходів засноване на властивості відходів виділяти біогаз при розкладанні в анаеробних, тобто безкисневих умовах.

Варто виділити такі фактори, що впливають на процес анаеробного зброджування .

#### 1. Підтримка анаеробних умов в реакторі.

Життєдіяльність метаноутворюючих бактерій можлива тільки за відсутності кисню в реакторі біогазової установки, тому потрібно стежити за герметичністю реактора і відсутністю доступу в реактор кисню.

2. Підтримка оптимальної температури. Це один з найважливіших показників процесу зброджування. У природних умовах утворення біогазу відбувається при температурах від 0° С до 97°С, але з урахуванням оптимізації процесу переробки органічних відходів для отримання біогазу і біодобрив виділяють три температурні режими: - психофільний при температурах до 20° – 25°С - мезофільний при температурах від 25° до 40°С - термофільний при температурах понад 40°С. Мінімальна середня температура Ступінь бактеріологічного виробництва метану збільшується із збільшенням температури. Але оскільки кількість вільного аміаку теж збільшується із зростанням температури, процес зброджування може сповільнитися. В середньому біогазові установки без підігріву реактора демонструють задовільну продуктивність тільки при середньорічній температурі близько 20°С або вище або коли середня денна температура досягає щонайменше 18°С. При середніх температурах в 20°-28°С виробництво газу непропорційно збільшується. Якщо ж температура біомаси менше 15°С, вихід газу буде такий низький, що біогазова установка без теплоізоляції і підігріву перестане бути економічно вигідною. Оптимальна температура Відомості щодо оптимального температурного режиму різні для різних видів сировини, але на підставі емпіричних даних установок, які працюють на змішаному гної ВРХ, свиней і птахів, оптимальною температурою для мезофільного температурного режиму є 34...37°С, а для термофільного 52...54°С. Психофільний температурний режим дотримується в установках без підігріву, в яких відсутній контроль над температурою. Найбільш інтенсивне виділення біогазу в психофільному режимі відбувається при 23°С.

3. Живильні речовини. Для зростання і життєдіяльності метанових бактерій необхідна наявність в сировині органічних і мінеральних живильних речовин. На додаток до вуглецю і водню створення біодобрив вимагає достатньої кількості азоту, сірки, фосфору, калію і магнію і деякої кількості мікроелементів – заліза, марганцю, молібдену, цинку, кобальту, селену і інших. Звичайна органічна сировина – гній тварин – містить достатню кількість вищезазначених елементів.

4. Час зброджування. Оптимальний час зброджування залежить від дози завантаження реактора і температури процесу зброджування. Якщо час зброджування вибраний дуже коротким, то при вивантаженні зброженої біомаси бактерії з реактора вимиваються швидше, ніж можуть розмножуватися, і процес ферментації практично зупиняється. Дуже тривала витримка сировини в реакторі не відповідає завданням отримання найбільшої кількості біогазу і біодобрих за певний проміжок часу. Час обороту реактора. При визначенні оптимальної тривалості зброджування користуються терміном «час обороту реактора». Час обороту реактора – це той час, протягом якого свіжа сировина, завантажена в реактор, переробляється, і її вивантажують з реактора. Для систем з безперервним завантаженням середній час зброджування визначаються відношенням об'єму реактора до щоденного об'єму завантажуваної сировини. На практиці час обороту реактора вибирають залежно від температури зброджування і складу сировини в наступних інтервалах: - психофільний температурний режим: від 30 до 40 і більше діб; - мезофільний: від 10 до 20 діб; - термофільний: від 5 до 10 діб.

5. Добова доза завантаження сировини. Добова доза завантаження сировини визначається часом обороту реактора і збільшується із збільшенням температури в реакторі. Якщо час обороту реактора складає 10 діб, то добова доза завантаження складатиме 1/10 від загального об'єму завантажуваної сировини. Якщо час обороту складає 20 діб, то добова доза завантаження складатиме 1/20 від загального об'єму завантажуваної сировини. Для установок, які працюють в термофільному режимі, частка завантаження може складати до 1/5 від загального об'єму завантаження реактора.

6. Кислотно-лужний баланс. Метаноутворюючі бактерії краще всього пристосовані для існування в нейтральних або злегка лужних умовах. В процесі метанового бродіння другий етап виробництва біогазу є фазою активної дії кислотних бактерій. В цей час рівень рН знижується, тобто середовище стає кислішим. Проте при нормальному ході процесу життєдіяльність різних груп бактерій в реакторі проходить однаково ефективно і кислоти переробляються метановими бактеріями. Оптимальне значення рН коливається залежно від сировини від 6,5 до 8,5. Зміряти рівень кислотно-лужного балансу можна за допомогою лакмусового паперу. Значення кислотно-лужного балансу відповідатимуть кольору, який набуває папір при його зануренні в зброджувану сировину.

7. Співвідношення змісту вуглецю і азоту. Одним з найбільш важливих показників, які впливають на метанове бродіння, є співвідношення вуглецю і азоту в перероблюваній сировині. Якщо співвідношення C/N надмірно велике, то нестача азоту слугуватиме фактором, який обмежує процес метанового бродіння. Якщо ж це співвідношення дуже мало, то утворюється така велика кількість аміаку, що він стає токсичним для бактерій. Різні експерименти показали: вихід біогазу найбільший при рівні співвідношення вуглецю і азоту від 10 до 20, де оптимум коливається залежно від типу сировини. Для досягнення високої

продукції біогазу практикується змішування сировини для досягнення оптимального співвідношення C/N.

Підвищення ефективності роботи біогазових установок викликають інтерес вчених і потребує наукового вирішення.

### **3.6 Види сировини для одержання біогазу. Промислова сировина**

В якості сировини для виробництва біогазу можуть використовуватися як органічні агропромислові чи побутові відходи, так і рослинна сировина - силос кукурудзи, трав'яний силос, зерно і силос злакових культур. Найбільш придатними для виробництва біогазу видами відходів агропромислового комплексу (АПК) є: гній свиней та ВРХ, послід птиці; бадилля овочевих культур; некондиційний урожай злакових та овочевих культур, цукрових буряків, кукурудзи; жом і меляса; барда спиртова; мучка, дробина, дрібне зерно, зародок; дробина пивна, солодові паростки, білковий відстій; відходи крахмало-патокового виробництва; вичавки фруктові та овочеві; сироватка і маслянка.

Кількість субстратів/видів відходів, що використовуються для виробництва біогазу в межах однієї біогазової установки, може варіюватися від одного до десяти і більше. Залежно від типів і кількості видів застосовуваних субстратів існують різні варіанти технологічних схем біогазових станцій. У разі застосування декількох субстратів, що відрізняються властивостями, наприклад, рідких і твердих відходів, їх накопичення, попередня підготовка (подрібнення, біоактивізація, підігрів, гомогенізація або інша фізико-хімічна обробка) проводиться окремо, після чого вони або змішуються перед подачею в біореактори, або подаються роздільними потоками. Використання попередньої підготовки у ряді випадків дозволяє домогтися збільшення швидкості і ступеня розпаду сировини в біореакторах, а отже – загального виходу біогазу.

Перелік органічних відходів, придатних для виробництва біогазу: гній, пташиний послід, зернова і меласного післяспиртова барда, пивна дробина, буряковий жом, фекальні опади, відходи рибного і забійного цеху (кров, жир, кишки, канига), трава, побутові відходи, відходи молокозаводів – солонина і солодка молочна сироватка, відходи виробництва біодизеля – технічний гліцерин від виробництва біодизеля з ріпаку, відходи від виробництва соків - жом фруктовий, ягідний, овочевий, виноградна витримка, водорості, відходи виробництва крохмалю і патоки – мезга і сироп, відходи переробки картоплі, виробництва чіпсів – очищення, шкурки, гнилі бульби, кавова пульпа.

Крім відходів біогаз можна виробляти з спеціально вирощених енергетичних культур, наприклад, з силосної кукурудзи або сільфії, а також водоростей. Вихід газу може досягати до 300 м<sup>3</sup> з 1 тонни.

Вихід біогазу залежить від вмісту сухої речовини і виду використовуваної сировини. З тонни гною великої рогатої худоби виходить 50-65 м<sup>3</sup> біогазу з вмістом метану 60%, 150-500 м<sup>3</sup> біогазу з різних видів рослин з



вмістом метану до 70%. Максимальну кількість біогазу – це 1300 м<sup>3</sup> з вмістом метану до 87% - можна отримати з жиру.

Розрізняють теоретичний ( фізично можливий) і технічно реалізовується вихід газу. У 1950-70-х роках технічно можливий вихід газу становив усього 20-30% від теоретичного. Сьогодні застосування ензимів, бустерів для штучної деградації сировини (наприклад, ультразвукових або рідинних кавітаторів ) та інших пристосувань дозволяє збільшувати вихід біогазу на самій звичайній установці з 60% до 95%.

У біогазових розрахунках використовується поняття сухої речовини (СВ або англійське TS ) або сухого залишку (СО). Вода, що міститься в біомасі, не дає газу.

На практиці з 1 кг сухої речовини отримують від 300 до 500 літрів біогазу.

Щоб порахувати вихід біогазу з конкретного сировини, необхідно провести лабораторні випробування або подивитися довідкові дані і визначити вміст жирів, білків і вуглеводів. При визначенні останніх важливо дізнатися процентний вміст бистроразлагающеся (фруктоза, цукор, сахароза, крохмаль ) і трудноразлагаємих речовин (наприклад, целюлоза, геміцелюлоза, лігнін). Визначивши вміст речовин, можна обчислити вихід газу для кожної речовини окремо і потім скласти.

Раніше, коли не було науки про біогаз та біогаз асоціювався з гноєм, застосовували поняття «тваринної одиниці». Сьогодні, коли біогаз навчилися отримувати з довільного органічної сировини, це поняття відійшло і перестало використовуватися.

Звалищний газ – один з різновидів біогазу. Виходить на звалищах з муніципальних побутових відходів.

Біогаз являє собою газ , що отримується в процесі метанового бродіння біомаси. Розкладання біомаси відбувається під впливом 3-х видів бактерій . У ланцюжку харчування наступні бактерії харчуються продуктами життєдіяльності попередніх. Перший вид – бактерії гідролізи, другий вид – це кислотоутворюючі бактерії, третій – метаноутворюючих. У виробництві біогазу беруть участь не тільки бактерії класу метаногенів, а всі три види.

Біогаз складається з таких елементів: 55 – 75% метану, 25 – 45% CO<sub>2</sub>, незначні домішки H<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S. Після очищення біогазу від CO<sub>2</sub> виходить биометан . Біометан повний аналог природного газу, відрізняючись лише походженням.

В останні роки інтерес бізнесу , науки та громадськості до екологічних способам утилізації відходів зріс, так само як і інтерес до альтернативних джерел енергії , обумовлений зростанням цін на традиційні.

## **4. ЕНЕРГО- І РЕСУРСОЗБЕГІЧАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ТА БІОГАЗУ**

### **4.1 Нові технології одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод та органічної сировини**

Органо-мінеральні добрива (ОМД) — це гумінові сполуки, які складаються із зв'язаних хімічно чи адсорбційно органічних та мінеральних речовин. Зброджені органо-мінеральні добрива є екологічно-чистими.

У сучасних умовах за дефіциту добрив пошук альтернативних джерел забезпечення культурних рослин поживними речовинами є надзвичайно актуальним. У зв'язку із зазначеним доцільною є переробка на добриво різноманітних органогенних відходів, що утворюються в процесі суспільного виробництва, зокрема, осадів стічних вод (ОСВ). Крім того, в останні роки за рахунок різкого збільшення чисельності населення міст у всьому світі гостро стоїть проблема їх утилізації та зниження, таким чином, екологічного навантаження на навколишнє середовище.

Щорічно в Україні утворюється 25—30 млн. м<sup>3</sup> ОСВ з вологістю  $\approx 97\%$  або 0,7—1,0 млн. т сухої речовини. Переважна частина ОСВ зневоднюється в природних умовах на мулових майданчиках, що займають до 40 тис. гектарів цінних земель і, у більшості випадків, не мають гідроізоляції та є джерелом забруднення ґрунтових вод та повітря. Кінцевий склад осадів залежить від ступеня очищення стічних вод і може значно змінюватися на різних очисних спорудах залежно від якості комунально-побутових, промислових та інших стоків.

Осади стічних вод міських очисних споруд характеризуються значним вмістом органічної речовини, макро- і мікроелементів, біологічно активних речовин. За загальним вмістом поживних речовин (NPK) 1 т сухої речовини осадів стічних вод еквівалентна 100 кг такого штучного добрива як нітрофоска. При внесенні в ґрунт 1—4 т/га сухої речовини осадів стічних вод на 8—10 років забезпечується бездефіцитний баланс мікроелементів у ґрунті.

Основні види осадів, що виділяються зі стічних вод на міських очисних спорудах: сирий осад з первинних відстійників, активний мул з вторинних відстійників, жир і механічні домішки з первинних відстійників, ущільнений активний мул з мулоущільнювачів, підсушений осад з мулових майданчиків. Середня вологість осаду з первинних відстійників, складає приблизно 95 %. Вологість активного мулу, що вивантажується з вторинних відстійників, складає 99,2—99,7 %, після біофільтрів — 90,5 %. Ущільнений активний мул має середню вологість 97—98 %. Органічні речовини висушеного мулу представлені в основному білками (до 50 %), жиром (до 20 %) і вуглеводами (8 %). У сирому осаді білків у 2 рази менше, а вуглеводів у 3 рази більше, ніж в активному мулі. Сирий осад містить, % за сухою масою: вуглецю — 35,4—87,8 %; водню — 4,5—8,7 %; сірки — 0,2—0,7 %; азоту — 1,8—8 %; кисню — 7,6—31,4 %. Активний

мул містить, % за сухою масою: 44—75,8 % вуглецю; 5,6—8,2 % водню; 0,9—2,7 % сірки; 3,3—9,8 % азоту; 12,5—43,2 % кисню. Водовіддача осадів багато в чому залежить від розміру часток їхньої твердої фази. Чим дрібніше частки, тим гірша водовіддача осадів.

В осаді з первинних відстійників вміст часток розміром більше 7—10 мм складає 5—20 %, 1—7 мм — 9—33 %, менше 1 мм — 50—88 % від загальної маси сухої речовини. Зброджений у метантенках осад, у порівнянні зі свіжим, має більш дрібну й однорідну структуру та містить часток розміром менше 1 мм у середньому 85 %. В активному мулі кількість часток розміром менше 1 мм досягає 98 %; розміром 1—3 мм — 1,6 %, більше 3 мм — 0,4 % від маси сухої речовини.

При зберіганні осадів на мулових майданчиках тривалий час в них зменшується вміст гумусу до 10 % і нижче, а зольність підвищується до 90 %. Вміст металів в осадах стічних вод в середньому складає, г/кг сухої речовини: марганцю 18—7100, в середньому 380; кобальту 5; молібдену 28; ртуті — 733; свинцю — 1360; цинку — 2790; міді — 1210; нікелю — 3204; кадмію — 110; хрому — 2620. Таким чином, можна зробити висновок про те, що ОСВ є цінною органо-мінеральною сировиною і їх доцільно переробляти після видалення зі стічних вод на біомінеральні добрива.

На кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету розроблено дві технології одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод. Перша з них показана на рис. 4.1.

Особливістю розробленої технології є застосування безперервно діючого пристрою для збору плаваючих речовин у первинному відстійнику; встановлення фільтру і пристрою для вакуумної обробки надлишкового активного мулу перед його ущільненням, що забезпечує зменшення об'єму осадів, які подаються на мулові майданчики майже вдвічі, підвищує швидкість процесів відстоювання та фільтрування, а також викликає гальмування анаеробних процесів розкладання органічної складової осадів стічних вод на мулових майданчиках; впровадження вакуумних дренажів, які значно прискорюють видалення вологи і скорочують в декілька разів час перебування осадів на мулових майданчиках; використання комбінованої технології анаеробного окиснення осадів і отримання електричної і теплової енергії за рахунок спалювання біогазу; впровадження дільниці з переробки осадів стічних вод на органо-мінеральні добрива, яка включає зневоднення їх на сучасному обладнанні шляхом центрифугування або фільтрування, знезаражування, сушіння та кондиціонування і пакування добрива як готового продукту.

Для додання більшої гнучкості технологічної схеми запропоновано впровадження дільниці отримання добрив з осадів стічних вод шляхом компостування сумісно з добавками органічних відходів (тирси, соломи, лігніну, листів, побутових відходів, а також фосфогіпсу).

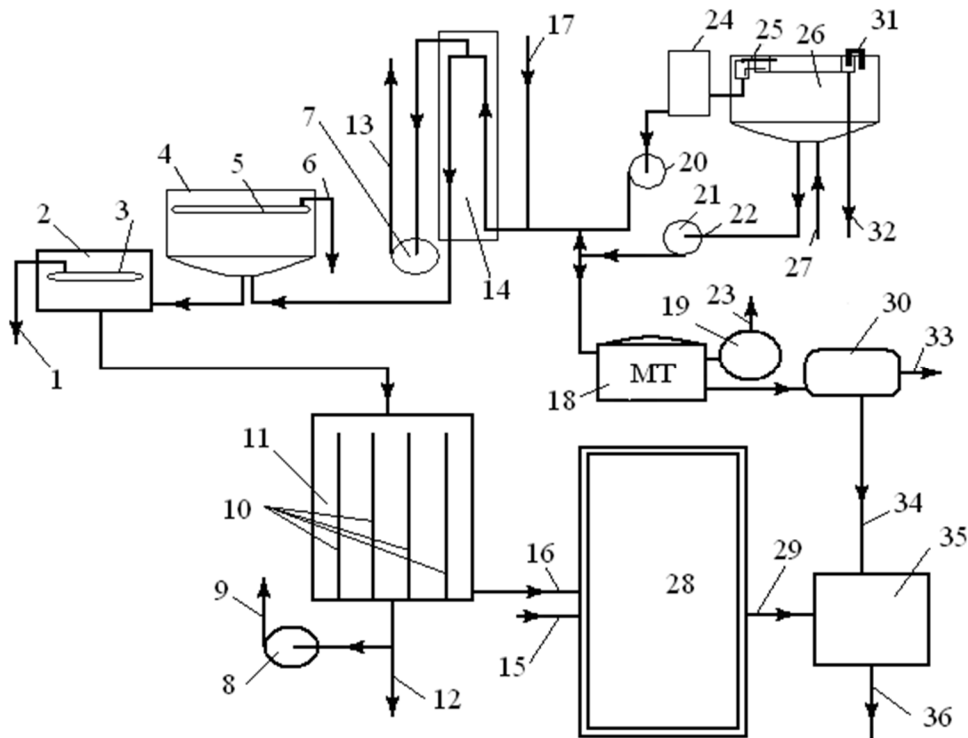


Рис. 4.1. - Технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив з осадів міських стічних вод: 1, 6, 12, 33 — фільтрат, який повертається на повторну біологічну очистку; 2 — резервуар ущільненого мулу і сирого осаду; 3, 5 фільтри; 4 — радіальний мулоущільнювач; 7, 8 — вакуумні насоси; 9, 13, 23 — газові викиди в атмосферу; 10 — вакуумні дренажі; 11 — муловий майданчик; 14 — вузол вакуумування активного мулу і сирого осаду і плаваючих речовин; 15 — добавки тирси, соломи, лігніну, фосфогіпсу; 16 — зневоднений осад міських стічних вод; 17 — активний мул; 18 — метантенк; 19 — двигун, що працює на біогазі, з генератором електричного струму; 20, 21 — насоси; 22 — сирий осад; 24 — проміжна ємність для плаваючих речовин; 25 — пристрій для усереднення стічних вод в первинному відстійнику; 26 — первинний відстійник; 27 — вихідні міські стічні води; 28 — майданчик для компостування осадів; 29 — готовий компост; 30 — центрифуга; 31 — пристрій для усереднення стічних вод; 32 — стічні води в аеротенк; 34 — зневоднений осад; 35 — вузол кондиціонування і пакування добрива; 36 — готове органо-мінеральне добриво до користувача

Маса, яка потрапляє на компостування, розігрівається до температури 55—65 °C на протязі двох тижнів, в результаті чого відбувається її знезараження. Тобто в осаді руйнуються яйця гельмінтів, найпростіших, патогенна мікрофлора, насіння бур'янів, зникає неприємний запах. Готовий компост містить доволі багато гумусу, азоту, фосфору, калію, мікроелементів в формах, які легко засвоюються рослинами, він стає санітарно безпечним.

Також на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету розроблено технологію одержання органо-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів, яка представлена на рис. 4.2. Перевагою даної технології є те, що для її реалізації можна застосувати типові обладнання — ємності, мішалки, відстійники, насоси, дегідратори, пакувальні машини та інше.

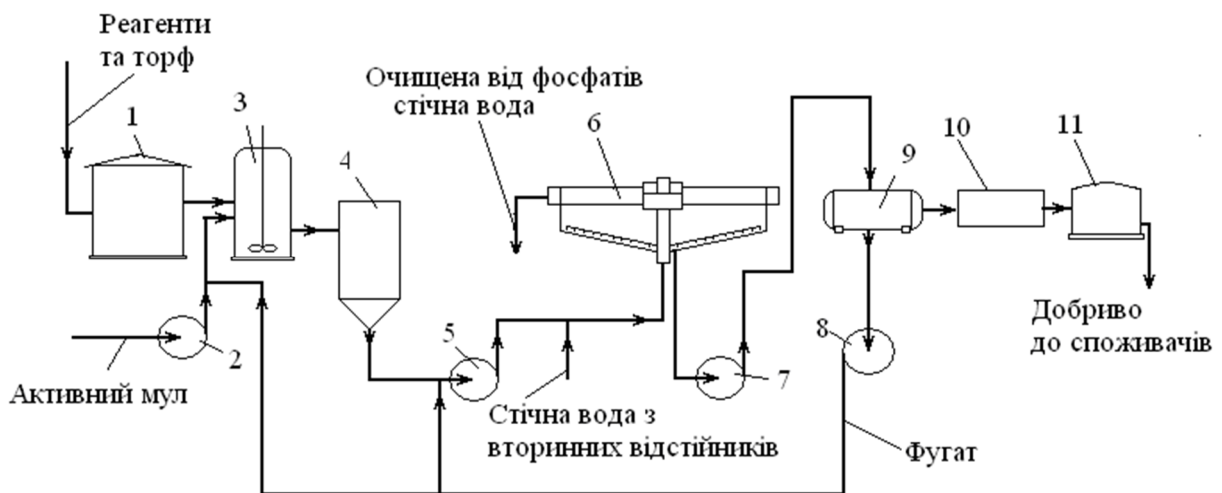


Рис. 4.2.- Принципова технологічна схема одержання органо-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів: 1 — приміщення для прийому і зберігання реагентів (торфу, сульфату феруму та гіпохлориту кальцію); 3 — ємність для приготування розчинів реагентів та торфу 2, 5, 7, 8 — насоси; 4 — резервуар для вивантаження сторонніх речовин; 6 — радіальний реактор-відстійник; 9 — шнековий дегідратор; 10 — сушарка; 11 — приміщення для пакування, зберігання і відвантаження готового органо-мінерального добрива

Феруму (II) сульфат, природний торф та кальцій гіпохлорит зберігаються на складі 1. Необхідні дози вказаних речовин подають до ємності для приготування розчинів реагентів та торфу 3. Насосом 2 у ємність 3 також надходить свіжий активний мул після біологічної очистки стічної води в аеротенку. У ємності 3 відбувається перемішування вихідних компонентів. Далі суміш, проходячи через резервуар 4, у якому видаляються сторонні речовини, насосом 5 подають до радіального реактора-відстійника 6, де проходить глибока очистка стічної води від фосфатів.

Час перебування реагентів у реакторі 6 становить 3 години. Потім насосом 7 вологе органо-мінеральне добриво подають до шнекового дегідратору 9, а фугат направляють у ємність 3. Органо-мінеральне добриво, що пройшло шнековий дегідратор, відправляють до сушарки 10, а потім до складу 11, де його пакують та відправляють споживачам.

## 4.2 Технології одержання органо-мінеральних добрив з відходів

Відомі технології збродження рідкого гною чи комунальної стічної води в анаеробних умовах. Для цього використовуються різне устаткування: одно- та двоступеневе. При одноступеневій технології рідкий гній або інша рідка органічна речовина проходить механічну та температурну підготовку, а потім збродження в метантенку — апараті, який представляє собою термостат, що працює в анаеробних умовах. Створена велика кількість метантенків, які різняться робочим об'ємом (від 1—3 м<sup>3</sup> до 500 м<sup>3</sup> і більше), напрямом просування сировини (вертикальні або горизонтальні), кількістю камер в порожнині апарату (одно- чи багато секційні), схемами термостатування, та матеріалами, з якого вони виготовлені (металеві, залізобетонні, пластмасові та ін.).

Перспективною є комплексна технологія, яка відповідає вимогам ефективного освоєння природних ресурсів і енергії, задоволення потреб людини та захисту навколишнього середовища. Вона охоплює повний цикл утилізації всіх відходів сільськогосподарського виробництва (рис. 4.3).

Згідно зі схемою вихідна органічна сировина накопичується у приймальному бункері 1, звідки насосом 2 подається на двостадійне подрібнення в апараті 3 та млині 4. Для одержання гранульованих органо-мінеральних добрив до органічної маси додають мінеральні компоненти, які накопичуються в бункерах 5 і дозаторами 6 в необхідній кількості подаються у збірник 7 для приготування органо-мінеральної пульпи.

Гранулювання відбувається в сушарці киплячого шару 8. Одержані гранули постійно сепаруються в апараті 9. Дрібні гранули знову повертаються на гранулювання в апарат 8, а товарна фракція гранульованих добрив направляється на склад для зберігання та затарювання.

Відпрацьоване повітря після сушарки 8 проходить очищення від пилу у циклоні 10, і вентилятором 11 через теплообмінник 12 потрапляє на термічне очищення у піч 13, в якій при високій температурі відбувається розкладання шкідливих речовин та речовин з неприємним запахом, що містяться в цих газах: оксид вуглецю, метан, аміак, сірководень, сірчаний ангідрид, меркаптани та ін. Деструкція наведених речовин відбувається при температурі більш як 600 °С. Для гарантованого розкладання вказаних речовин вибрана температура 700 °С. З метою економії пального вихлопні газу спочатку підігріваються у теплообміннику 12, одночасно утилізуючи тепло вихлопних газів.

Для попередження потрапляння продуктів горіння у добрива, сушіння проводиться за допомогою нейтрального теплоносія, наприклад, атмосферного повітря, яке перед подачею в сушарку 8 підігрівається у теплообміннику 14. При цьому теплообмінник 14 додатково утилізує тепло відпрацьованих газів після печі 13.

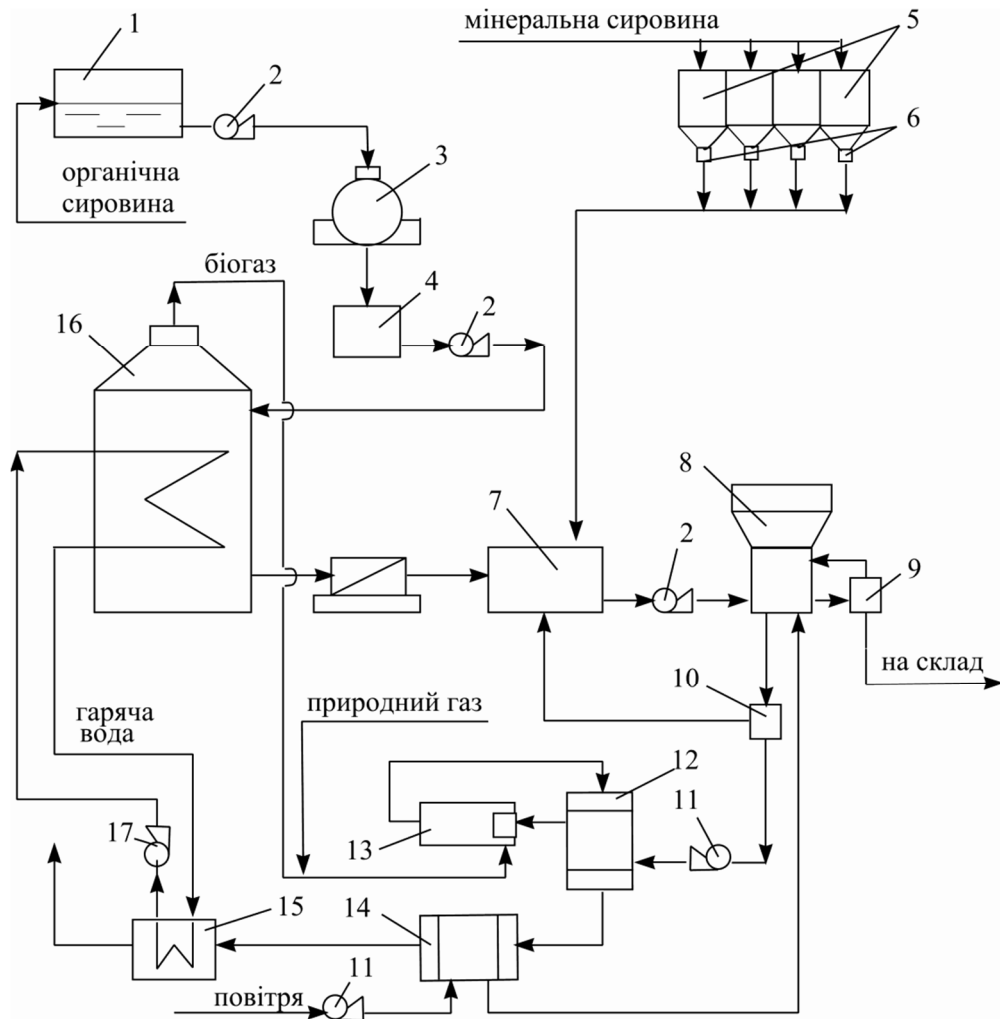


Рис. 4.3. Комплексна технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив: 1— приймальний бункер; 2 — насоси; 3 — подрібнювач; 4 — млин; 5 — бункери для мінеральної сировини; 6 — дозатори; 7 — збірник; 8 — сушарка; 9 — сепаратор; 10 — циклон; 11 — вентилятор; 12, 14 — теплообмінники; 13 — піч; 15 — рекуператор; 16 — метантенк; 17 — насос

Остаточное тепло відпрацьованих газів перед викидом їх у повітря утилізується за допомогою рекуператора 15, в якому підігрівається вода. Ця вода може бути використана для потреб ферми, або для інших потреб.

Для економії витрат палива при проведенні процесу сушіння у запропонованій технологічній схемі може бути використана біогазова установка. При цьому подрібнена органіка насосом 2 спочатку подається на бродіння у метантенк 16, в якому відбувається розкладання органічної речовини до простих легко- засвоюваних рослинами речовин, які далі потрапляють у збірник 7 для приготування органо-мінеральної пульпи.

Біогаз, який утворюється в процесі бродіння, подається у піч 13, за рахунок чого відбувається економія пального. Для підтримання термостатичних умов у метантенку, він обладнаний теплообмінними елементами, в які насосом 17 подається гаряча вода з рекуператора 15.

Пил після циклону 10 повертається у збірник 7 для приготування пульпи.

Таким чином, запропонована схема повністю відповідає вимогам охорони навколишнього природного середовища. Вона не має рідких викидів, всі вони повністю замкнені. Повітря перед викидом в атмосферу проходить очищення з термічним розкладанням шкідливих речовин та речовин, які мають неприємний запах.

Розроблено технологічну схему отримання органо-мінеральних добрив та біогазу з відходів (рис. 4.4) із використанням ферментативної добавки.

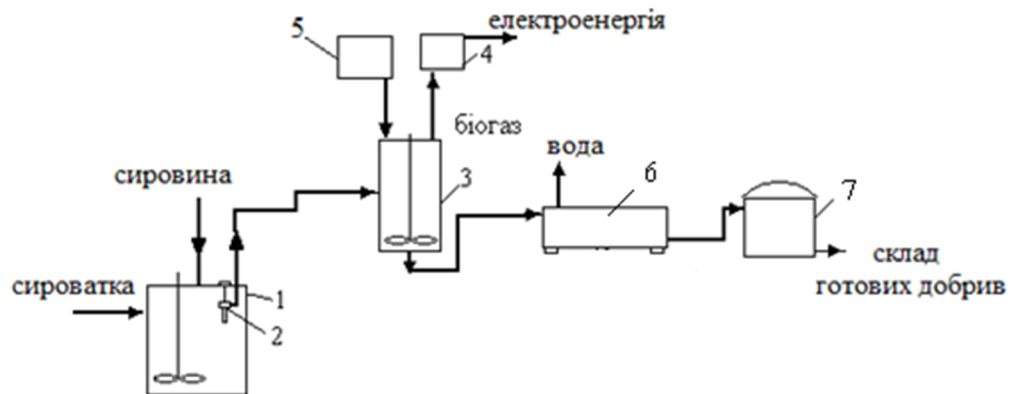


Рис. 4.4. Технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив та біогазу з відходів: 1 — відкрита ємність для сировини; 2 — заглиблений насос; 3 — біореактор; 4 — двигун для спалювання біогазу; 5 — нагрівач; 6 — центрифуга; 7 — склад готових добрив

Технологічна схема отримання органо-мінеральних добрив та біогазу функціонує наступним чином: у ємність 1 подається вихідна сировина та ферментативна добавка у співвідношенні 1:30 на суху речовину, суміш перемішується мішалкою та насосом 2 подається до біореактору 3, в якому відбувається процес анаеробного зброджування. В біореакторі 3 підтримується постійна температура мезофільного режиму (33 °С) за допомогою нагрівача 5. Біогаз, який виділяється з біореактору 3 надходить у двигун 4, який спалює його в електроенергію. Зброджений осад (добриво) з біореактору 3 потрапляє до центрифуги 6, де звільняється від зайвої вологи. З центрифуги 6 готове органо-мінеральне добриво надходить на склад 7 та транспортується до споживача. Розроблену технологію рекомендовано до впровадження на фермерських господарствах і міських спорудах переробки відходів, її реалізація дасть можливість скоротити тривалість роботи біогазових установок в 1,3—2,2 рази і це стане справжнім поштовхом до їх широкого застосування в Україні та за кордоном.

Технологічна схема отримання комплексного добрива на основі активного мулу та опалого листа зображена на рис. 4.5.



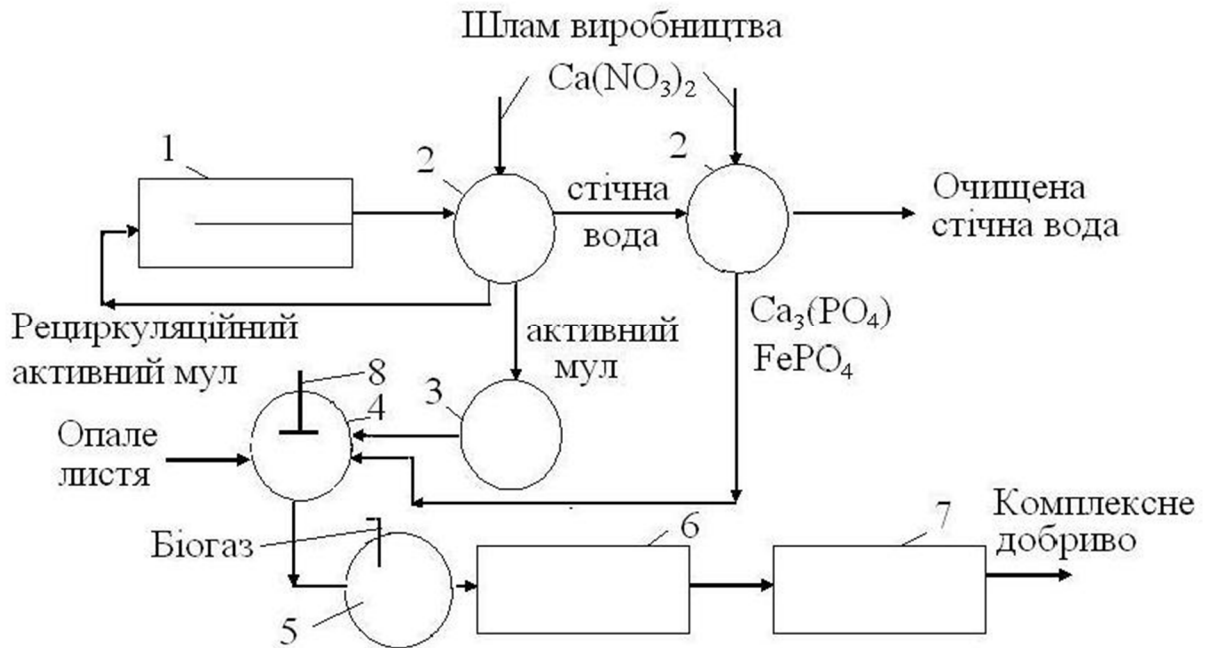


Рис. 4.5. Технологічна схема одержання комплексного добрива на основі активного мулу та опалого листя в умовах міських очисних споруд: 1 – аеротенк; 2 – вторинні відстійники; 3 – мулоущільнювач; 4 – ємність для диспергування; 5 – реактор анаеробного зброджування; 6 – центрифуга; 7 – барабанна сушарка; 8 – диспергатор

Після завершення процесу механічного очищення (на схемі не показано) стічна вода направляється в аеротенк (1), в якому відбувається біологічне окислення забруднюючих речовин мікроорганізмами активного мулу. Після аеротенків мулову суміш направляють у вторинні радіальні відстійники (2). Одночасно з нею у апарат (2) подають шлам виробництва кальцієвої селітри для підвищення ефективності ущільнення активного мулу. Далі рециркуляційний активний мул безперервно перекачують в аеротенк (1) для підтримання необхідної концентрації, а решту (надлишковий активний мул) направляють в мулоущільнювач (3).

Після мулоущільнювача (3) активний мул, подрібнене опале листя, а також осад після вилучення фосфатів зі стічних вод шламом виробництва кальцієвої селітри подають до ємності (4), де їх піддають обробці диспергатором (8).

Критерій Рейнольдса для сировини с початковою вологістю близько 99 % повинен дорівнювати  $42,4 \cdot 10^3$ , якщо вологість сировини буде близько 96 % - критерій Рейнольдса для процесу диспергування повинен бути  $29,93 \cdot 10^3$ , а якщо вологість сировини, що потрібно диспергувати буде близькою до 92 %, то критерій Рейнольдса для диспергатора (1,2) повинен становити  $17,47 \cdot 10^3$ , тривалість диспергування при таких умовах повинна бути в інтервалі 2..4 хвилини. Диспергований активний мул потрапляє у відстійник (3). Процес відстоювання повинен тривати 1,5 – 2 години.

Після відстоювання диспергової суміші, відділяють воду від осаду, а останній - подають до реактору анаеробного зброджування (5). Суміш у реакторі

(5) перемішують і підігривають до температури 33 °С. Таким чином, відбувається процес мінералізації органічної речовини осадів в анаеробних умовах, що супроводжується посиленням газовиділенням. Після реактору анаеробного збродження (5) суміш подають на центрифугу (6) для остаточного зневоднення. Потім зброджену і зневоднену суміш направляють до барабанної сушарки (7), де її висушують, доводять до постійної ваги і, в результаті, готове добриво відправляють споживачеві.

Вологість отриманого добрива – 48 %, вміст мінеральної частини - 12,2 %, органічної – 87,8 %. Вхідні компоненти, які направляють у реактор анаеробного збродження в перерахунку на продуктивність очисних споруд (18 000 м<sup>3</sup>/добу) наступні: ущільнений активний мул – 1124,2 т/рік (81,914 %), опале листя – 65 т/рік (4,738 %), осад після видалення фосфатів шламом – 182,5 т/рік (13,3 %). Загальна маса – 1371,7 т/рік. При цьому вихід комплексного добрива становить 932,75 т/рік (68 %) на суху речовину, тобто 32 % збродженої сировини трансформується в біогаз.

## **5. Вторинні енергетичні ресурси**

### **5.1 Поняття вторинних енергетичних ресурсів**

Крім матеріальних, вторинними ресурсами можуть бути і енергетичні – *ВЕР*. У найзагальнішому сенсі *ВЕР* називається *напрацьоване тепло, одержуване після енергетичного обслуговування виробничих, побутових та інших процесів*.

Більш повне визначення ВЕР дає А. М. Кутеллов: *«ВЕР називається енергетичний потенціал продукції, відходів, побічних і проміжних продуктів, що утворюються в технологічних агрегатах, який не використовується в самому агрегаті, але може бути частково або повністю використаний для енергозабезпечення інших агрегатів»*.

Одним із важливих завдань розробки безвідходних технологій є по можливості повне виявлення резервів ВЕР і економічно, а також екологічно обґрунтоване їх використання для цілей виробництва і задоволення побутових потреб.

ВЕР можуть бути використані безпосередньо як паливо, а також перетворюються в інші енергоносії за допомогою утилізаційних установок.

Залежно від виду та параметрів енергоносіїв, що витрачаються на енергетичне обслуговування тих чи інших процесів, вторинними енергоресурсами можуть бути різні теплоносії, якісні параметри яких визначаються обслуговуваними процесами.

Так, ВЕР виробництва аміаку, найбільш енергоємного в хімічній промисловості, є рідкі вуглеводні, продувні гази, фізична теплота

## 5.2 Класифікація ВЕР за видами енергії

За видами енергії ВЕР поділяють на три групи:

1) *горючі (паливні) ВЕР* – хімічна енергія відходів технологічних процесів хімічної і термохімічної переробки вуглецевої або вуглеводневої сировини, побічних горючих газів плавильних печей (доменних, колошникових, шахтних печей і вагранок, конверторних та ін.), кори та деревних відходів у целюлозно-паперовій промисловості тощо;

2) *теплові ВЕР* – фізична теплота відхідних газів технологічних агрегатів, основної, побічної, проміжної продукції та відходів основного виробництва, робочих тіл систем примусового охолодження технологічних агрегатів і установок, гарячої води і пари, відпрацьованих у технологічних і силових установках; в хімічній промисловості ВЕР переважно засновані на теплоті екзотермічних реакцій;

3) *ВЕР надлишкового тиску* – потенціальна енергія газів і рідин, що виходять з технологічних агрегатів з надлишковим тиском.

## 5.3 Основні напрямки використання ВЕР

Напрямок перетворення ВЕР залежить від трьох чинників: кількості вторинної енергії, що утворюється за одиницю часу; ступеня безперервності її отримання; температурного рівня.

Залежно від видів і параметрів робочих тіл розрізняють чотири основних напрямки використання ВЕР:

1) *паливне* – безпосереднє використання горючих компонентів в якості палива;

2) *теплове* – використання теплоти, одержуваної безпосередньо в якості ВЕР, або теплоти і холоду, що виробляється за рахунок ВЕР в утилізаційних установках, а також в абсорбційних холодильних установках;

3) *силове* – використання механічної або електричної енергії, енергетичних ресурсів;

4) *комбіноване* – використання теплоти, електричної або механічної енергії, які виробляються одночасно за рахунок вторинних енергетичних ресурсів.

Теплові ВЕР залежно від температури поділяють на *високо-* і *низькопотенційні*. *Високопотенційні ВЕР* (з температурою вище 120° С) використовують для вироблення пари в котлах утилізаторах.

*Низькопотенційні* теплові ВЕР (з температурою вище 50–120° С) використовують в основному для роботи енергетичних установок (підігрів води для котельних установок). Основні труднощі їх використання – великі капітальні витрати через малу рушійну силу для подачі тепла і забруднення домішками. Ефективним є використання низькопотенційних теплових ВЕР для отримання штучного холоду в абсорбційних холодильних машинах.

## 5.4 Утилізаційні установки

Обладнанням для використання теплових ВЕР, а також ВЕР надлишкового тиску є котли-утилізатори, водяні економайзери, установки сухого гасіння коксу, газові турбіни, абсорбційні і паро-ежекторні холодильні машини та ін.

Котли-утилізатори забезпечують економію палива шляхом генерування енергетичної або технологічної пари, а також нагріву води за рахунок використання вторинної теплоти.

У хімічній промисловості використовують парові котли-утилізатори, які поділяють на такі типи:

а) газотрубні для установок малої потужності з тиском 1,4 МПа, які працюють при температурах відхідних газів 850–1200° С;

б) конвективні зі звичайною та примусовою циркуляцією, розраховані на виробництво під тиском 1,8 і 4,5 МПа при температурі нагрівного газу 850–1200° С;

в) радіаційно-конвективні зі звичайною циркуляцією, які працюють на відхідних газах при температурі до 1600° С і розраховані на отримання пари тиском 1,4 і 4,0 МПа.

## 6. Енерго- і ресурсозберігаючі технології в процесах очищення стічних вод

### 6.1 Нова технологія очистки стічних вод коксохімічних виробництв

Розроблено нову технологічну схему очищення фенольних стічних вод (рис. 6.1), яка пропонується до впровадження на коксохімічних підприємствах України та світу.

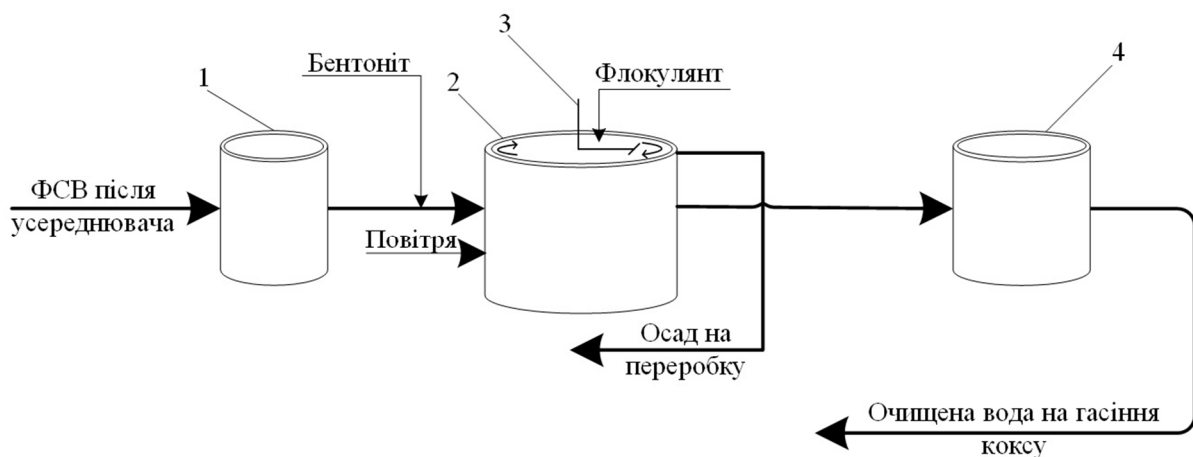


Рис. 6.1. Технологічна схема очищення фенольних стічних вод: 1 – напірний бак; 2 – флотатор; 3 – скребок; 4 – аеротенк-відстійник

Технологічна схема функціонує наступним чином. Фенольна стічна вода (ФСВ) надходить у напірний бак 1 для гасіння напору і усереднення за складом. На лінії подачі ФСВ з напірного баку у флотатор 2 встановлений дозатор витрати бентоніту, який регулює його кількість відповідно до потреб очистки. У флотатор також подається повітря для забезпечення перемішування рідини і попереднього окислення органічних забруднень. Утворений в процесі флотації флотоконцентрат спливає на поверхню рідини, звідки збирається скребковим пристроєм 3 та відводиться на подальшу переробку. У флотатор також дозується флокулянт для активізації процесу коагуляції. Обидва реагенти рекомендуємо вводити у вигляді порошків (сухе дозування). При цьому неважливо яким чином здійснене перемішування рідини з реагентом – механічно або пневматично, слід лише забезпечити якомога інтенсивніше змішування бентоніту зі стоками. Очищенні стоки від смол надходять у комбінований аеротенк-відстійник 4 для глибокого очищення від фенолів та роданідів. Очищена вода після комбінованого аеротенка-відстійника 4 подається на гасіння коксу.

Для вирішення проблеми зменшення витрати енергетичних та матеріальних ресурсів, а також досягнення глибокого ступеня очищення стічних вод від біогенних елементів, нами розроблено та досліджено конструкції нових апаратів в технології біологічного очищення стічних вод.

## 6.2 Нові енергозберігаючі апарати в процесах очистки стічних вод

На рис.6.2 зображена енергозберігаюча схема трьохкоридорного аеротенку. Схема включає: корпус аеротенка 1, перший коридор 2, перепускні пристрої 3, 4; другий коридор 5, третій коридор 6, аератори 7,8,9, ерліфти 10,11, перепускні пристрої очищеної води з надлишковим мулом з аеротенку у вторинні відстійники 12, 13, пристрій для впуску забруднених міських та стічних вод 14.



Рис. 6.2. Енергозберігаюча схема трьохкоридорного аеротенку

Схема працює наступним чином.

Вихідні міські та промислові стічні води через пристрій 14 подають в другий коридор аеротенку 5, в якому вони зрошуються стиснутим повітрям через

аератори 8 і змішуються з сумішшю стічної води та активного мулу, які поступають туди за допомогою ерліфтів 10 і 11 з коридорів 2 і 6, тобто проводять звичайний аеробний процес біологічної очистки. Суміш стічної води та активного мулу на виході з коридору 5 перетікає через перепускні пристрої 3 і 4 в коридори 2 і 6, в яких здійснюється почергово очистка стоків в аеробному та аноксидному режимах тривалістю кожного 45–70 хвилин, які забезпечуються почерговим включенням та відключенням аераторів 7 і 8 з інтервалом випуску очищеної стічної води 45–70 хвилин. Коли в коридорі 2 зменшують подачу повітря до межі, при якій в аератори не може потрапити мулова суміш, включають випуск стічної води з коридору 2 у вторинний відстійник. При цьому рівень води в коридорі 2 підтримується постійним за рахунок перепуску стічної води коридору 5 через перепускний пристрій 3. Через 45 – 70 хвилин випуск стічної води через перепускний пристрій 12 закривають, одночасно включають аератор 7 в коридорі 2, виключають аератор 9 і включають в роботу перепускні пристрої очищеної води з надлишковим активним мулом 12 та 13 у вторинні відстійники, де його відстоюють та виводять із системи без рециркуляції. Рівень води в коридорі 6 підтримують за рахунок включення в роботу перепускного пристрою 4.

Виходячи із результатів серії експериментальних досліджень, нами розроблено і пропонуються до впровадження можливі варіанти реконструкції міських очисних споруд, а саме:

- 1) переобладнання первинних відстійників на аеротенки-відстійники з виключенням з роботи аеротенків;
- 2) переобладнання вторинних відстійників на аеротенки-відстійники з виключенням з роботи аеротенків.

Аеротенк-відстійник являє собою комбіновану споруду, що включає у себе зону аерації й відстійну зону, в якій відбувається розділення водомулової суміші. Обидві зони зв'язані між собою вікнами, які забезпечують надходження мулової суміші із зони аерації у відстійну і повернення активного мулу у зону аерації.

Можливий варіант переобладнання первинного радіального відстійника діаметром 30 м в комбінований аеротенк-відстійник за умови залучення в біологічний процес сирого осаду, який містить багато піску і тому буде негативно впливати на вік експлуатації циркуляційного насосу. Тому прийнято рішення розглянути другий варіант, тобто з переобладнанням вторинного відстійника в комбінований аеротенк-відстійник. В цьому апараті пропонується демонтувати мулошкребувач, встановити фільтросні пристрої для зрошення зони аеробного процесу загальною площею 30 м<sup>3</sup>. При цьому час перебування стічної води в зоні аерації становитиме 6-8 год, в зоні відстоювання - 1-2 год.

Принципову схему біологічного очищення стічних вод у комбінованому аеротенку-відстійнику радіального типу представлено на рис. 6.3. Особливістю споруди є компактність та можливість застосування для невеликих об'ємів стоків.

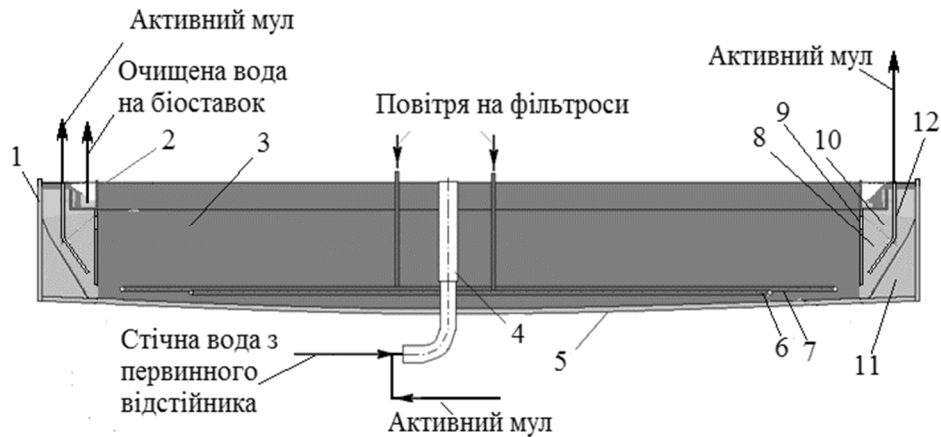


Рис. 6.3. Схема біологічного очищення стічних вод у комбінованому аеротенку-відстійнику радіального типу: 1 - корпус існуючого відстійника; 2 - існуючий випускний лоток; 3 - зона аерації; 4 - розподільчий пристрій; 5 - днище; 6,7 - фільтросні труби; 8 - зона відстоювання; 9 - вікна переливу водомулової суміші з зони аерації в зону відстоювання; 10— зона освітленої води; 11 - пісчано-гравійна засипка; 12 - сифонний пристрій

Схема працює наступним чином. Вхідні стічні води направляють в зону аерації 3. Подача повітря в аеротенк-відстійник здійснюється через пористі фільтросні труби 6-7, покладені на дно аеротенка-відстійника в зоні аерації 3, завдяки чому відбувається процес біологічного окиснення домішок стічної води. Рівномірність розміщення системи аерації по довжині аеробної зони дозволяє поліпшити в ній кисневий режим і зберегти постійне навантаження на активний мул, а також виключає можливість появи застійних зон. За допомогою потоку повітря, яке надходить з фільтросних труб 6-7, водомулова суміш через переливні вікна 9 потрапляє у зону відстоювання 8. У ній відбувається розділення водомулової: активний мул, осідає на дно зони відстоювання 8 і за допомогою фільтросних труб 6-7 повертається до зони аерації. Дно зони відстоювання має скошені краї, що унеможливорює утворення застійних зон активного мулу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива: навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. — 354 с.
2. Загальна хімічна технологія. Промислові хіміко-технологічні процеси/ Іванов С.В., Борсук П.С., Манчук Н.М. - Київ: НАУ-друк, 2010. — 280 с.
3. Ivanchenko A.V. Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products/ A.V. Ivanchenko// Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet.-2015.- № 3(47). – P.126-132.
4. Белянська О.Р. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу /О.Р. Белянська, А.В. Іванченко, М.Д. Волошин//Східноєвропейський журнал передових технологій. -2015.-№ 3/6 ( 75 ) 2015.-С.43-47.
5. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод// А.В. Іванченко, О.Р. Белянська// Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. – 2015. – № 30 (1139).- С. 39-45.
6. Клименко І.В. Нове конструкційне рішення проблеми удосконалення апаратів біологічного очищення стічних вод / І.В. Клименко, А.В. Іванченко, М.Д. Волошин //Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2016. - № 1(18). – С. 66–72.
7. Developing of effective technology of the phenolic wastewater/ I.V. Klymenko, D.A. Yelatontsev, A.V. Ivanchenko, O.A. Dypenko, N.D. Voloshin// Eastern European Journal of Enterprise Technologies.-2016.Vol. 3, No 10 (81).- P. 29-34.
8. Пат. 88869 С02F3/02 Спосіб енергозберігаючої біологічної очистки міських та промислових стічних вод / Іванченко А.В., Волошин М.Д.; власник Дніпродзержинський державний технічний університет. – u 2013 09202; Заявл. 22.07.2013; Опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.
9. Техноекологічні основи безвідходних виробництв: конспект лекцій / О. А. Караїм. – Луцьк: Вежа-Друк, 2014. – 88 с.
- 10.Сорокіна К.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів : навч. посібн. / К.Б. Сорокіна, С.Б. Козловська. – Харків : Вид-во ХНАМГ, 2012. – 226 с.
- 11.Шевчук В.Я. Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини /В.Я. Шевчук, К. О. Чеботько, В.М. Разгуляев. – К.: Вид-во УАННП «Фенікс», 2001. – 203 с.
- 12.Використання торфу та торфових родовищ: навчальний посібник/ Т. С. Боднарюк. – Рівне: НУВГП, 2007. – 175 с.
- 13.Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод/ А.З. Евилевич, М.А. Евилевич. - Л.: Стройиздат, 1988. - 248 с.



## Навчальне видання

Конспект лекцій з дисципліни «Безвідходні хімічні технології» для підготовки докторів філософії зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Укладач: Іванченко Анна Володимирівна, к.т.н., доцент

Підписано до друку \_\_\_\_\_ Формат A4

Обсяг \_\_\_\_\_ примір. Тираж \_\_\_\_\_ Заказ \_\_\_\_\_

Адреса: 51918, м. Кам'янське,

вул. Дніпробудівська, 2