

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Гірничий факультет
Кафедра природоохоронної діяльності

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віктор КОСТЕНКО

(підпис)

(ім'я, прізвище)

“ ” 2021 р.

**ВИПУСКНА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
МАГІСТРА**

**на тему: «Вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними
хімічними відходами коксохімічної промисловості»**

Виконав: студент 2 курсу, групи ЕКОМ-20

(шифр групи)

Напряму підготовки: 101 Екологія

(шифр і назва напряму підготовки)

Ілля ТРУФАНОВ

(ім'я та прізвище)

(підпис)

Керівник Д. С.-Г.Н., проф. каф. ПД Олександр ВІНЮКОВ

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Нормоконтроль Олексій КУТНЯШЕНКО

(підпис)

*Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.*

Студент _____

(підпис)

Покровськ – 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Гірничий факультет

Допущений до захисту:

Декан факультету _____ Артем МЕРЗЛІКІН
(підпис, дата)

Ілля ТРУФАНОВ

(підпис)

Група ЕКОМ-20

**Випускна кваліфікаційна робота
МАГІСТРА**

**на тему: «Вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними
хімічними відходами коксохімічної промисловості»**

напрямок підготовки: 101 «Екологія»

Завідувач випускової кафедри _____ Віктор КОСТЕНКО
(підпис, дата) (ім'я, прізвище)

Науковий керівник _____ Олександр ВІНЮКОВ
(підпис, дата) (ім'я, прізвище)

Консультант _____ Юлія СІМОНОВА
(підпис, дата) (ім'я, прізвище)

Нормоконтролер _____ Олексій КУТНЯШЕНКО
(підпис, дата) (ім'я, прізвище)

Покровськ – 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Гірничий факультет

Кафедра «Природоохоронна діяльність»

Освітньо-кваліфікаційний рівень - магістр

Напрямок підготовки 101 Екологія

ЗАТВЕРДЖУЮ: Завідувач
кафедри ПД, д.т.н., проф.
_____ Віктор КОСТЕНКО
_____. _____ 2021 року

ЗАВДАННЯ
на кваліфікаційну роботу магістра
Іллі ТРУФАНОВА

1. Тема роботи: «Вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості »
керівник роботи Олександр ВІНЮКОВ д. с.-г.н., проф. каф. ПД
затверджені наказом вищого навчального закладу від _____
2. Строк подання студентом роботи _____
3. Вихідні дані до проекту: відомості про коксохімічні підприємства та їх шляхи поводження з відходами коксохімії; інформаційна статистика утворення та поводження з відходами в Україні; регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2020 році; та ін. матеріали переддипломної практики.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): аналіз поточної ситуації управління відходами коксохімічної промисловості; дослідження шляхів поводження з вуглецевмісними відходами виробництва коксопродуктів; вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними відходами коксохімічної промисловості; охорона праці.
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): презентація на форматі А4.

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	Олена ЗАВ'ЯЛОВА		
Розділ 2	Олена ЗАВ'ЯЛОВА		
Розділ 3	Олена ЗАВ'ЯЛОВА		
Додаток Б	Юлія СИМОНОВА		
Нормоконтроль	Олексій КУТНЯШЕНКО		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Найменування видів робіт	Термін виконання	Форма звітності	Відмітка наукового керівника
Розділ 1 Аналіз поточної ситуації управління відходами коксохімічної промисловості	01.10.21-15.10.21	Рукопис	
Розділ 2 Дослідження шляхів поводження з вуглецевмісними відходами виробництва коксопродуктів	15.10.21-24.10.21	Рукопис	
Розділ 3 Вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними відходами коксохімічної промисловості	24.10.21-15.11.21	Рукопис	
Додаток Б Охорона праці	15.11.21-30.11.21	Рукопис	
Оформлення пояснювальної записки	30.11.21	Рукопис	
Підготовка презентації	29.11.21	Рукопис	

Науковий керівник

Олександр ВІНЮКОВ

Студент

Ілля ТРУФАНОВ

АНОТАЦІЯ

Труфанов І.О. Вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості / Випускна кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня «магістр» за напрямом підготовки 101 «Екологія» ДВНЗ ДонНТУ, Покровськ, 2021.

Пояснювальна записка: сторінок 129; таблиць 19; рисунків 26; посилань 100.

В роботі об'єктом дослідження виступають вуглецевмісні відходи КХП, ТПВ та гумотехнічних виробів. Предметом дослідження – найкращі доступні технології утилізації вуглецевмісних відходів коксохімічної промисловості.

Мета роботи – вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості в умовах ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод».

Методи дослідження – при виконанні роботи був використаний комплексний метод дослідження: аналіз та узагальнення інформаційних джерел, присвячених відхідному господарству ПрАТ «Авдіївського коксохімічного заводу»; аналіз найкращих доступних технологій та методів утилізації відходів в умовах коксохімічних виробництв; функціонально-структурний аналіз дієздатності пропонованої схеми управління відходами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні питання:

- проаналізувати характеристику відходів КХП за місцями їх утворення, визначити об'єм їх утворення на підприємстві;
- проаналізувати існуючі методи та технології утилізації відходів КХП, та обрати найбільш доступний;
- вдосконалити схему управління відходами ПрАТ «АКХЗ»;
- розробити заходи з охорони праці.

Ключові слова: ВІДХОДИ, КОКСОХІМІЯ, ВИРОБНИЦТВО, ТЕХНОЛОГІЇ ПОВОДЖЕННЯ, ПРОЛІЗ, УТИЛІЗАЦІЯ, ПЕРЕРОБЛЕННЯ, СХЕМА УПРАВЛІННЯ.

ABSTRACT

Trufanov I.O. Choice and substantiation of hazardous chemical waste management technology of coke industry / Final qualification work for the degree of "Master" in the field of training 101 "Ecology" – SHEE DonNTU, Pokrovsk, 2021.

Explanatory note: pages 129; tables 19; drawings 26; links 100.

The object of study is the carbonaceous waste of coke plants, SHW and rubber technical products. The subject of the research is the best available technologies for utilization of carbonaceous wastes of the coke industry.

The purpose of the work is to choose and substantiate the technology of hazardous chemical waste management of the coke industry in the conditions of PJSC "Avdiivka Coke".

Research methods - in the performance of the work a complex research method was used: analysis and generalization of information sources dedicated to the waste management of PJSC "Avdiivka Coke"; analysis of the best available technologies and methods of waste disposal in the conditions of coke production; functional and structural analysis of the viability of the proposed waste management scheme.

To achieve this goal, it was necessary to address the following issues:

- to analyze the characteristics of coke plants waste by the places of their formation, to determine the volume of their generation at the enterprise;
- analyze the existing methods and technologies of coke plants waste disposal, and choose the most affordable;
- to improve the waste management scheme of PJSC "AKHZ";
- develop measures for labor protection.

Key words: WASTE, COKE CHEMISTRY, PRODUCTION, BEHAVIOR TECHNOLOGIES, PYROLYSIS, UTILIZATION, PROCESSING, MANAGEMENT SCHEME.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	9
1 АНАЛІЗ ПОТОЧНОЇ СИТУАЦІЇ УПРАВЛІННЯ ВІДХОДАМИ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ.....	12
1.1 Характеристика відходів за місцями їх утворення	19
1.2 Поточні шляхи поводження з побічними продуктами та відходами коксохімічних виробництв.....	27
1.3 Вплив відходів коксохімії на навколишнє природне середовище на прикладі накопичувача хімічних відходів ПрАТ «АКХЗ».....	33
Висновки до розділу 1.....	37
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛЯХІВ ПОВОДЖЕННЯ З ВУГЛЕЦЕВМІСНИМИ ВІДХОДАМИ ВИРОБНИЦТВА КОКСОПРОДУКТІВ.....	39
2.1 Технологічні методи утилізації вуглецевмісних відходів.....	39
2.2 Піроліз вуглецевмісних відходів	46
2.3 Утилізація вуглецевмісних відходів у шихті на коксування.....	51
2.3.1 Утилізація спекуючих відходів.....	52
2.3.2 Утилізація рідких відходів.....	55
2.3.3 Утилізація хімічних відходів цехів КХП.....	56
2.4 Мета та задачі роботи.....	58
Висновки до розділу 2.....	59
3 ВИБІР Й ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПОВОДЖЕННЯ З НЕБЕЗПЕЧНИМИ ВІДХОДАМИ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ.....	62
3.1 Аналіз існуючої схеми управління відходами	62
3.2 Дослідження питання переробки гумотехнічних відходів.....	70
3.3 Вибір й обґрунтування технології утилізації вуглецевмісних відходів в умовах коксохімічного виробництва.....	77

3.3.1	Дослідження технології утилізації гумотехнічних відходів та вуглецевмісних відходів КХП.....	79
3.3.2	Дослідження спільного піролізу вугільних шихт та відходів гумотехнічних виробів.....	80
3.4	Вдосконалення схеми управління відходами в умовах ПрАТ «АКХЗ».....	87
3.5	Екологічна та економічна оцінка утилізації і кваліфікованого використання відходів коксохімічного виробництва.....	91
	Висновки до розділу 3.....	93
	ВИСНОВКИ.....	95
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	99
Додаток А	Перелік зауважень нормоконтролера.....	109
Додаток Б	Охорона праці	110
Додаток В	Розрахунок кількості відходів, що утворюються по видам.....	122
Додаток Г	Розчинність відходів коксохімічного виробництва АКХЗ в мг/100г відходів.....	124
Додаток І	Летючість відходів АКХЗ.....	125
Додаток Д	Характеристика відходів хімічних цехів КХП, що вивозяться до відвалу.....	127
Додаток Е	Розрахунок очікуваного економічного ефекту при спільній утилізації відходів коксохімічного виробництва та гумотехнічних виробів.....	128

ВСТУП

Актуальність теми. Сьогодні серед усіх корпорацій і холдингів у світі велика увага приділяється питанням зменшення собівартості продукції, оптимізації роботи підприємств, підвищення безпеки людей на робочих місцях, зменшення вуглецевого сліду, та вирішення питань з утилізації вуглецевмісних відходів. Разом з тим вуглецевмісні відходи мають високий енерго-хімічний потенціал, який може бути успішно реалізований при їх переробці.

З усіх існуючих технологічних прийомів переробки вуглецевмісних відходів (спалювання, газифікація, біохімоочистка і т.д.) найбільш кваліфікованим і перспективним способом є піроліз. При піролізі повною мірою вирішується завдання ресурсозбереження: процес не вимагає витрати кисню, дозволяє використовувати енерго-хімічний потенціал відходів.

Відповідно до цього необхідно розглядати їх як сировину для технологічних процесів різних енергетичних галузей. Спільна утилізація у такому разі матиме більш відчутний природоохоронний ефект. Логічно, що правом пріоритету як подібна добавка повинні користуватися відходи, що сприяють поліпшенню кінцевих характеристик отримуваних товарів, зменшення собівартості продукції, або, хоча б не мали негативного впливу на кінцевий продукт.

Цей інструмент може стати одним із ключових елементів у створенні більш раціональної системи управління відходами. Досягнення цієї мети стане можливим завдяки використанню вітчизняних та закордонних розробок технологій переробки максимально можливої кількості побічних продуктів та відходів у власному технологічному циклі підприємства. Переробка відходів виробництва та споживання шляхом добавки їх до вугільної шихти дозволить створити замкнутий (рециркуляційний) цикл утилізації відходів як вторинної матеріальної чи енергетичної сировини.

Різноманітні методики аналізу еколого-економічної оцінки впливу

промислових відходів на природне середовище, враховуючи методи та технології утилізації відходів, а також питання по управлінню та впровадженню систем поводження з відходами можна зустріти у наукових роботах великої кількості вітчизняних і зарубіжних вчених: Д.С. Баранович, М.И. Близнюкова, А.Л. Борисенко, М.Д. Волошин, Г.А. Власов, К.Е. Герман, Я.М. Гнатишин, А.В. Іванченко, А.Ю. Ігнатова, О.Е. Калинин, С.І. Кауфман, О.М. Коваленко, Т.Ю. Кравець, А.І. Панасенко, А.В. Папін, О.А. Полях, М.В. Михайловська.

У зв'язку з вищевикладеною проблемою недостатньої утилізації вуглецевмісних відходів, яких щороку налічується до 8 млн. тонн, вдосконалення системи управління відходами за допомогою впровадження найкращих доступних технологій утилізації та побудові взаємозв'язків між підприємствами є актуальною науково-технічною задачею.

Об'єкт дослідження небезпечні хімічні відходи коксохімічної промисловості ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод».

Предмет дослідження технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості

Мета роботи – вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості в умовах ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод».

Методи дослідження – при виконанні роботи був використаний комплексний метод дослідження: аналіз та узагальнення інформаційних джерел, присвячених відхідному господарству ПрАТ «Авдіївського коксохімічного заводу»; аналіз найкращих доступних технологій та методів утилізації відходів в умовах коксохімічних виробництв.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні питання:

- проаналізувати характеристику відходів КХП за місцями їх утворення, визначити об'єм їх утворення на підприємстві;
- проаналізувати існуючі методи та технології утилізації відходів КХП, та обрати найбільш доступний;

- вдосконалити схему управління відходами ПрАТ «АКХЗ»;
- розробити заходи з охорони праці.

Наукова новизна роботи:

- вивчено фізико-хімічні властивості відходів: коксохімічного виробництва, гумотехнічних виробів та визначено шляхи їх утилізації: у процесі піролізу кам'яного вугілля;
- вивчено фізико-хімічні закономірності спільного піролізу відпрацьованих гумовотехнічних виробів, відходів коксохімічного виробництва в шихті на коксування з метою підвищення виходу та якості кінцевого продукту;

Практичне значення роботи:

- вдосконалення системи поводження з відходами шляхом створення ефективної, екологічно безпечної технології утилізації відходів коксохімічного виробництва та відпрацьованих гумотехнічних виробів у процесі високотемпературного піролізу кам'яного вугілля;

1 АНАЛІЗ ПОТОЧНОЇ СИТУАЦІЇ УПРАВЛІННЯ ВІДХОДАМИ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Внаслідок тривалого виробництва і застосування ресурсоємних та недосконалих технологій на теренах України наразі накопичено близько 30 млрд т промислових відходів на площі понад 1600 км², що складає 6% від території такого промислового регіону як Донецька область. В Україні щороку промисловими підприємствами утворюється приблизно пів мільйона тонн відходів I-III класів небезпеки, а використовується в народному господарстві приблизно 5-9%, хоча в розвинених країнах вони використовуються на 60-80% [1].

Значна частина промислових відходів надходить від металургійного комплексу, зокрема від коксохімічного виробництва. Найбільші об'єми таких відходів сконцентровані в Донецькій, Дніпропетровській, Запорізькій та Луганській областях [2]. Поводження з небезпечним відходами зображено на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Поводження з небезпечними відходами за період 2015-2020

Так, згідно з даними Держстату щодо обсягів утворення та поводження з відходами I–III класів небезпеки, за період 2015–2020 років в Україні утворено 3,526 млрд тонн відходів, з яких утилізовано 1,714 млрд тонн, спалено – 53,8 тис. тонн та видалено у спеціально відведених місцях чи об’єктах – 609,2 тис. тонн. Отже, залишок накопичених відходів I–III класів небезпеки за 2015–2020 роки становив 1,148 млрд тонн, або 32,5 % від утворених за цей період. Загальний обсяг відходів, накопичених протягом експлуатації, у спеціально відведених місцях та об’єктах за період 2015–2020 роки становив більш ніж 73 млрд т [1]. Дивлячись на діаграму поводження можна зазначити, що за останні роки утворення відходів зменшилось.

За даними з відкритих джерел можна простежити кількість виготовленої продукції серед найбільших коксохімічних підприємств. На рис 1.2 наведені дані, щодо обсягів виробництва коксохімічних підприємств за період 2015–2020 рр. В переліку не враховані підприємства, що знаходяться на непідконтрольній уряду України території, під час проведення АТО/ООС з 2014 – понині рр.

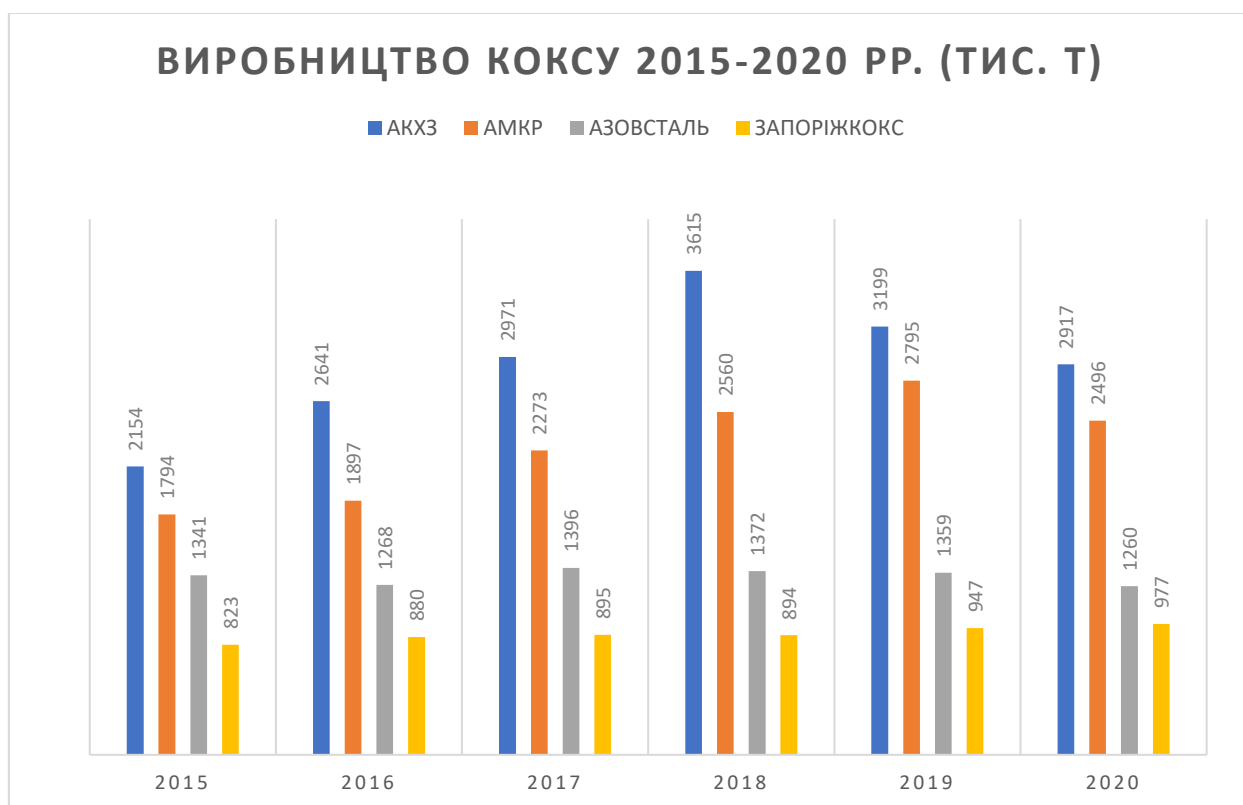


Рисунок 1.2 – Обсяги виробництва коксохімічних підприємств

Так виробництво коксу за 2020 рік серед найбільших підприємств становило:

- ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод» – 2,917 млн т;
- ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» – 2,496 млн т;
- ПрАТ «МК «Азовсталь» – 1,260 млн т;
- ПрАТ «Запоріжжкокс» – 977 тис. т;

Виходячи з представлених даних, можна зробити висновок щодо зменшення випуску основної продукції коксу доменного у зв'язку із різноманітними факторами, що стосуються зовнішніх та внутрішніх відносин на ринку попиту та пропозиції.

Завдяки опублікованим нормам утворення відходів коксохімічних підприємств [3], що становить приблизно 1 кг/т продукції, можна провести аналіз утворення кількості відходів коксохімії найбільшими коксохімічними підприємствами в Україні. На рис. 1.3 приведені дані, щодо видів та кількості відходів, які утворюються при виробництві коксу.

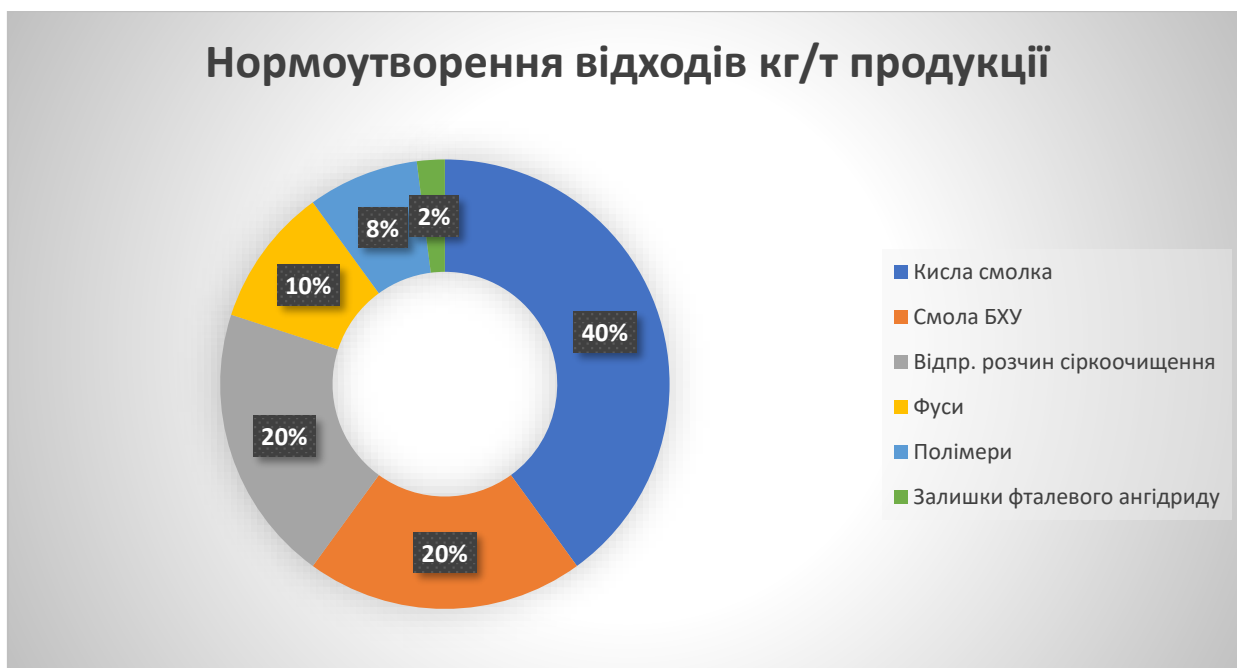


Рисунок 1.3 Теоретичні відомості, щодо видів та кількості відходів, які утворюються при виробництві коксу

До загального об'єму відходів, що утворюються під час виробництва коксу, в тому числі входять: кисла смолка цехів ректифікації сирого бензолу та сульфатного відділення (0,4 кг/т коксу); смола БХУ (0,2 кг/т коксу); відпрацьований розчин сіркоочищення (0,2 кг/т коксу); фуси кам'яновугільні (0,1 кг/т коксу); полімери (0,08 кг/т коксу); залишки фталевого ангідриду (0,02 кг/т коксу).

Маючи дані виробництва коксу можна розрахувати приблизне утворення відходів коксохімії та вирахувати їх процентну кількість від загальної кількості утворених в Україні за останні роки. Для розрахунку беруться підприємства з виробництвом близько та/або вище ніж 1 млн тонн на рік.

В таб. 1.1, рис. 1.5 та Додатку В наведені розрахункові дані утворення відходів коксохімії. Види відходів, кількість утворення яких розраховується, обрані за принциповою схемою коксохімічного виробництва, зображеною на рис. 1.4.

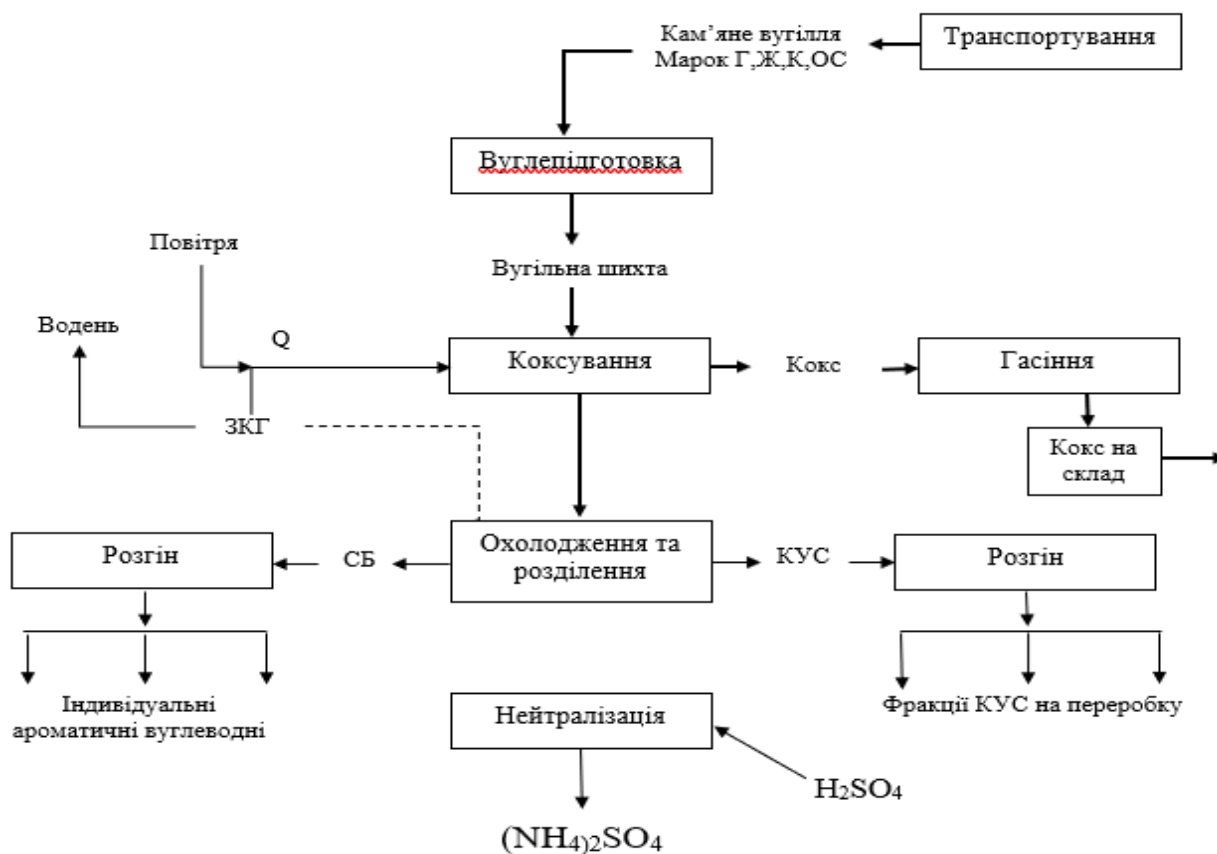


Рисунок 1.4 – Принципова схема коксохімічного виробництва

Таблиця 1.1 Розрахунок утворення відходів коксохімії

№ п/п	Рік	Виготовлення коксу тис. т				Разом
		Назва підприємства				
		АКХЗ	АМКР	Азовсталь	ЗКХЗ	
1	2015	2154	1794	1341	823	6112
2	2016	2641	1897	1268	880	6686
3	2017	2971	2273	1396	895	7535
4	2018	3615	2560	1372	894	8441
5	2019	3199	2795	1359	947	8300
6	2020	2917	2496	1260	977	7650
7	Разом	17497	13815	7996	5416	44724
8	Обсяг утворених відходів (1кг/т коксу)					
9	2015	2,154	1,794	1,341	0,823	6,112
10	2016	2,641	1,897	1,268	0,88	6,686
11	2017	2,971	2,273	1,396	0,895	7,535
12	2018	3,615	2,56	1,372	0,894	8,441
13	2019	3,199	2,795	1,359	0,947	8,3
14	2020	2,917	2,496	1,26	0,977	7,65
15	Разом	17,497	13,815	7,996	5,416	44,724



Рисунок 1.5 - Розрахунок утворення відходів коксохімічними виробництвами за 2015-2020 рр

Беручи до уваги вище викладені цифри утворення відходів, можна зробити розрахунки, щодо відносин відходів, що утворюються серед найбільших коксохімічних виробництв України та загального утворення відходів I-III класу небезпеки за аналогічний період. Аналізуючи отримані дані, отримаємо співвідношення обсягу відходів коксохімії до загального обсягу утворення I-III класів небезпеки.

№ п/п	Рік	Загальний обсяг утворення відходів I-III класів небезпеки (тис. т)	Обсяг утворення відходів коксохімічної промисловості (тис. т)	Відсоток від загального утворення відходів (%)
1	2015	587,3	6,112	1,04
2	2016	621,0	6,686	1,08
3	2017	605,3	7,535	1,24
4	2018	627,4	8,441	1,35
5	2019	553,0	8,3	1,50
6	2020	532,0	7,65	1,44
7	Разом	3526,0	44,724	1,27

Аналіз співвідношення дає змогу стверджувати, що обсяг відходів коксохімії за останні 5 років не перевищував 2 відсотків від загального обсягу відходів I-III класу небезпеки, що утворюються на території України. В середньому цей показник становить 1,3 – 1,5 відсотки, що становить приблизно 45 тис. т/ рік. При цьому за останні 5 років показник загального обсягу відходів, накопичених протягом експлуатації, у спеціально відведених місцях та об'єктах становить 73032,1 тис. т. Це відходи, для яких, в свій час, не знайшли технологію утилізації або економічно недоцільно утилізувати за існуючими технологіями. Необхідність збільшувати потужності з утилізації, знаходити та впроваджувати системи замкнутого циклу та новітні технології з утилізації щороку тільки зростає.

Відповідно цього за даними Міндовкілля [4], діючих суб'єктів господарювання, що мають відповідну ліцензію на поводження з небезпечними відходами та перевезення 78 підприємств та 96 відповідно. Але

при цьому незначна кількість підприємств забезпечена належною сучасною технологічною базою для сумлінного та доброякісного виконання повного циклу утилізації.

За даними Держстату в Україні на кінець 2020 року знаходиться 782 шт. установок для поводження з відходами, спеціально відведених місць та об'єктів видалення відходів з установленою потужністю 15902,9 тис.т/рік для I-IV класів, та 989 спеціально відведених місць та об'єктів видалення відходів I-III класів небезпеки із залишковою потужністю 3886,6 м³[1]. Завдяки рисунку 1.6 можна зробити висновок, що наявної кількості установок для поводження з відходами I-IV класів небезпеки недостатньо навіть для того, щоб утилізувати відходи, які щорічно утворюються. Беручи до уваги, що інформація дроблення по видам відходів відсутня, а щорічно не утилізується близько 30% відходів I-III класів небезпеки, можна стверджувати про недосконалість статзвітності та недостатню кількість таких установок.

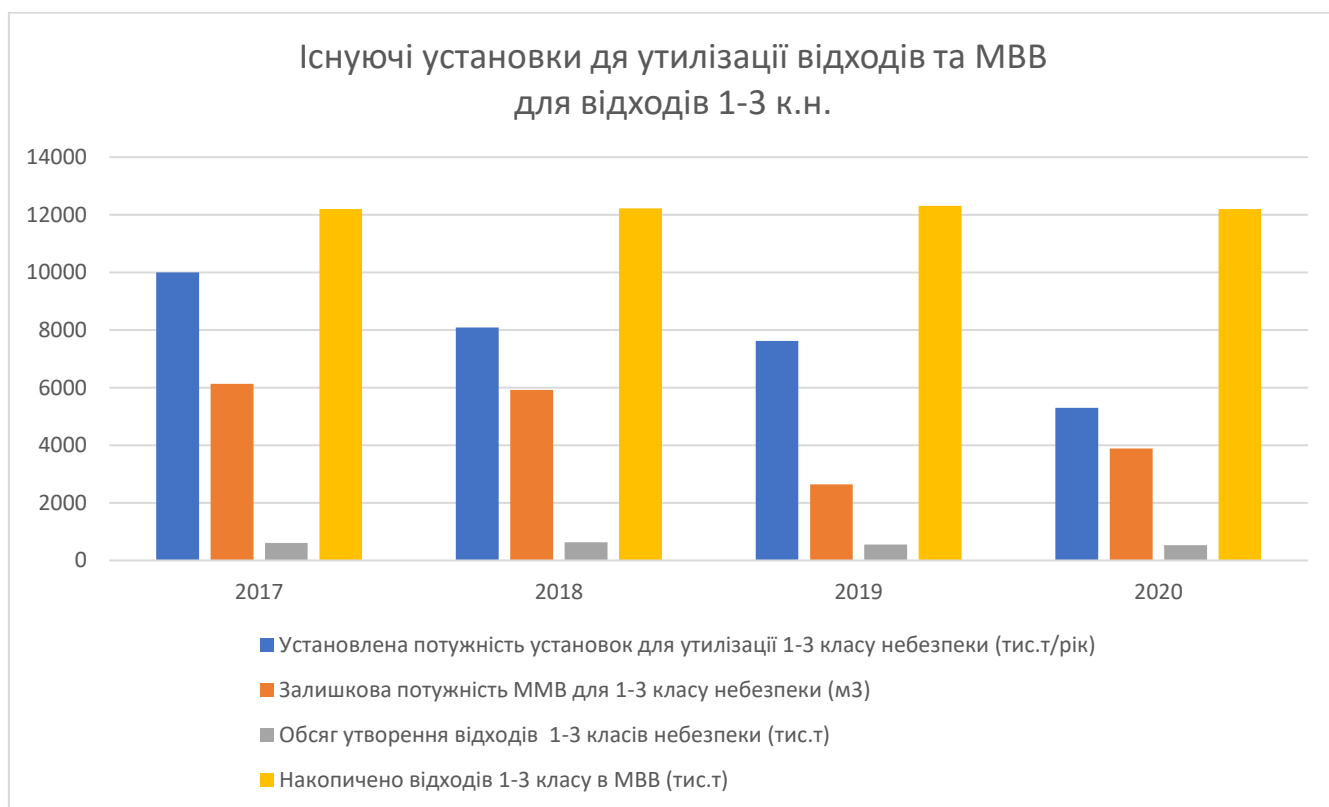


Рисунок 1.6 – Кількість та потужність існуючих установок для утилізації та місць видалення відходів

Через відсутність сучасних МВВ та підприємств по утилізації, знешкодженню та переробці токсичних відходів, їх зберігання здійснюється на території підприємств де вони утворюються. Ця практика, частіше за все, не відповідає екологічним вимогам та призводить до напруженої ситуації і сприяє попаданню цих відходів на звалища та інші, непристосовані для цього місця.

До того ж спостерігається багаторічне складування вже існуючих відходів (вже 73 млрд т), але фактично їх більше, бо статзвітність не враховує відходів, що закладовані сумісно на об'єктах, які виведені з експлуатації та тих підприємств, що раніше накопичили токсичні відходи, а тепер вони не звітують статистиці, бо ліквідовані. Це свідчить про необхідність впровадження принципів циркулярної економіки серед підприємств з державною підтримкою, розширювати та модернізувати вже існуючі установки, та в наших реаліях обрати найкращі способи поводження з відходами, керуючись міжнародним досвідом та існуючими технологіями.

1.1 Характеристика відходів за місцями їх утворення

Як відомо, класифікація відходів дозволяє визначити шляхи їх подальшого використання, це може бути: утилізація за місцем утворення; передача іншим підприємствам з метою утилізації, рециклінгу чи перероблення; вивезення на звалище за для поховання, фізико-хімічне знешкодження або інш. [5,6].

Нижче наведені визначення деяких термінів, пов'язаних з класифікацією відходів і поводженням з ними.

Класифікація відходів - процес упорядкування даних про відходи, що включає ідентифікацію виду відходів відповідно до їх станом, складом і властивостями через номенклатурне назву, співвіднесення з певним процесом освіти і видом економічної діяльності та/або віднесення до будь-яких інших діючих систем групування або спискам (забруднень, вторинних ресурсів,

токсикантів і т.д.), категоріям речовин, матеріалів та інших об'єктів, а також до певних видів перероблення, утилізації та видалення відходів [7,10].

Ідентифікація відходів - віднесення відходів до певних категорій і класифікаційними групами, виходячи з їх походження, складу, стану, небезпеки для навколишнього середовища, здоров'я людини, технологічних можливостей утилізації, знешкодження [5, 8, 11].

Відходи виробництва - залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, що утворилися при виробництві продукції або виконанні робіт і втратили повністю або частково вихідні споживчі властивості [5, 9].

Переробка відходів - здійснення будь-яких технологічних операцій, пов'язаних зі зміною фізичних, хімічних або біологічних властивостей відходів з метою підготовки їх до екологічно безпечного зберігання, перевезення, утилізації чи видалення [5, 10, 11].

Видалення відходів - здійснення операцій з відходами, які не ведуть до їх утилізації [5, 10].

Утилізація відходів - використання відходів як вторинних матеріальних чи енергетичних ресурсів [5, 10].

Знешкодження відходів - зменшення чи усунення небезпечних відходів шляхом механічного, фізико-хімічної або біологічної обробки [5].

Захоронення відходів - остаточне розміщення відходів при їх видаленні у спеціально відведених місцях чи на об'єктах таким чином, щоб довгостроковий шкідливий вплив відходів на навколишнє природне середовище і здоров'я людини не перевищував встановлених нормативів [5].

Побічний продукт - додаткова продукція, яка утворюється при виробництві основної продукції і не є метою даного виробництва, але може бути використана як сировина в іншому виробництві або для споживання в якості готової продукції [12, 13, 14].

Віднесення відходів до категорії небезпечних здійснюється відповідно до визначення терміну «небезпечні відходи» в «Положенні про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх

утилізацією/видаленням», затвердженим Постановою КМУ від 13.07.2000 р № 1120 (Жовтий і Зелений переліки відходів) [6].

Класифікація відходів за їх походженням встановлена ДК 005-96 зі змінами 1,2 «Класифікатор відходів» (КВ), який складений з урахуванням ДК 009:2010 Класифікація видів економічної діяльності» (КВЕД) та ДК 016: 2010 «Державний класифікатор продукції та послуг» (ДКПП).

КВ забезпечує інформаційну підтримку вирішення широкого кола завдань державного управління відходами на базі системи обліку та звітності, синхронізованої з міжнародними системами.

Специфічні відходи коксохімічного виробництва представлені в Класифікаторі відходів ДК 005-96 зі змінами 1, 2 в розділі А17, підрозділі 231. В цей розділ внесені зміни, що забезпечують його адаптацію з європейським Переліком відходів і враховують технологічні особливості сучасних коксохімічних підприємств (виробництв) України.

Порядок визначення найменування відходів, що використовуються в заводській документації і позначені як «Інше найменування відходу» в реєстровій картці об'єкта утворення відходів, що встановлений міжнародним стандартом ГОСТ 17.9.1.1-99, прийнятим в Україні як національний стандарт ДСТУ 3910-99 «Охорона природи. Поводження з відходами. Класифікація відходів. Порядок найменування відходів за генетичними принципом и віднесення їх до класифікаційних категорій».

У разі, якщо технологічним регламентом коксохімічного виробництва підприємства передбачені втрати вихідної сировини і продуктів у вигляді відходів, то їх вносять до бухгалтерського обліку як виробничі відходи цього підприємства.

Далі представлені фізико-хімічні характеристики окремих побічних продуктів коксохімічного виробництва, які на окремих підприємствах при певних технологічних умовах можуть визначатись та обліковуватись як відходи.

1) Фуси кам'яновугільні утворюються в процесі коксування кам'яного вугілля і виділяються з коксового газу при його охолодженні. відокремлюються від надсмольної води і кам'яновугільної смоли в технологічному обладнанні. Являють собою суміш твердих частинок вугілля, напівкоксу, коксу і графіту з кам'яновугільної смолою. Їх утворення обумовлене винесенням з коксовим газом вугільної шихти і продуктів її термохімічних перетворень в період завантаження коксових печей і подальшим змішуванням зі смолою.

Відстоювання фусів від смоли і надсмольної води відбувається в механізованих освітлювачах, зі дна яких вони безперервно видаляються скребковим транспортером в спеціальний бункер, звідки у міру накопичення завантажуються в самоскид і вивозяться в вуглепідготовчий цех. Склад фусів к/в зображений на рис 1.7.



Рисунок 1.7 – Склад фусів кам'яно-вугільних

2) Кисла смолка утворюється в процесі виробництва сульфату амонію шляхом уловлювання аміаку з газу коксового сірчаної кислотою (сатураторні або безсатураторним способом). Являє собою розчинені в кам'яновугільній смолі продукти полімеризації ненасичених з'єднань коксового газу.

2.1) Кисла смола – складна багатокомпонентна суміш кам'яновугільної смоли, має щільність при 20°C на рівні 1160-1350 кг/м³, умовну в'язкість (по Редвуду, C¹⁰₅₀) від 7 до 200 с. Склад зображений на рис. 1.8.



Рисунок 1.8 – Склад кислої смоли

2.2) Кисла смола ректифікації виходить в процесі сірчаноокислотного очищення фракцій сирого бензолу від ненасичених і сірчистих сполук. Являє собою темну в'язку рідину з запахом; щільність (При 20°C) - 1200-1300 кг/м³, В'язкість - 3-6 Е40. Склад кислої смоли ректифікації зображений на рис 1.9.



Рисунок 1.9 – Склад кислої смоли ректифікації

2.3) Кисла смолка ректифікації сирого бензолу_виходить шляхом взаємодії кислої смолки від кислотної обробки фракцій бензолових вуглеводнів з відпрацьованим лужним розчином після нейтралізації фракцій бензольних вуглеводнів та/або розчином луку, іншими лужними реагентами. Склад смолки ректифікації сирого бензолу нейтралізованої зображений на рис. 1.10.



Рисунок 1.10 – Склад кислої смолки ректифікації сирого бензолу

3) Суміш смол і масел механічного очищення стічних вод коксохімічного виробництва (смоли та масла БХУ) утворюються в результаті відстоювання і флотації виробничих стічних вод, що направляються потім на біохімічну очистку. Являє собою в'язку смолисту рідину зі різким запахом, що містить компоненти кам'яновугільної смоли і воду.

4) Кислота сірчана регенована виходить в процесі очищення сирого бензолу від неграничних і сірчистих сполук і призначається для виробництва сульфату амонію на коксохімічних підприємствах, а також для інших хімічних виробництв України. Являє собою темну рідину, склад наведений на рис. 1.11.



Рисунок 1.11 – Склад кислоти сірчаної регенованої

5) Розчин лужний відпрацьований ректифікації виходить в цехах ректифікації сирого бензолу при нейтралізації фракцій бензольних вуглеводнів, оброблених сірчаної кислотою, а також при промиванні кубових залишків після ректифікації бензольних вуглеводнів. Являє собою непрозору буру рідину з щільністю (при температурі 20°C) 1020-1250 кг/м³ і рН на рівні 7,0-11,5. Склад наведений на рис. 1.12. Використовується в якості нейтралізуючого агента або компонента дорожніх в'язучих матеріалів.



Рисунок 1.12 – Склад розчину лужного відпрацьованого ректифікації

6) Розчин вакуум-карбонатного сіркоочищення відпрацьований
утворюється при регенерації поглинального розчину (содового або калієвого, або содовопоташного), шляхом виведення його з робочого циклу при накопиченні в поглинальному розчині нерегенерованих з'єднань (влітку близько 200 г/дм³, взимку близько 150 г/дм³). Щільність відпрацьованого розчину становить 1050-1200 кг/м³. Склад наведений на рис. 1.13.



Рисунок 1.13 – Склад розчину вакуум-карбонатного сіркоочищення відпрацьованого

7) Розчин миш'яково-содового сіркоочищення відпрацьований
поглинальний виходить в процесі очищення коксового газу від сірководню і являє собою водний розчин баластних солей - натрію тіосульфату та натрію роданіда. Утворюється шляхом виведення його з робочого циклу при накопиченні в робочому розчині нерегенерованих солей (до концентрації не більше 300 г/дм³). Щільність відпрацьованого розчину становить 1200-1260 кг/м³. Властивості: кислотність (в перерахунку на сірчану кислоту) до 0,5; загальний солевміст до 350 г/дм³. Склад наведений на рис. 1.14.



Рисунок 1.14 – Склад розчину миш'яково-содового очищення відпрацьованого

Як зазначалося раніше, різні коксохімічні виробництва мають відмінності у технологічних процесах, відтак і устаткування для ведення господарської діяльності може відрізнятися. Для визначення впливу на навколишнє середовище раціонально обрати окреме підприємство, визначити та проаналізувати відходи, які там утворюються, існуючі шляхи поводження з відходами коксохімії взагалі та на підприємстві в цілому.

Для проведення аналізу впливу коксохімічних відходів на довкілля був обраний Авдіївський коксохімічний завод. Він має найбільші показники виробництва коксу, найрозвиненішу систему переробки побічних продуктів коксового виробництва, відповідно й більший спектр відходів для огляду.

1.2 Поточні шляхи поводження з відходами коксохімії

Раніше, з причини неповного використання за місцем утворення у власному виробництві або у сторонніх споживачів як товарна продукція, в категорію відходів відносили фуси кам'яновугільні, смолки кислі сульфатних

відділень і ректифікації сирого бензолу, смоли та масла біохімічної очистки стічних вод, залишок нафталіновмісний від очищення газопроводів і кінцевих газових холодильників, регеновану сірчану кислоту, води лужні ректифікації сирого бензолу, що виводяться з циклу, поглинальні розчини цехів вакуум-карбонатної і миш'яково-содової сіркоочисток коксового газу. Тому вони частково або повністю видалялися та, іноді, продовжують видалятися в МВВ. При цьому статистика обсягу видалених відходів залишається слабкою частиною державної системи поводження з відходами.

Відходи коксохімічної промисловості та супутні або побічні продукти виробництва можна сплутати, в тому разі, якщо на підприємстві відсутня технологія для утилізації чи оброблення. Це пов'язано, в першу чергу з технологічними регламентами роботи виробництва, в яких чітко розрізнені ці поняття для конкретного підприємства. Далі приведені ТУ У для відходів коксохімії (побічних продуктів) в інших галузях народного господарства [15].

1) Фуси кам'яновугільні

Згідно ТУ У 23.1-00190443-136: 2009 фуси кам'яновугільні призначаються для використання в як добавка до шихти кам'яновугільної, що надходить на коксування. За фізико-хімічними показниками вони повинні відповідати вимогам і нормам, зазначеним у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Технічні вимоги до фусів кам'яновугільних

Найменування показника	Нормування
Температура застигання, °С, не нижча ніж	30
Масова частка твердої фази в перерахунку на безводний продукт, %, не менша ніж	22,0
Масова частка води, % не більш	12,0

2) Кисла смолка

Згідно ТУ У 23.1-00190443-157:2005 використовується як компонент в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва, а також в якості компонента емульсії до вугільної шихти для коксування. За фізико-хімічними показниками повинна відповідати вимогам і нормам, зазначеним в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Технічні вимоги до кислій смолки

Найменування показника	Нормування
Масова частка сірчаної кислоти (в перерахунку на моногідрат), %, не більш ніж	10,0
рН водного витягу	2,0-4,0
Масова частка речовин, що розчинні у воді (на зневоднений продукт), %, не більше	10,0
Масова частка води, %, не більше	30,0

Крім того, розроблені технічні умови ТУ У 23.1-05393085-002-2004 на смолку кислу сульфатних відділень, яка утворюється як побічний продукт в сатураторі при виробництві сульфату амонію внаслідок полімеризації смолистих з'єднань, нафталіну, сульфату амонію, сірчаної кислоти і використовується при виробництві смоли важкої для дорожнього будівництва, а також як компонент вугільної шихти. Регламентується лише один показник - вміст вільної сірчаної кислоти не більше 3,5%.

3) Кисла смолка цеху ректифікації

Згідно ТУ У 19.1-00190443-033:2014 може використовуватися в якості компонента дорожніх в'язучих матеріалів, а також компонента емульсій, що додаються у вугільну шихту для коксування. Крім того, вона служить сировиною для отримання смолки ректифікації нейтралізованої. За фізико-хімічними показниками повинна відповідати вимогам і нормам, зазначеним в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Технічні вимоги до кислій смоли ректифікації сирого бензолу

Найменування показника	Нормування
Водний показник, рН, в межах	5-10
Масова частка води, %	Не нормується
Масова частка загальної сірки, %	
Щільність при 20 °С, кг/м ³	

4) Смола і масла БХУ

Згідно ТУ У 23.1-00190443-087: 2009 смоли і масла БХУ використовуються в якості компонента дорожніх в'язучих матеріалів, компонента котелень палив, добавки до вугільної шихти для коксування, а також добавки до кам'яновугільної смоли при використанні останньої в якості сировини для виробництва дорожніх в'язучих матеріалів.

Залежно від напрямку використання, суміш смол і масел БХУ випускають трьох марок:

- марка А - для використання в якості компонента котельних палив;
- марка Б - для використання в якості добавки до вугільної шихти для коксування або до кам'яновугільної смоли марки Г;
- марка В - для використання в якості компонента дорожніх в'язучих матеріалів або як добавка до вугільної шихти.

За фізико-хімічними показниками суміш смол і масел БХУ повинна відповідати вимогам і нормам, зазначеним у табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Технічні вимоги до смол і масел БХУ

Найменування показника	Норма для марки		
	А	Б	В
Масова частка загальної сірки в перерахунку на зневоднений продукт, % не більше	3,0	Не нормується	
Масова частка доля механічних домішок в перерахунку на зневоднений продукт, % не більше	3,0	Не нормується	
Температура застигання, °С	15	20	20

Найменування показника	Норма для марки		
	А	Б	В
Зольність в перерахунку на зневоднений продукт, %, не більше	1,5	2,0	5,0
Масова частка води, %, не більше	40,0	70,0	70,0
Допускається при використанні суміші смол та масел в якості добавки до вугільної шихти, масова частка води не більше 85%. При використанні суміші смол та масел всередині підприємства в якості добавки до вугільної шихти допускається масова частка води не більше 92%.			

5) Кислота сірчана регенована

Згідно ТУ У 20.1-00190443-154:2012 за фізико-хімічними показниками кислота сірчана регенована повинна відповідати вимогам і нормам, зазначеним у табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Технічні вимоги до регенованої сірчаної кислоти

Найменування показника	Нормування
Щільність при 20 °С, кг/м ³	1350-1500
Масова частка сірчаної кислоти (у перерахунку на моногідрат), %	40,0-55,0
Масова частка органічних домішок (у перерахунку на вуглець), не більше, %	3,00

6) Розчин вакуум-карбонатного сіркоочищення

Згідно ТУ У 26.6-00190443-146:2009 розчин вакуум-карбонатного сіркоочищення відпрацьований призначений для використання в якості лужного агента для розкладання солей амонію в аміачних колонах, компонента водно-масляних емульсій або добавки для подачі у вугільну шихту, що йде на коксування; для нейтралізації кислотомісних продуктів і відходів, а також в якості одного з сировинних компонентів для виробництва добавок в бетони і будівельні розчини. За фізико-хімічними показниками розчин вакуум-карбонатного сіркоочищення відпрацьований повинен відповідати вимогам і нормам, зазначеним в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Технічні вимоги до розчину вакуум-карбонатного сіркоочищення відпрацьованого

Показник	Нормування
Зовнішній вигляд	Рідина від жовтого до коричневого кольору, допускаються наявність масляних домішок та зважених часток
Щільність при температурі 20 °С, кг/м ³	1050-1200
Водний показник рН	7,0-11,5
Масова концентрація сульфід-іонів, г/дм ³ , не більше	2,0
Масова концентрація нелеткого залишку, г/дм ³ , не менше	200
Масова концентрація сірковмістних з'єднань в перерахунку на сірку, г/дм ³ , не більше	93

7) Поглинальний розчин відпрацьований

Згідно ТУ У 24.1.00190443-090:2008 розчин відпрацьований поглинальний призначається для використання в якості сировинного компонента для виробництва добавок, що використовуються в будівництві. Залежно від технології виробництва РОП випускають двох сортів. За фізико-хімічними показниками він повинен відповідати вимогам і нормам, зазначеним у табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Технічні вимоги до поглинального розчину відпрацьованого

Найменування показника	Нормування	
	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Світло-жовта рідина, можлива наявність колоїдних часток у зваженому стані	
Щільність при температурі 20 °С, кг/м ³ , не менше	1230	1180
Водневий показник рН, в межах	7,5-9,5	7,5-9,5
Масова концентрація натрію тріосульфату, г/дм ³ , не менше	140	80
Масова концентрація натрію роданіду, г/дм ³ , не більше	280	260
Масова частка сухих солей, %, не більше	32	25

Відтак створені чинним законодавством та попитом на продукцію з різними характеристиками обмеження на поводження з відходами дало старт розвитку технологій утилізації та перероблення відходів, в тому числі і коксохімії. Для значної частини відходів коксохімії сьогодні можна знайти найкращі доступні технології утилізації та/або перероблення. Однак, на більшості підприємств, керуючись певними економічними показниками, приймаються рішення, щодо впровадження або розробки певних технологій поводження з відходами, що утворюються на виробництві. При певних обставинах, вони можуть переходити з визначення відходів у визначення побічних продуктів та оцінюватися як товарна продукція [14].

1.3 Вплив відходів коксохімії на навколишнє природне середовище

Наявні на підприємстві промислові відходи можуть становити певну небезпеку для навколишнього середовища в екологічному плані. Вони містять у своєму складі з'єднання, що володіють високим ступенем летючості та при підвищенні температури їх виділення в атмосферу різко зростає.

Вплив відходів коксохімічного виробництва на навколишнє середовище здійснюється за певних умов шляхом цвітіння, випаровування, міграції важких металів і шкідливих речовин у поверхневі та підземні води, ґрунт, атмосферу.

Розчинність хімічних речовин у воді обумовлює їх токсичні властивості та здатність впливати на навколишнє середовище. Визначення розчинності відходів дозволяє, певною мірою, моделювати ступінь вимивання з них атмосферними опадами шкідливих сполук. Розчинність і летючість відходів коксохімічного виробництва АКХЗ представлена в Додатках Г та Ґ відповідно.

З таблиці у Додатку Ґ видно, що з усіх представлених відходів найбільша кількість водорозчинних сполук міститься в кислій смолці.

При цьому, вимивання таких хімічних компонентів як фенол, хлориди, ціаніди, сульфати аміаку, після 10 діб збільшується в порівнянні з вихідним

рівнем. Аналогічна динаміка змін спостерігається і для фусів кам'яновугільних.

Для малотоксичних відходів як порода і «хвості» флотації розчинність під дією атмосферних опадів незначна, що і визначає можливість їх складування.

Що стосується летючості відходів коксохімії, то як видно з таблиці у Додатку Г відходи виділяють значні кількості токсичних сполук, що відносяться до I та II класів небезпеки. Відображення факторингу небезпечних речовин наведено на рис.1.15 це фенол (ГДК - 0,003 мг/м³), формальдегід (ГДК-0,003 мг/м³), піридин (ГДК-0,08 мг/м³), а також 3,4 бенз (а) пірен (ГДК-0,1 мкг/100 м³) [16].

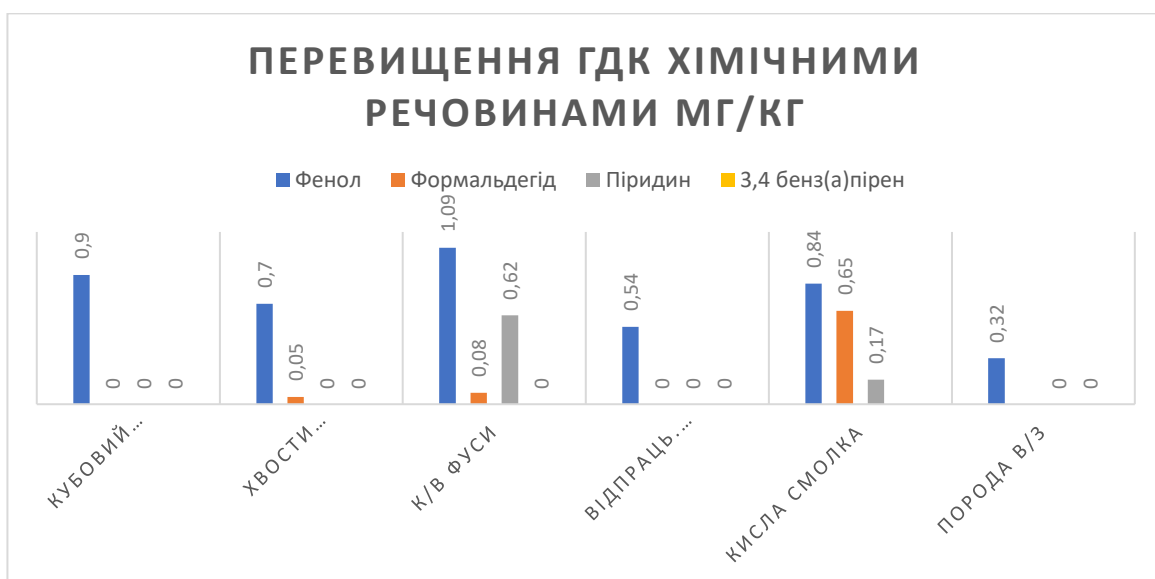


Рисунок 1.15 Факторинг летючості небезпечних речовин з відходів коксохімії

Найбільша кількість шкідливих сполук виділяє в атмосферу кисла смолка. При цьому, спостерігається пряма залежність інтенсивності виділень від температури, особливо по піридину, фенолу, формальдегіду. Значні виділення фенолу, піридину та аміаку мають місце і з кам'яновугільних фусів і «хвостів» флотації.

По породі має місце виділення фенолу та аміаку, але тут найбільш небезпечний фенол, який належить до II класу небезпеки. Однак, все ж найбільшою небезпекою, для довкілля є кисла смолка. Саме цьому, в першу чергу, необхідно утилізувати цей вид відходу, задля виключення можливості її складування.

Кисла смолка використовується для виробництва дорожніх зв'язуючих, а також як добавка при передачі к/в фусів до шихти. Це забезпечує відсутність її складування як на території підприємства, та й за її межами.

Відпрацьований розчин цехів сіркоочищення, полімери бензольного відділення, кубові залишки цеху фталевого ангідриду, також утилізуються в наш час:

- Відпрацьований розчин – як пластифікатор бетону;
- Полімери – для виробництва дорожніх зв'язуючих;
- Кубові залишки – як добавка до шихти для коксування;

Через відсутність достатньо відпрацьованих технологій та необхідності в вагомих коштів для утилізації, складуванню належать порода збагачення (до породних відвалів) та «хвости» флотації (до золошламонакопичувача).

При недостатній зволоженості поверхні породовідвалі та берегової кромки золошламонакопичувача відбувається запилення. При цьому зважені речовини разносяться та осідають на прилеглих територіях і водних поверхнях. Надалі відбуваються процеси вилуговування твердих частинок шламів і породи вуглезбагачення з переходом частини важких металів в рухомі форми та залучення їх в біологічний кругообіг. Відбувається руйнування ґрунтового комплексу, дестабілізація кислотно-лужного потенціалу, посилення хімічної ерозії та зниження екологічної місткості прилеглої території в цілому, міграція токсичних сполук з фільтраційними водами через ложе золошламонакопичувача і накопичувача хімвідходів в ґрунти, поверхневі і підземні води, порушення геохімічного фону і кислотно-

лужного потенціалу ґрунтів, підвищення вмісту важких металів у поверхневих і підземних водах.

Наявність на дні накопичувача хімічних відходів твердої фракції фусів кам'яновугільних та кислої смолки, значною мірою, зменшують показник фільтрації води – 591 м³/добу. Однак, наявність фільтрації з накопичувача підтверджується забрудненням підземних вод нижче за водотоком від нього. Схема впливу фільтраційних вод на підземні води наступна: фільтраційні води хімнакопичувача змішуються з підземними водами, забруднюються мінеральними та органічними речовинами, а потім, потрапляючи в поверхневі водні джерела поглинають з них додаткову кількість кисню для свого окиснення.

При цьому уповільнюються або взагалі припиняються процеси самоочищення водойм, що призводить до загибелі багатьох видів риб та впливає на санітарний режим водойм. Крім того, при хлоруванні таких вод утворюються небезпечні для здоров'я людей і тварин хлорорганічні сполуки, що викликають онкологічні захворювання [17].

Кауфман С.І. [18, 19] зазначав, що на підприємстві були знайдені технічні рішення щодо використання всіх типів відходів хімічних цехів, як вторинної сировини (наприклад кам'яновугільні фуси, кубові залишки фталевого ангідриду, полімерів) або для виробництва компонентів дорожнього в'язучого (це кислі смолки, відпрацьовані поглинальні розчини). Впровадженні в дію закордонні установки для зменшення відходів флотації методом зневоднення концентрату за допомогою реагентів та збагачення шламів. Це дозволило зменшити кількість відходів флотації, що розміщені у зовнішньому шламонакопичувачі на 21,5 тис. т/рік.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Підсумовуючи вище викладене з'ясовано, що відходи від коксохімічних виробництв України у співвідношенні до загального обсягу утворення відходів I-III класів небезпеки становлять 1,3-1,5% тобто 45 тис. т/рік. З них утилізується близько 70% це 31,5 тис. т., а 30% це 13,5 тис. т видалається на МВВ або на звалищах різних типів. При цьому заскладованих відходів I-III класів небезпеки за весь час ведення статзвітності близько 73 млрд т, діючих установок з утилізації 782 шт. що утилізують щорічно 15902,9 тис.т/рік відходів I-IV класів небезпеки. Спостерігається тенденція до зменшення таких установок та залишкової потужності МВВ, а також факт недостатньої кількості сучасних та потужних установок для утилізації або перероблення різних видів відходів.

2. Чинним законодавством України в області охорони навколишнього природного середовища, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки створені та впроваджені такі умови, при яких, вже довгий час, залишається неможливим вивезення специфічних коксохімічних відходів в накопичувачі (рідких і смолистих відходів), на полігони, звалища, відвали (твердих відходів). Це, в свою чергу, зумовило інтенсивну розробку та впровадження основ циркулярної економіки замкнутого технологічного циклу коксохімічного виробництва.

3. Розглянуті відомі технології поводження та технічні умови для продуктів, що за певних умов перейшли від поняття відходів до товарної продукції. Завдяки цьому можна розділити шляхи поводження на такі напрями як: дорожні в'язучі та будівельні компоненти; котельні палива та добавки до палив; повернення до технологічного процесу в якості сполучного вугільної шихти.

4. Визначено основні напрями впливу на навколишнє природне середовище відходів коксохімічних виробництв. Такий антропогенний вплив здійснюється за певних умов шляхом цвітіння, випаровування, міграції

важких металів і шкідливих речовин у поверхневі і підземні води, ґрунт, атмосферу.

5. Розглянута інформація з лабораторних вимірювань розчинності та летючості відходів коксохімії, дала змогу виявити найбільш негативно впливові відходи коксохімічних виробництв, такі як кисла смолка, кам'яновугільні фуси, «хвости» флотації. Лабораторними вимірюваннями доведено, що найбільший вплив на довкілля має кисла смолка сульфатного виробництва.

6. Проблема утилізації відходів коксохімії дуже актуальна, особливо як для Донбасу, при умовах стихійного закриття шахт із погіршенням якості початкової сировини для коксохімії, так і для України в цілому оскільки технічно можливо використання породи, «хвостів» флотації, фусів, кислої смолки, смол БХУ, низькосортного, обводненого та засоленого вугілля та інш. в процесах газифікації з виробництвом електроенергії, палива та будівельних матеріалів.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛЯХІВ ПОВОДЖЕННЯ З ВУГЛЕЦЕВМІСНИМИ ВІДХОДАМИ ВИРОБНИЦТВА КОКСОПРОДУКТІВ

З кожним роком технології з утилізації відходів виробництва потребують інноваційних рішень, вдосконалення технологій та впровадження більш ефективних заходів, щодо можливостей використання відходів в технологічному циклі виробництва.

Найбільш ефективним для коксохімічних підприємств є спосіб утилізації (знешкодження) відходів введенням їх у шихту для коксування з дотриманням вимог, що забезпечують збереження основних фондів, що запобігають погіршенню якості продукції та екологічних показників [20].

Піролітичній переробці в коксових печах у вигляді присадки до вугільної шихти доцільно піддавати відходи, що містять у своєму складі органічні речовини та матеріали. При цьому тверда складова продуктів термохімічної деструкції відходів перейде у вуглець і золу коксу, а газоподібна – коксовий газ.

2.1 Технологічні методи утилізації вуглецевмісних відходів

У світі накопичено значний досвід поводження з відходами [21, 23, 24]. Застосовувані на практиці способи розв'язання проблеми відходів у переважній більшості зводяться до пасивних методів, що включають компактування, капсулювання, поховання, у тому числі у воді, або складування на полігонах. Зрозуміло, що це методи як вирішують екологічних проблем, а і є економічно вигідними, оскільки вирішують питання ресурсозбереження, оскільки де вони передбачають використання високого енергохімічного потенціалу відходів.

Пропонуються активні методи переробки відходів, пов'язані здебільшого з термічними та іншими впливами, що призводять до їх

структурно-хімічних перетворень. До них відносяться спалювання, рідкофазне окиснення, гетерогенний каталіз, газифікація, піроліз, термоліз, плазмовий, вогневий методи, різні біотехнологічні процеси.

Метод спалювання є одним із домінуючих, що використовуються на практиці. Так у Швейцарії спалюється до 80% відходів, у Японії -68-72%; Данії – 65%; у Швеції – 65%; США – 40%; Німеччині – 30-40%; Франції – 35%; Голландії – 32%; Італії – до 10%; в Україні 0,3%, рис. 2.1 [1, 25, 26, 27].

Для цього використовують різні високотемпературні агрегати. Значна кількість заводів зі спалювання відходів оснащена обладнанням із шаровими топками або без них із робочою температурою 900-1000°C. До останнього із зазначених типів печей відносяться подові, барабанні, камерні та ін. печі. Газоподібні горючі компоненти, що виділяються, в таких печах догорають в обсязі пічної камери, а продуктом переробки негорючих компонентів є зола. Застосовуються також печі з вищою робочою температурою, досягає 1400-1600°C, що забезпечує отримання незгорілих компонентів у вигляді сплавів металів та шлаків. Більшість сміттєспалювальних заводів використовує вогневий метод знешкодження промислових та побутових відходів.

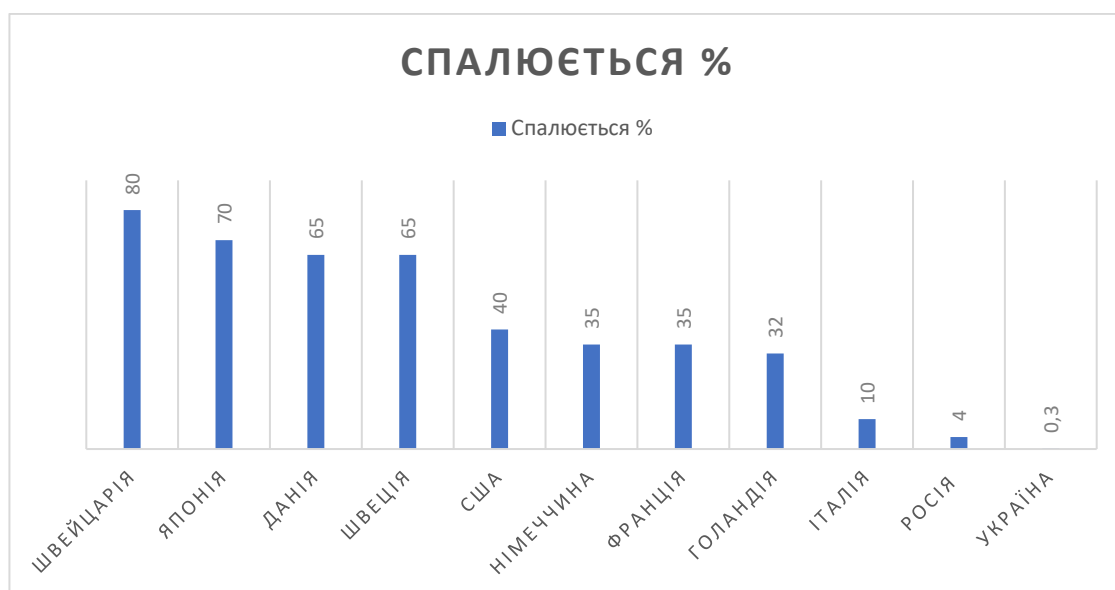


Рисунок 2.1 – Процент відходів, що спалюється в різних країнах

Застосування методу спалювання також не дозволяє повністю вирішити екологічні проблеми через небезпеку вторинних викидів у довкілля. При спалюванні відходів в окислювальній та слабо-відновній атмосфері при температурі нижче 980°C в навколишнє середовище поряд з CO_2 та H_2O викидаються сполуки сірки, оксиди азоту та тверді частинки. За наявності у відходах органічних речовин, містять хлор, можуть утворюватися поліхлоровані ди-бензо-п-діоксини $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{-xC}_{1x}\text{O}_2$ (ПХДД) і поліхлоровані дибензо-п-фурані (ПХДФ), які перебувають у газоподібному стані. Цей клас різних сполук зазвичай позначають поняттями "діоксини" та "фурани". Ці сполуки, на думку фахівців, є одними з найнебезпечніших токсинів. До того ж саме спалювання є найсерйознішим джерелом парникових газів, особливо діоксиду вуглецю.

При спалюванні не використовується хімічний потенціал відходів.

Метод вогневого знешкодження та переробки рідких, твердих, пастоподібних та газоподібних відходів найбільш універсальний, надійний та ефективний у порівнянні з іншими термічними методами. Сутність його полягає у спалюванні горючих відходів або вогневій обробці негорючих відходів високотемпературними (понад 1000°C) продуктами згоряння палива. Токсичні компоненти зазнають окислення, термічного розкладання та інших хімічних перетворень з утворенням нешкідливих газів (CO_2 , H_2O , N_2) та твердих залишків (оксидів металів, солей).

Вогневий метод знайшов широке застосування у вітчизняній промисловості для знешкодження рідких та газоподібних відходів, а за кордоном і для знешкодження твердих та пастоподібних відходів.

На початковому розвитку вогневого методу спеціальні реактори для знешкодження та переробки відходів не розроблялися. Незначну кількість рідких та газоподібних відходів, що піддавалися вогневому знешкодженню, направляли в технологічні та енергетичні установки (металургійні печі, топки котельних агрегатів) або знищували відкритим способом у суміші з рідким паливом (тверді та пастоподібні відходи). В даний час для вогневого

знешкодження рідких, твердих, пастоподібних і газоподібних відходів застосовують різні типи топків, печей і реакторів: шарові, барабанні обертові, камерні, шахтні, циклонні та ін.

Для знешкодження особливо небезпечних, отруйних та неутилізованих відходів вогневий метод є найбільш доцільним.

Рідкофазне окислення або метод "мокрого" спалювання (метод Циммермана) використовується в основному для знешкодження рідких відходів та опадів стічних вод. Він полягає в окисненні киснем повітря органічних та елементно-органічних сполук при 150-350°C тиском 2-28 МПа. Залежно від умов процесу (температури, тиску, концентрації домішок, кількості окислювачів та часу взаємодії сполук) органічні домішки окислюються або повністю до CO_2 , H_2O і N_2 , або до проміжних кисневмісних сполук, в основному, оцтової та мурашиної кислот. Продуктами окислення елементоорганічних сполук є додатково розчини солей та оксиди металів.

Основна перевага методу – менші в порівнянні з іншими витрати енергії. Недоліки: висока вартість обладнання, сильна корозія, утворення накипу на теплообмінниках, неможливість повного окислення ряду органічних сполук та знешкодження стічних вод з високою температурою загоряння. Метод не знайшов широкого застосування нашої країні та за кордоном.

Метод гетерофазного каталізу використовується для знешкодження газоподібних (термокаталітичне окиснення та відновлення) та рідких відходів (парофазне каталітичне окиснення). У процесі парофазного каталітичного окиснення органічні домішки стічних вод переводять у парогазову фазу з наступним каталітичним окисненням киснем повітря. За наявності у воді нелетких домішок метод доповнюють вогневим знешкодженням забруднювачів та стоків, тобто. він є складовою комбінованих методів знешкодження стічних вод.

Метод газифікації може бути використаний для отримання паливного газу, смоли та шлаку в процесі знешкодження твердих, рідких та пастоподібних відходів. Гази, що утворюються, можуть бути використані як

енергетичне і технологічне паливо, а смола - як хімічна сировина. Газифікацію можна проводити на повітряному, пароповітряному і парокисневому дутті в механізованих газогенераторах шахтного типу з колосниковими решітками, що обертаються, і твердим шлаковидаленням; у газогенераторах із псевдозрідженим шаром або у шахтних газогенераторах із фурменною подачею дуття та рідким шлаковидаленням. Залежно від використовуваного дуття при прямоточній або протиточній подачі відходів одержують газ, характеристики якого обумовлюють або утилізацію його на місці (з низькою теплотою згоряння - 3,5-6,0 МДж/м³, або на відстані від газогенератора (газ з підвищеною теплотою згоряння). - до 16 МДж/м³).

Утворення газу, смоли та шлаку залежить від складу відходів і технології, метод газифікації відходів не отримав поки що широкого поширення і знаходиться в стадії розробки та випробування дослідно-промислових установках.

Метод плазмового знешкодження відходів почав застосовуватися нещодавно. Перші експерименти використання плазмового методу для знешкодження небезпечних відходів показали, що він альтернативний спалюванню, що забруднює довкілля продуктами згоряння, і переважний при переробці особливо токсичних, канцерогенних та ін. небезпечних відходів, які важко піддаються знешкодженню іншими методами.

Інтенсивність плазмохімічних процесів вища, ніж термічних та термокаталітичних. При взаємодії з плазмовим струменем робочого газу швидкість деструкції речовин, що подаються, різко збільшується, що забезпечує високий ступінь перетворення сировини в цільові продукти, низький вихід побічних продуктів. Плазмохімічні реактори мають більш високу питому продуктивність реакційного обсягу (50-100 разів) порівняно з термічними. Плазмохімічні процеси досить гнучкі за сировиною, дозволяють переробляти органічні продукти, у тому числі відходи різного хімічного складу та фазового стану (газоподібні, рідкі, тверді). Залежно від виду плазмоутворюючого газу, технологічної спрямованості процесу та органічної

сировини можна отримувати ненасичені вуглеводні (ацетилен, етилен, пропілен), технічний вуглець (сажу), паливний газ та інші продукти.

Висока температура (5000°K) та енергія плазмового струменя дозволяють: виробляти процес деструкції органічних продуктів з високим ступенем перетворення; знешкоджувати важкогорючі та негорючі відходи; забезпечувати високу питому продуктивність реакційного обсягу.

Відзначено такі переваги плазмового методу для знешкодження відходів: плазмова дуга має надзвичайно високу випромінювальну енергію та високий ступінь перенесення тепла в порівнянні зі звичайним полум'ям; плазмовий процес є по суті піролітичним і, порівняно зі спалюванням, що вимагає для повного розкладання матеріалу до 150% надлишку повітря, може протікати в безкисневому середовищі, утворюючи значно меншу кількість побічних газоподібних продуктів; плазмовий метод має дуже короткий цикл; компактність плазмового обладнання дозволяє створювати мобільні переробні установки, які можна перевозити на місце знешкодження відходів.

Недоліки плазмового методу: потенційні проблеми стійкості дуги через високі температури (близько 10000°C у центральній частині дуги); необхідність вибору високостійких вогнетривких матеріалів; високі вимоги до обслуговуючого персоналу, оскільки плазмова дуга чутлива до багатьох параметрів.

Розвиток плазмохімічних методів дозволяє оцінити перспективність їх для знешкодження муніципальних відходів: приблизно 80% (за масою) цих відходів може бути перетворено на газ. Газова фаза (за обсягом) складається з H_2 (41%), CO (30%), N_2 (16%), CO_2 (8%), C_xH_y (4%) та інші (1%).

Утилізація газів, що утворюються з 1 тони відходів, при витраті 500 кВт/год електроенергії дозволяє отримати до 800 кВт/год електроенергії від 250 до 350 л. метанолу, 3,5 т пари. Тверді залишки - приблизно 20% по масі від початкової маси відходів - представляють стерильні засклені гранули, які можуть бути використані в будівництві, оскільки вміст токсичних речовин в

них в 50-200 разів нижче ГДК. Небезпечні органічні відходи знешкоджуються плазмовим шляхом на 99,9%.

Біорозкладання, що застосовується для знешкодження відходів - одна з галузей індустрії переробки відходів, що найбільш швидко розвиваються, в т.ч. небезпечні.

Загальновизнано, що біологічні методи розкладання органічних забруднень вважаються найбільш екологічно прийнятними та економічно ефективними.

Використання біологічних систем обробки відходів у хімічній промисловості відоме давно. Цей спосіб найбільше адаптований до очищення забруднених стоків. Нині багато розбавлених промислових відходів обробляють біологічними способами. Зазвичай - це окислювальна, що здійснюється в аеротенках, біофільтри та біопруди, аеробна переробка стоків.

Технологія процесу біорозкладання відходів різна - у біопрудах (рідкі відходи), біореакторах (рідкі, пастоподібні, тверді), біофільтрах (газоподібні), у ґрунті. Існують інші модифікації біотехнологій.

Істотними недоліками аеробних технологій, особливо при обробці концентрованих стічних вод, є енерговитрати на аерацію і проблеми, пов'язані з обробкою та утилізацією великих кількостей надлишкового мулу, що утворюється (до 1-1,5 кг біомаси мікроорганізмів на кожен віддалений кілограм органічних речовин). Виключити зазначені недоліки допомагає анаеробна обробка стічних вод методом метанового зброджування. При цьому не потрібні витрати енергії на аерацію (що важливо в умовах енергетичної кризи), зменшується обсяг опадів і, крім того, утворюється цінне органічне паливо - метан.

Технології анаеробного розкладання органічних відходів розроблені та використовуються в основному для очищення стічних вод.

2.2 Піроліз вуглецевмісних відходів

Піроліз відходів - метод термічної переробки відходів, що забезпечує їх високоефективне знешкодження та використання як паливо та хімічну сировину, що сприяє створенню безвідходних та маловідходних технологій та раціональному використанню природних ресурсів [21].

Піроліз - це процес розкладання органічних сполук під дією високих температур за відсутності чи нестачі кисню.

Загальна схема піролізу представляється (рис. 2.2) наступним чином: вуглецевмісна сировина + $Q \Rightarrow$ твердий залишок + рідкі продукти + гази $\pm Q_1$; (де Q - додаткове тепло, Q_1 - вторинне тепло). Якісний і кількісний склад продуктів піролізу визначається складом піролізованих матеріалів та умовами процесу.

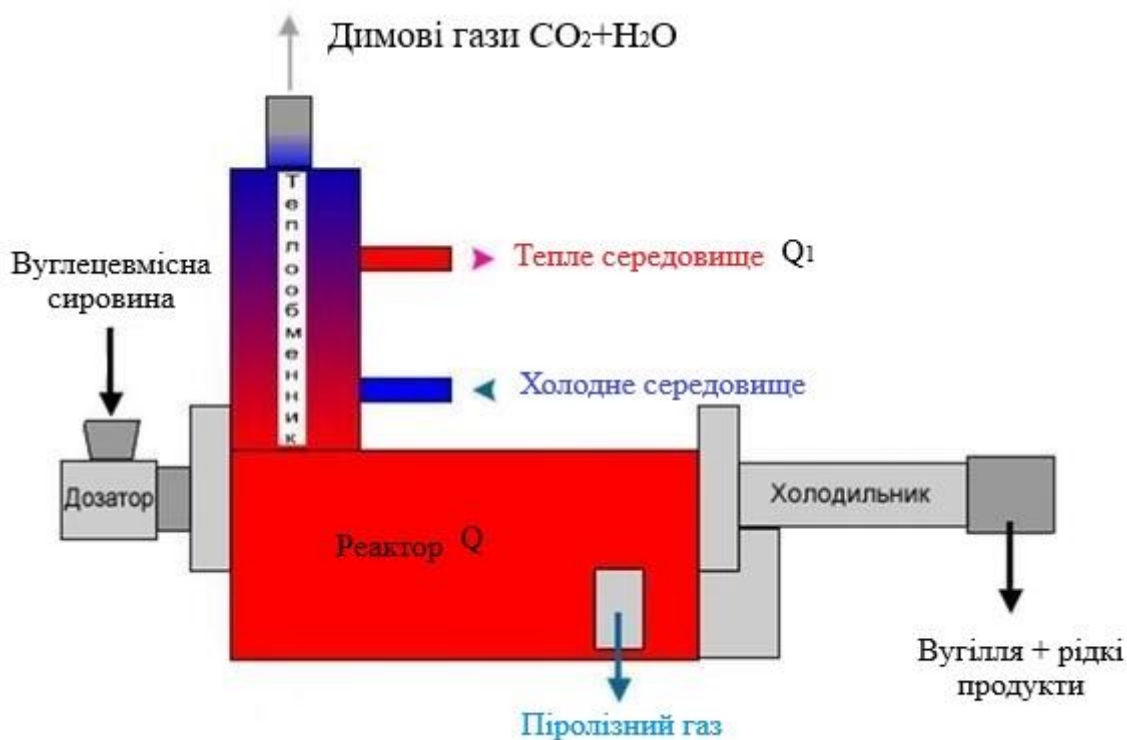


Рисунок 2.2 – Загальна схема піролізу твердих вуглецевмісних продуктів

Процес піролізу, який визначається як "суха перегонка", залежно від температурного режиму поділяється:

- на низькотемпературний піроліз або напівкоксування ($450-550^{\circ}\text{C}$), при якому максимальний вихід рідких продуктів та твердого залишку (напівкоксу) та мінімальний вихід піролізних газів з високою теплотою згорання;

- середньо температурний піроліз - напівкоксування (до 800°C), коли збільшується вихід піролізного газу з меншою теплотою згорання і, відповідно, зменшується вихід рідких продуктів та коксового залишку;

- Високотемпературний піроліз - Коксування ($900-1050^{\circ}\text{C}$) призводить до максимального виходу піролізних газів з мінімальною теплотою згорання.

Модифікацією сухої перегонки (сухого піролізу) є процес термічного розкладання відходів при їх частковому спалюванні або контакті з продуктами згорання палива - окислювальний піроліз, що протікає у дві стадії. На першій стадії термічної обробки при нагріванні відходів відокремлюються леткі компоненти (гарячі гази, пари води та інш.) від нелетких (обвуглених залишок, зола). На другій стадії леткі компоненти (піролізний газ) спалюють у звичайних, топкових пристроях (інсинераторах). Кокс, що утворюється, можна використовувати як паливо і в інших цілях.

Метод окислювального піролізу зі спалюванням піролізних газів універсальний щодо фракційного складу та фазового стану відходів, їх вологості та зольності. Цим методом можна ліквідувати відходи, пряме спалювання яких утруднене. Метод особливо корисний для ліквідації небезпечних відходів, тому що спалювання виділених на стадії піролізу летких компонентів практично повністю їх знищує.

Піролізу найчастіше піддають пастоподібні відходи, вологі опади, пластмаси, шлами з великим вмістом золи, землю, забруднену мазутом, маслами та іншими сполуками, відходи, що містять солі та метали, які плавляться і виганяються за нормальних умов спалювання, автомобільний скрап та ін.

Обладнання, що використовується для піролізу, буває різною конструкцією, причому основна вимога для нього - відсутність кисню повітря в робочій зоні піролізера. Сухий піроліз зазвичай проводиться в реакторах із

зовнішнім та внутрішнім обігрівом. Так, зовнішній обігрів застосовують у вертикальних ретортах і обертових барабанних реакторах. Піролізні гази, що утворюються при сухій перегонці, характеризуються високою теплотою згоряння і зазвичай не розбавляються газовими теплоносіями.

Внутрішній обігрів використовується у вертикальних шахтних піролізерах, барабанах, що обертаються, з псевдозрідженим шаром. Теплоносієм при цьому служать нагріті до 600-900 ° С, що не містять кисень інертні та горючі гази, які не реагують з відходами. Найбільш доцільний як теплоносієм рециркулюючий піролізний газ.

Регулярно з'являються публікації, присвячені вдосконаленню конструкції піролізерів та самого процесу. Відзначено, що в нашій країні та за кордоном наразі створено лише дослідно-промислові установки, на яких проводяться дослідження у таких напрямках:

1. Суха перегонка (сухий піроліз) та/або газифікація муніципальних відходів, які використовуються для генерування газоподібного палива. Гетерогенні суміші відходів (старі шини, опади стічних вод тощо) обробляються при 800-1000 °С. Недолік цього способу - необхідність подрібнення попередньо відсортованих відходів, що потребує додаткових витрат;

Так існує достатньо інформації щодо утилізації муніципальних відходів із побічними продуктами коксохімічних виробництв [22]. Отримана інформація, показала, що додавання побічних продуктів КХП може вирішити проблему високої вологості ТПВ.

А аналіз показника, що визначає енергетичну цінність отриманих сумішей, теплоти їх згоряння, дає змогу вважати, що введення побічних продуктів КХП дозволить зменшити витрату природного газу для спалювання ТПВ. Ще одну проблему смітє-спалювальних заводів (ССЗ) – не ефективне спалювання шару ТПВ, за рахунок його провалу через колосники потоками газу можна вирішити за допомогою додавання побічних продуктів КХП та їх подальшим брикетуванням [28, 29].

2. Суха перегонка та/або газифікація промислових відходів головним чином для утилізації речовин. Гомогенізовані специфічні промислові відходи з високим вмістом органічних речовин (пластмаси, гума, старі шини та ін.) обробляються при 500-700°C.

Цей спосіб практикується малими дослідними установками та базується на подрібненні зношених шин та гумових виробів до розміру від 0,065 до 5,0 мм із додаванням побічних продуктів коксохімічної промисловості разом до робочої шихти у співвідношенні 1 : 2-1 : 0,5 з гумовмісними 3-5% від маси шихти [30].

3. Окислювальний піроліз (термоліз), тобто комбінація сухої перегонки (і/або газифікації) та спалювання для знешкодження небезпечних та муніципальних відходів. Стадія піролізу перед спалюванням відходів зменшує кількість димових газів, що завдають шкоди навколишньому середовищу. Поряд із тепловою енергією на подібних установках виробляється придатний для використання у будівництві гранульований шлак. Недоліком методу є необхідність подрібнення відходів, іноді потрібне їхнє сортування, оскільки не всі змішані відходи дають ефективний результат піролізу.

Всі перераховані вище методи активної переробки відходів - заходи дорогі, що вимагають надійного та ефективного промислового обладнання, великих капіталовкладень. Тому, незважаючи на те, що в даний час у всьому світі активно ведуться дослідження та розробка техніки та технологій для переробки та знешкодження відходів, доведення цих пропозицій до практичної реалізації в промисловості нашкоджується на численні труднощі фінансового, технічного та соціального характеру.

З погляду практики якнайшвидшого впровадження ідей використання відходів з найменшими витратами становлять інтерес переконання авторів у тому, що універсальною галуззю для переробки більшої частини техногенних та побутових відходів є металургія [31-36]. Переконання авторів ґрунтуються на тому, що металургія протягом уже 600 років відіграє роль своєрідного

технічного авангарду, що прокладає нові шляхи науково-технічного прогресу. Крім того, сучасні металургійні технології та діючі агрегати придатні для роботи при низьких і високих температурах, у великому діапазоні тисків, при різному окисно-відновному потенціалі газового середовища, при різноманітному гранулометричному складі матеріалу, що переробляється. І, нарешті, багатотоннажність відходів вимагає для переробки високопродуктивних та екологічно безпечних агрегатів - такими є коксові печі металургійного виробництва.

У коксових печах можна здійснити раціональніший і екологічно безпечніший спосіб переробки промислових та побутових відходів (у суміші з вугіллям чи індивідуально), тобто у коксових печах можна вести процес переробки відходів піролізом. Найбільш повно потенціал вугілля та відходів використовується при високотемпературному піролізі. Крім твердого продукту будуть вироблятися газ та рідкі продукти. Процес коксування вугільної шихти з добавками відходів без погіршення якості одержуваного коксу можна вести в коксових печах, що діють.

Інші види коксу, до яких не пред'являють таких жорстких вимог щодо міцності та реакційної здатності, як до доменного (газогенераторний кокс, для вдування в горн доменної печі, побутове паливо тощо), можна отримувати в потужностях коксохімічного виробництва, що вивільняються. При цьому для коксування можна використовувати багатозольне вугілля, що не спікається, зменшивши тим самим собівартість коксу і заощадивши особливо цінне та дефіцитне вугілля, частка яких у загальному балансі вугілля, що видобувається, незначна.

Сучасна технологія коксування забезпечує повну відсутність газопилових викидів у повітря. Відведення, уловлювання та переробка летких продуктів здійснюється хімічним крилом коксохімічного виробництва. Запобігається пряме спалювання вугілля і відходів, токсичні тверді речовини, що є в перероблюваних матеріалах, зв'язуються у твердому залишку або золі. Коксохімічне виробництво в майбутньому не тільки збережеться, а й отримає

подальший розвиток, оскільки кількість найбільш дефіцитних палив (нафта, газ), що не відновлюються, не тільки не зростатиме, а, безумовно, сильно скоротиться. Використання найпоширенішого на Землі твердого палива (кам'яне та буре вугілля та ін.) буде пов'язане з його попередньою глибокою переробкою (вилучення цінних попутних компонентів) та подальшим використанням мікроелементів, що знаходяться в органічній масі та золі. Усі види твердих палив перед їх використанням будуть коксуватися, оскільки коксохімічне виробництво є джерелом, і в ряді випадків - єдиним, особливо цінних продуктів, таких, як, наприклад, група важливих медичних препаратів, у т.ч. дитячих ліків та ін.

Крім того, використання вугілля та інших органічних матеріалів, що розкладаються, без попередньої обробки означає неконтрольований викид летючих в атмосферу, що означає нову і більш серйозну небезпеку для навколишнього середовища та ресурсні втрати через відсутність можливості використання летких речовин – цієї виключно цінної хімічної сировини.

Ряд авторів [34, 36, 37] пропонує використовувати для переробки відходів термолізом коксохімічне виробництво з його великим переробним потенціалом та інфраструктурою, але тільки в частині використання систем уловлювання летких продуктів коксування та очищення стічних вод. Коксові печі, як вважають автори, через обмежені можливості керувати процесом для цих цілей не пристосовані, а вивантаження твердого залишку продукту термолізу після завершення процесу термічного розкладання дуже ускладнене у зв'язку з технічними труднощами при його виштовхуванні.

Таким чином, з усіх запропонованих методів переробки відходів найперспективнішим є піроліз, який може бути здійснений у коксових печах.

2.3 Утилізація вуглецевмісних відходів у шихті на коксування

Неможливо розраховувати, що у найближчому майбутньому нашої країні сформується та затвердяться ефективні технології переробки всіх

вироблених відходів, тоді як дефіцит сировинних ресурсів і стан довкілля вимагають швидкого вирішення цієї проблеми.

Коксохімічна промисловість за своїми масштабами, наявності досить досконалих систем уловлювання продуктів коксування та очищення стічних вод, крім свого прямого призначення, може бути представлена як унікальний технічний комплекс з утилізації різних органічних матеріалів, що розкладаються.

Перелічені переваги технології переробки відходів на коксохімічних підприємствах висловляться зрештою у досягненні значного екологічного, економічного та соціального ефекту, що робить таку технологію дуже привабливою та перспективною для освоєння.

2.3.1 Утилізація спекуючих відходів

В даний час при виробництві коксу використання органічних відходів у вугільних шихтах вже знаходить досить широке застосування. У зв'язку з дефіцитом коксівного вугілля і перебоями в постачанні на коксохімічні підприємства [38, 40], все більший інтерес викликають ресурсозберігаючі технології, що здійснюються шляхом використання в шихтах для коксування менш дефіцитних продуктів, відходів різних виробництв. Тим самим вирішується і проблема утилізації останніх. На більшості коксохімічних підприємств відходи застосовують як присадку до шихти. Таким чином, усі компоненти при коксуванні перетворюються на товарні продукти. Введення добавок у шихту сприяє поліпшенню якості коксу; одночасно збільшується і вихід цінних хімічних продуктів. Крім того, включення до складу шихт для коксування менш дефіцитних низькометаморфізованого коксового слабоспікаючого вугілля призводить до схуднення шихт і погіршення властивостей міцності одержуваного коксу [40]. Одним із способів збереження якості коксу є введення до шихти добавок, що спікають.

Встановлено [41-44], що якість коксу значно покращується лише в тому випадку, якщо органічні добавки утворюють при термічній обробці так звану мезофазу (рідкокристалічний стан). Таку властивість мають деякі бітуми, наприклад, нафтового і вугільного походження.

У Південній Кореї Дослідницьким інститутом промислової науки і технології спільно з металургійною фірмою "POSCO" з метою збільшення вмісту вугілля, що не спікається, в шихті для виробництва металургійного коксу проведено дослідження з коксування вугільних шихт з бітумінозними добавками [45, 46].

Цим же інститутом [46] проведено дослідження з метою одержання на основі кам'яновугільних фусів твердих матеріалів достатньо високої міцності та прийнятної пористості, придатних для подальшого використання як компоненти вугільної шихти для виробництва металургійного коксу, позбавлених недоліків фусів-забруднення конвеєрів шихти, забивання завантажувальних люків коксових печей, збільшення тиску розпирання шихти при коксуванні тощо.

Для одержання з фусів матеріалу, придатного для виробництва коксу, видалили низькокиплячі компоненти з невеликою молекулярною масою і провели реакцію полімеризації.

Вивчено процес спікання кам'яновугільних фусів самотійно або у суміші з вуглецевими матеріалами (коковим пилом з УСТК) при 230-330°C протягом 0,5-1 години в умовах продування азотом або повітрям.

Продукт, отриманий спіканням кам'яновугільних фусів (спік), може бути використаний у виробництві коксів, причому цей спік має модифікуючу здатність по відношенню до вугіллям, що не спікаються, або звичайної вугільної шихті подібно твердого пеку. Цінність спіку підвищується добавками до вихідних фусів коксового пилу.

Щоб усунути негативний ефект "залипання" смоловмісних відходів коксохімічного виробництва при подачі їх в шихту, дослідники [47] пропонують попереднє подрібнення відходів у дрібних класах вугілля. На

спеціальній установці отримують гранульований сипкий матеріал. В результаті досягається позитивний ефект за рахунок утилізації відходів виробництва, підвищення вугільного завантаження, поліпшення спікання шихти і якості коксу, що отримується з неї.

При введенні в шихту кам'яновугільних фусів у кількості 8-12% і при зниженні вмісту вугілля марок К і Ж від 42% до 23% якість коксу не тільки не знижується, а й спостерігається підвищення показника P_{25} з 93 до 94,5%.

Діапазон зміни вмісту некондиційної смоли у шихті становив 3-10%. Для всіх випадків якість коксу при цьому покращувалася. Але помічено стійку тенденцію зниження виходу валового коксу, отриманого із шихт з добавкою кам'яновугільної смоли. Максимальне поліпшення якості коксу досягається при введенні в шихту кам'яновугільних смоли в кількості 3-5% і фусів від 5 до 8%.

Раціональним представляється попередня підготовка фусів для подачі в шихту з отриманням рухомого, текучого, придатного для транспортування трубопроводами продукту. Можливість отримання такого продукту була показана в ряді досліджень – це або розведення фусів мазутом, антраценовим маслом, або їх подрібнення в середовищі кам'яновугільної смоли або антраценового масла в кульовому млині [48, 49].

Дослідниками [48] вивчено можливість заміни зазначених продуктів на менш цінні розріджувачі - полімери регенерації поглинального масла (полімери), кубові залишки ректифікації сирого бензолу (кубові) та емульсія установки утилізації рідких відходів хімічних цехів (емульсія), вологістю не більше 45%. Встановлено, що подрібнення фусів до залишку 6,5-10,5% на ситі 0,05 мм і одержання при цьому стійкого до виділення осаду продукту може бути здійснено в кожному з досліджених розріджувачів, тобто в "кубових", "полімерах", "емульсії".

2.3.2 Утилізація рідких відходів

У роботі [50] проводили обсмалювання вугілля хімічними відходами коксохімічного виробництва з метою зниження вмісту в них мікрочастинок. Як компоненти для обсмалювання використовували полімери, пекові дистиляти та емульсію, що складається з відходів хімічних цехів (полімери, кубові залишки, пековий дистилят, антраценова олія).

Найбільш ефективним компонентом для оздоблення пилоподібних частинок далися полімери. При подачі їх у кількості 5% отримали максимальний ефект: кількість дрібних класів знизилася відповідно: <0,5 мм на 54,2; <1 мм на 13,5%. Більш тонкі класи (<0,1 мм) при подачі як полімерів, так і пекових дистилятів практично зникли.

У виробничих умовах вивчення властивостей вугільної шихти, кам'яновугільної смоли та доменного коксу підтвердило ефективність обсмалювання вугільних концентратів. Якість коксу не погіршилася. Відзначено зниження кількості пилоподібних частинок у шихті та підвищення її насипної щільності. Відбулося суттєве поліпшення якості кам'яновугільної смоли по зольності, щільності та вмісту нерозчинних речовин у хіноліні. Поліпшився стан газовідвідної системи.

Автори [51] пропонують вуглецевмісні органічні відходи подавати в шихту для коксування у вигляді концентрату масляного гранулювання вугільної дрібниці. При цьому зменшуються втрати вуглеводневої сировини. Збільшується насипна густина вугільної шихти. Зокрема, частка масляного концентрату в шихті 20% дозволяє збільшити насипну щільність з 760 до 825 кг/м³. У процесі олійного гранулювання відбувається знесолення великого вугільного шламу, який неможливо ефективно знесолити іншими методами збагачення.

2.3.3 Утилізація хімічних відходів цехів КХП

У хімічних цехах коксохімічних підприємств (КХП) одержують до 0,5 млн. тонн на рік відходів виробництва [52]. Ці відходи умовно об'єднують у чотири групи: нейтральні органічні відходи, концентровані розчини мінеральних солей, відпрацьовані кислоти та інші - лужні води, вапняні шлами, фенольні стічні води. Усього налічується 10 видів відходів хімічних цехів. Крім того, наявність цехів фталевого ангідриду на КХП дає ще 4 види відходів, що вивозяться у відвал. Якісна характеристика більшості відходів добре вивчена [53].

На КХП вирішено питання щодо утилізації багатотоннажних відходів шляхом їх введення у вугільну шихту. Процес здійснюється окремо для фусів та смолок на відповідних установках. Сутність методу утилізації, фусів полягає в дозуванні розігрітих до 85-100 ° С відходів з бункера шнековим живильником на шар шихти, що рухається. Технологія реалізована на низці підприємств [54-60].

Спосіб утилізації кислих смолок сульфатного відділення і цеху ректифікації бензолу полягає в їх змішуванні, і нейтралізації лужними стоками [53, 54, 61], відстійними оліями біохімічної установки [58], вапняними шламами [62-64] з отриманням "масло у воді" і подачі її на шар шихти, що рухається. Ефективність запропонованого методу знешкодження не підлягає сумніву, відходи переходять у продукти коксування, використовуються, забезпечуючи певний економічний ефект. Поряд з перевагами, таке технічне рішення має ряд істотних недоліків: зависання шихти у вугільних вежах, нерівномірна подача присадки на транспортну стрічку, наявність у присадці летких продуктів, що ускладнює експлуатацію обладнання вуглепідготовчого цеху та погіршує умови праці [65, 66], а також збільшення тиску розпирання шихти при коксуванні, оскільки вміст смоли у фусах перевищує 50% [67].

З метою запобігання налипанню смоли на транспортерні стрічки та внутрішні поверхні бункерів запропоновано метод утилізації смолистих

відходів їх термічною обробкою в кільцевій печі. При термічній обробці суміші масел і смол фенольних відстійників і полімерів бензольного відділення вихід коксу становить, відповідно: 20 і 12, смоли 54 і 57%, а вихід коксового залишку при переробці фусів дорівнює 41,2% [68, 69].

Враховуючи властивості фусів, полімерів та кислої смолки, було запропоновано використовувати їх як сполучну суміш для брикетування вугільної шихти. Сполучна суміш складалася з двох частин фусів і по одній частині полімерів та кислої смолки. Найбільш міцними були брикети, що складаються з 7-10% сполучної суміші і 93-90% вугілля. Шихта для коксування містила до 25% брикетів. Кокс, отриманий із дослідної шихти, не відрізнявся від виробничого [70].

У Південній Кореї проведено дослідження з кваліфікованого використання кам'яновугільних фусів з метою отримання на основі фусів твердих матеріалів високої міцності і пористості для подальшого використання як компонентів вугільної шихти. Вивчено процес спікання кам'яновугільних фусів самотійно або в суміші з коксовим пилом при температурі 230-300°C протягом 0,5-1 год, в умовах продувки азотом або повітрям. Показано, що спік має модифікуючу здатність до вугілля, що не спікається [67]. У результаті досліджень встановлено, що при збільшенні вмісту відходів у шихті з 2 до 6% - їх частка, що переходить у кокс, зростала з 26 до 50%, а частка відходів, що переходять у смолу, становила в середньому 25%. Спосіб утилізації відходів при обсмалюванні шихти із застосуванням затиральних (брикетуючих) пристроїв є ефективним, дозволяє збільшити насипну масу шихти на 60-100 кг/м³, збільшити виробництво коксу та виробництво кам'яновугільної смоли з одночасним поліпшенням їхньої якості [71-74].

Всі ці приклади утилізації відходів цехів КХП не вирішують проблеми повністю. Зовсім не утилізуються відходи хімічних цехів, отримані при чищенні апаратури, ємностей, басейнів градирень, протік технологічних рідин тощо [75]. Близько 1,5-2,0 тис. тонн на рік поліциклічних ароматичних

вуглеводнів, у т.ч. канцерогенних речовин, що вивозиться у відвал, забруднюючи ґрунт, водойми, атмосферу.

2.4 Мета та задачі роботи

Відходи виробництва коксохімічних підприємств містять в собі величезний енергетичний потенціал разом з високим ступенем небезпечності для навколишнього природного середовища, тому необхідність впровадження основ циркулярної економіки на підприємствах стає більш актуальним питанням серед агломерацій важкої промисловості. Питання утилізації відходів виробництва вирішуються комплексом фізико-хімічних, механічних та біохімічних методів, що використовуються для оброблення, переробки та/або утилізації таких, за можливістю на територіях промислових майданчиків за місцями утворення. Вибір методів, технологій та показники ефективності багато в чому залежать від того, які характеристики матиме кінцевий продукт.

У зв'язку з вищевикладеною проблемою недостатньої утилізації вуглецевмісних відходів, яких щороку налічується до 8 млн тонн, вдосконалення системи управління відходами за допомогою впровадження найкращих доступних технологій утилізації та побудові взаємозв'язків між підприємствами є актуальною науково-технічною задачею.

В роботі об'єктом дослідження виступають вуглецевмісні відходи КХП, ТПВ та гуми. Предметом дослідження – найкращі доступні технології утилізації вуглецевмісних відходів коксохімічної промисловості.

Мета роботи – вибір й обґрунтування технології поводження з небезпечними хімічними відходами коксохімічної промисловості в умовах ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод».

Методи дослідження – при виконанні роботи був використаний комплексний метод дослідження: аналіз та узагальнення інформаційних джерел, присвячених відхідному господарству ПрАТ «Авдіївського

коксохімічного заводу»; аналіз найкращих доступних технологій та методів утилізації відходів в умовах коксохімічних виробництв; функціонально-структурний аналіз дієздатності пропонованої схеми управління відходами.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні питання:

- проаналізувати характеристику відходів КХП за місцями їх утворення, визначити об'єм їх утворення на підприємстві;
- проаналізувати існуючі методи та технології утилізації відходів КХП, та обрати найбільш доступний;
- вдосконалити схему управління відходами ПрАТ «АКХЗ»;
- розробити заходи з охорони праці.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Проаналізувавши інформацію статистики поводження з відходами в різних країнах. Найбільш поширеним, серед розвинених країн, є метод спалювання з попереднім сортуванням та обробленням відходів. В розвинених країнах показник спалювання досягає більш ніж 50 відсотків від утворених відходів, натомість в Україні цей показник становить 0,3 відсотка від щорічного утворення.

2. Розглянувши існуючі методи утилізації вуглецевмісних відходів було визначено, що існуючі напрями знешкодження відходів досить високо енерго- технічно- та фінансово- затратні, тому не підходять країнам з низькою інвестиційною здатністю.

3. Численними роботами науковців в цій галузі доведено, що у коксових печах можна здійснити раціональніший і екологічно безпечніший спосіб переробки промислових та побутових відходів (у суміші з вугіллям чи індивідуально), тобто у коксових печах можна вести процес переробки відходів піролізом.

4. Завдяки дослідженню наукових робіт визначено, що найбільш повно потенціал вугілля та відходів використовується при високотемпературному піролізі. Крім твердого продукту будуть вироблятися газ та рідкі продукти. Процес коксування вугільної шихти з добавками відходів без погіршення якості одержуваного коксу можна вести в коксових печах, що діють.

5. Багаторазово доведено, що коксохімічна промисловість за своїми масштабами, має в наявності достатню кількість досконалих систем уловлювання продуктів коксування, очищення стічних вод, забезпечує максимальну відсутність газопилових викидів у повітря, запобігається пряме спалювання вугілля і відходів, токсичні тверді речовини, що є в перероблюваних матеріалах, зв'язуються у твердому залишку або золі, що унеможлиблює їх вплив на навколишнє природне середовище. Від так, крім

свого прямого призначення, може бути представлена як унікальний технічний комплекс з утилізації різних органічних матеріалів, що розкладаються.

6. Вивчення існуючих технологій утилізації відходів КХП у шихті на коксування, дало змогу визначити основні недоліки та переваги їх використання в якості добавок до шихти на коксування. Так основними недоліками додавання відходів КХП в шихту на коксування виявились: зависання шихти у вугільних вежах, нерівномірна подача присадки на транспортну стрічку, наявність у присадці летких продуктів, що ускладнює експлуатацію обладнання вуглепідготовчого цеху та погіршує умови праці, а також збільшення тиску розпирання шихти при коксуванні, оскільки вміст смоли у фусах перевищує 50%. Перевагами використання відходів КХП при введенні їх в шихту на коксування є незмінна якість коксу, при цьому спостерігається підвищення показника міцності P_{10} та P_{25} на 1,5-2,3 %; для зниження концентрації пилоподібних часток вугілля найкращим компонентом виявились полімери – при їх подачі у кількості 5% отримали максимальний ефект: кількість дрібних класів знизилася відповідно: <0,5 мм на 54,2; <1 мм на 13,5% відповідно.

7. Аналізуючи становище на світовому ринку видобувних палив та сировинних ресурсів, можна зробити висновок, що коксохімічне виробництво в майбутньому не тільки збережеться, а й отримає подальший розвиток, оскільки кількість найбільш дефіцитних палив (нафта, газ), що не відновлюються, не тільки не зростатиме, а, безумовно, сильно скоротиться.

З ВИБІР Й ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПОВОДЖЕННЯ З НЕБЕЗПЕЧНИМИ ХІМІЧНИМИ ВІДХОДАМИ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

3.1 Аналіз існуючої схеми управління відходами на ПрАТ «АКХЗ»

Розташування Авдіївського коксохімічного заводу в центрі зосередження коксохімічної промисловості Донбасу дозволяло вирішувати найважливіші завдання централізованої переробки кам'яновугільної смоли і сирого бензолу шляхом будівництва в його потужних смолоперегінного і ректифікованого цехів, а також будівництва нових виробництв, пов'язаних з більш глибокою переробкою коксохімічної сировини.

Досліджувались склад, властивості, вихід відходів заводу ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод», що вивозяться у відвал. Вибір обумовлений тим, що у АКХЗ є повний цикл переробки хімічних продуктів коксування. Схема технологічного процесу виробництва АКХЗ та відходи, що утворюються зображена на рис. 3.1, схема управління відходами на підприємстві зображена на рис. 3.4, загальну схему утилізації відходів хімічних цехів КХП представлено на рис. 3.5.

До технологічного процесу АКХЗ за технологією виробництва відносяться [17]:

1. Два цехи з вуглепідготовки, один з яких має в своєму складі вуглепідготовчу фабрику. Проектна потужність фабрики по переробленню рядового вугілля становить 6400 тис. т / рік.
2. Чотири коксових цехи, що мають у своєму складі 9 коксових батарей, шість з яких мають проектну потужність по коксу 690 тис. т/ рік кожна і три батареї потужністю 910 тис. т/рік кожна. До складу коксових цехів входять 4 установки сухого гасіння коксу, що складаються з 19 блоків гасильних камер з котлами-утилізаторами, 4 установки мокрого гасіння коксу (резервних і постійно діючих) та 4 коксосортувальника.

виробничою потужністю до 900 тис. т/рік (при проектній - 3000 тис. т/рік) і технічного нафталіну. У складі нафталінового відділення діють установки кристалізації-плавлення з випуску очищеного нафталіну для цеху фталевого ангідриду потужністю 14 тис. т/рік.

6. Цех фталевого ангідриду проектної потужності 24 тис. т/рік фталевого ангідриду.

7. Допоміжні цехи і служби заводу які вирішують завдання постачання виробництв паром, електрикою, теплом, питною, технічною та зворотною водою, а також на потреби пожежогасіння, ремонту та відновлення механічного, енергетичного обладнання, прийому та очищенню промислових і побутових стічних вод заводу й селища «Хімік», розвантаженню та відвантаженню сировини й готової продукції та здійснення контролю за їх якістю. У складі допоміжних цехів і служб знаходяться: ТЕЦ, залізничний цех, цех водопостачання, електроцех, цех контрольно-вимірювальних приладів, служба технічного контролю, центрально-заводська лабораторія та ремонтні цехи.

В процесі виготовлення коксу та іншої коксохімічної продукції утворюються наступні види твердих та рідких відходів [19], їх обсяги зображені на рис. 3.2:

1. Хвости флотації

Утворено тис. т: 2019 р. 207,07; 2020 р. 162,37. Суспензія, що містить 300 г/л твердої речовини. Крупність частинок не менше 3 мм. Зольність твердих частинок – 65%. Тверді частинки суспензії містять до 30% смоли к/в, вуглець, сірку і ін. Ступінь токсичності – V; Клас небезпеки III.

2. Порода вуглезбагачення:

Утворено тис. т: 2019 р. 1349,689; 2020 р. 957,852. Складається на породних відвалах. Загальний об'єм породи за період 2015-2020 рр. склав

6,964 млн т (на 01.01.2020 р.). Приблизний об'єм породи, що знаходиться у відвалі, за станом на 01.01.2020р. складає 46 млн т. Являє собою кусковий та порошкоподібний матеріал розміром від 0 до 80 мм. Ступінь токсичності – IV (малотоксичний); Клас небезпеки III.

3. Відпрацьований розчин сіркоочищення

Утворюються в процесі очищення коксового газу від сірководню при виробництві сірчаної кислоти вакуум-карбонатним способом. Являє собою лужний розчин з концентрацією лугу – 30-50 г/л. Загальний вміст – 130-250 г/л.

Ступінь токсичності – IV (малотоксичний); Клас небезпеки III. Використовується для очищення димових газів від SO₂. Утворено за 2015 – 2020 рр. 41.4 тис. т, в тому числі: за 2019 р. 3925 т; за 2020 р. – 3125 т.

4. Полімери бензольного відділення

Утворюються в процесі регенерації поглинального масла при виробництві бензолу. Вміст смолистих речовин – до 50%. Повний склад не визначався через відсутність передумов. Утворюються на протязі 1 року в обсязі 2,5 тис. т. Фактично утворено: у 2019 р. 2347 т; у 2020 р. – 786 т. Використовуються при переробці кам'яновугільної смоли як добавка до смоли.

5. Фуси кам'яновугільні

Утворюються в процесі охолодження коксового газу у відділенні конденсації цехів уловлювання №1, 2. Накопичуються в механічних освітлювачах та сховищах смоли. На вигляд це тягучий, в'язкий, що застигає при 0°C вугільний пил зі смолистими речовинами, питома вага – 1,22 г/см³. Ступінь токсичності – IV (малотоксичний); Клас небезпеки III. На 01.01.2020 р. було утворено за період з 2015 – 2020 рр. 12,3 тис. т. Використання – додається до шихти для коксування. Щороку утворюється близько 1 тис. т.

6. Кисла смолка

Утворюється в процесі виробництва сульфату амонію. Виглядає як темна в'язуча рідина. Ступінь токсичності – III (помірно-токсична); Клас небезпеки II. Використовується для виробництва дорожніх зв'язуючих смол. До будівництва установки з утилізації, складувалась у накопичувачі хімічних відходів. Утворено за 2015 – 2020 рр. 4,0 тис. т, в тому числі: за 2019 р. 1363 т; за 2020 р. – 1308 т.

7. Смола з БХУ

Склад не визначається, бо використовується як добавка до кам'яновугільної смоли в процесі її переробки. Утворюється протягом року від 1 до 2.5 тис. т. Фактично утворено: за 2019 р. 1059 т; за 2020 р. – 968 т. Використовується при переробці кам'яновугільної смоли як добавка до смоли.

8. Кубові залишки цеху фталевого ангідриду

Утворюється в процесі отримання фталевого ангідриду контактним способом. Являє собою порошок темно-коричневого кольору. Загальна кількість кубових залишків за 2020 р. склала 100 т. Використовується як добавка до шихти для коксування. Ступінь токсичності – V (майже не токсичний); Клас небезпеки III.

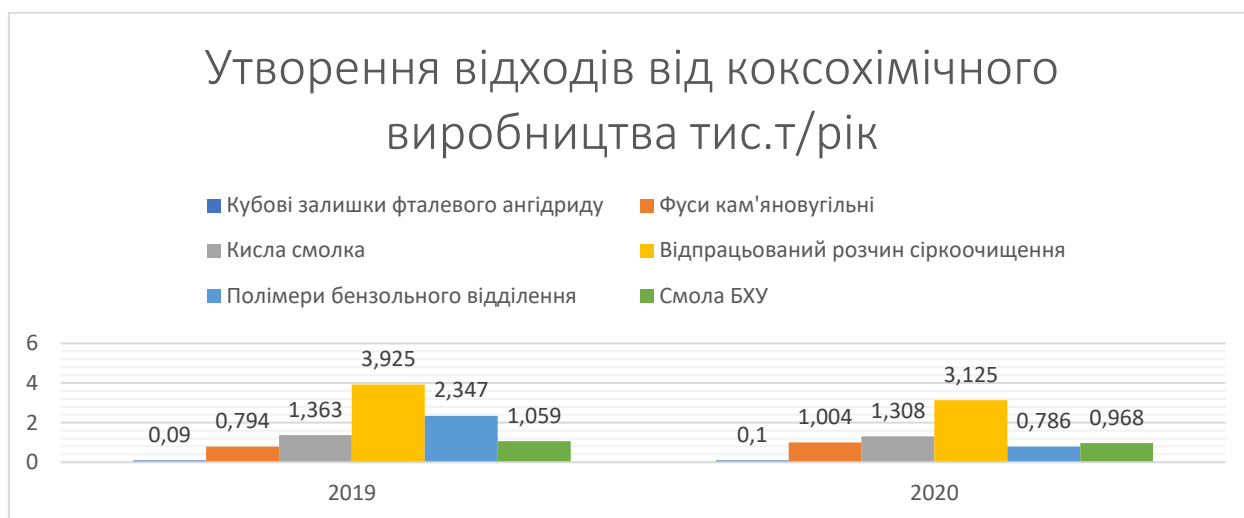


Рисунок 3.2 – Утворення коксохімічних відходів на ПрАТ «АКХЗ»

Об'єкти високого техногенного навантаження відображені на рис. 3.3 та являють собою шламонакопичувач (1), породний відвал (2), накопичувач хімічних відходів (3), а також відстійник вод з обвідної канами породного відвалу (4).



Рисунок 3.3 Об'єкти техногенного навантаження ПрАТ «АКХЗ»

Схема управління відходами являє собою максимальне використання відходів в технологічному циклі виробництва. Вугілля залізничним транспортом (1) поступає до підприємства та потрапляє на вуглепідготовчий цех. Початок утворення відходів настає у вуглепідготовчих цехах (2), в яких після збагачення вугілля утворюються відходи породи та хвости флотації. Вони, в свою чергу, видаляються у золошлаковідвал (12), а до робочої шихти додаються фуси, кубові залишки фталевого ангідриду та кисла смолка, що утворюються в 1 та 2 цехах уловлювання (6) і цеху фталевого ангідриду (9). Робоча шихта надходить до коксової печі (3), де проходить піролітичну обробку та переходить у товарний продукт – кокс, що гаситься системами

який складався на нині закритому MBV (13). Після цеху сіркоочищення газ поступає до СПЦ (8) та після переробки кам'яновугільної смоли проходить до цеху фталевого ангідриду (9), де утворюються кубові залишки фталевого ангідриду, що в свою чергу, використовуються в якості добавки до робочої шихти у вуглепідготовчих цехах (2).

Із схеми видно, що більшість відходів утилізується в технологічному процесі виробництва. Винятком є порода вуглезбагачення та хвости флотації, що видаляються на золошлаковідвал, та деякі відходи сіркоочищення. Однак, при цьому, проблема вже утворених відходів залишається без істотних змін.

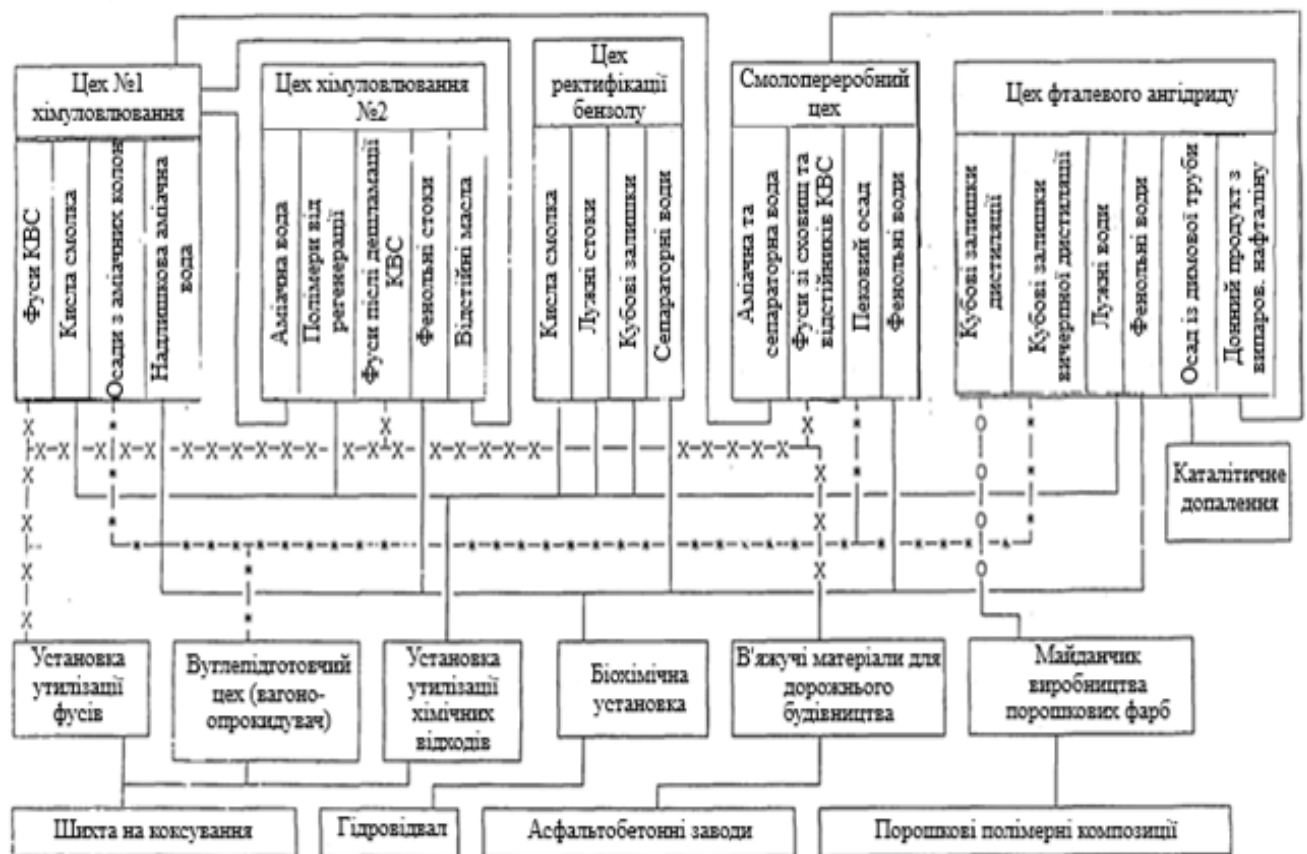


Рисунок 3.5 – Загальна схема утилізації відходів хімічних цехів КХП

На представленій схемі зазначені основні технологічні установки та процеси, за допомогою яких проводиться утилізація та/або переробка відходів хімічних цехів КХП. Так основними напрямками поводження з відходами на підприємстві є: додавання вуглецевмісних відходів до шихти на коксування;

очищення фенольних вод та складування на гідровідвалі; використання в'язучих матеріалів в асфальтобетонному виробництві; використання полімерів для виробництва порошкових фарб.

3.2 Дослідження питання перероблення гумотехнічних відходів

Технології перероблення зношених шин, що не підлягають використанню за прямим призначенням, умовно можна поділити на три групи:

- технології, за яких гума та армувальні матеріали не зазнають будь-яких фізико-хімічних змін та зберігають свою структуру (грубе дроблення покришок з метою поховання (подрібнення гумової крихти до різного ступеня дисперсності);
- технології перероблення, що призводять до часткового руйнування просторової сітки гуми та каучукових ланцюгів (отримання шинного регенерату різними методами);
- термічні методи вторинного використання зношених шин, за яких відбувається повне руйнування каучукової речовини (піроліз та спалювання шин).

Використання відпрацьованих гумотехнічних виробів як паливо.

Встановлено, що шини є прекрасним паливом [76-82], теплотворна здатність якого - 7200 ккал/кг (нижча, у перерахунку на робоче паливо) - значно перевищує теплотворну здатність вугілля (5600 ккал/кг). Широке поширення набуло використання шин як часткову заміну палива в цементних печах [76]. При завантаженні в цементну піч шина повністю згоряє без залишку, бо компоненти такі як сірка, зв'язуються в сирому цементі, а метал замінює котуни. Не залишається залишків, що підлягають ліквідації, а склад топкових газів не змінюється під час використання шин замість палива. Розрахунки показують, що ККД спалювання шин становить не менше 85%, а оскільки сучасні методи очищення газів дозволяють утримувати газоподібні

викиди на прийнятному рівні, використання шин як паливо на теплових електростанціях набуває дедалі більшого розвитку.

Досвід експлуатації електростанцій, що працюють на зношених покришках протягом 15 років, показує, що вміст шкідливих домішок, особливо окислів сірки, у газах, що відходять, набагато менше, ніж при використанні в якості палива вугілля, що містить сірки майже у 2 рази більше, ніж шинна гума [76]. Ці дані підтверджують дослідники [77, 78]. Досвідчені зразки шини характеризувалися низьким вмістом води – 0,6% та золи – 2,7%. Для порівняння вугілля марки Г, що використовується зазвичай у котельних установках, містить 8-12% води та 15-25% золи.

На підставі отриманих результатів досліджень зроблено низку висновків.

1) При спалюванні відпрацьованих автопокришок як окремо, так і в суміші з вугіллям у шарових топках забезпечується необхідна теплопродуктивність котлоагрегату при скороченні звичайної витрати палива.

2) Найбільш кращим варіантом є спільне спалювання шин та вугілля, коли технологічні показники забезпечуються на рівні технології з використанням вугілля, а екологічна небезпека процесу спалювання істотно нижча, ніж при спалюванні одних шин.

3) Частка шин у суміші повинна бути не більше 20% при рівномірному розподілі паливної суміші за площею решітки та інтенсифікацією подачі повітря для горіння.

4) Крупність шматків спалюваних автопокришок не повинна перевищувати 50 мм, що дозволить регулювати їх обсяг у топці, забезпечить рівномірне перемішування паливної суміші та не вплине на процес шлаковидалення. Спалювання відпрацьованих шин без вугілля необхідно здійснювати в топках збільшеного об'єму, обладнаних пристроями для спалювання, що забезпечують необхідні умови для спалювання сажистого вуглецю.

Недоліками паливного використання відходів гумотехнічних виробів є екологічна небезпечність процесу спалювання та втрата хімічної сировини [79].

Утилізація відпрацьованих гумотехнічних виробів методом піролізу.

Органічні матеріали може бути перетворені на різні тверді, рідкі чи газоподібні сполуки з допомогою термічного розкладання за відсутності кисню, тобто - піролізом. Значні зусилля були витрачені дослідниками розробки методів перетворення гумотехнічних та інших полімерних відходів на корисні продукти з допомогою піролізу [83-97]. У країнах Європи та США досить довго експлуатувалися дослідно-промислові установки з піролізу гуми потужністю від 7,0 до 15 тис. т/рік за сировиною. Залежно від температури процесу розрізняють піроліз низькотемпературний - до 500°C, середньотемпературний - 500-800°C, високотемпературний - понад 800°C. Вихід кінцевих продуктів при піролізі зношених шин не перевищував 70%. Існує велика різноманітність технологій піролізу шин, серед яких слід зазначити такі: у середовищі з нестачею кисню; у вакуумі; серед водню у присутності каталізаторів; у псевдокиплячому шарі; у реакторах безперервної та періодичної дії.

Різні компоненти твердих відходів (целюлоза, гума, поліетилен) характеризуються різними значеннями граничного виходу летких продуктів та інтенсивності їхнього виділення при нагріванні. Так, при нагріванні до 300°C з текстилю виділяється до 60, з деревини та паперу близько 50, а з гуми лише 20% летких продуктів. Як показують дослідження, виділення летких продуктів із цих компонентів в основному завершується за однієї і тієї ж температури - 500°C. Подальше підвищення температури істотного впливу кінцевий результат процесу не надає. Деяке збільшення виходу рідких продуктів і газу відбувається за рахунок зниження виходу твердого залишку, який при температурі вище 500°C піддається загартуванню. Про це свідчать і дані щодо

складу газу, в якому з підвищенням температури зростає вміст водню та метану.

Термічне розкладання пластичних мас (поліетилену, поліпропілену, полістиролу та полівінілхлориду) має свої характерні особливості. Всі ці полімери розкладаються з утворенням великої кількості летких продуктів при невеликому виході або навіть у відсутності твердого залишку.

Результати дослідження термічного розкладання гуми, яке проводилось у лабораторній металевій реторті місткістю 1,3 дм³ із зовнішнім обігрівом наведені в табл. 3.1. Завантажений матеріал зі швидкістю 3-4 град/хв нагрівався до заданої температури, за якої витримувався до припинення газовиділення. Як видно з наведених даних (табл. 3.1), при термічному розкладанні гуми виходить три види продуктів: газ, рідина, що складається зі смоли та води, та твердий залишок.

У разі підвищення кінцевої температури процесу в дослідженому інтервалі температур спостерігається значне збільшення виходу рідких продуктів при термічному розкладанні гуми (на 20,6%). Вихід твердого залишку за цих умов зменшується для гуми на 22,9%. Підвищення температури процесу супроводжується невеликим збільшенням кількості газоподібних продуктів.

При підвищенні температури піrolізу гуми з 400 до 500°C відбувається різке збільшення виходу рідких продуктів та суттєве зменшення виходу твердого залишку. Подальший підйом температури значно менший вплив на вихід цих продуктів. З наведених даних припускають, що розкладання гуми практично закінчується при температурі 500°C. Характеристика газоподібних продуктів, що утворюються при термічному розкладанні відходів представлена в табл. 3.1. Зміна температури розкладання компонентів сировини суттєво впливає на склад газу. Підвищення температури призводить до зменшення вмісту в ньому оксиду та діоксиду вуглецю, одночасно збільшується концентрація водню та метану. При 500°C в газі, одержуваному при термічному розкладанні гуми, відзначається найбільший вміст граничних

вуглеводнів, а концентрація ненасичених вуглеводнів з підвищенням температури від 400 до 700°C безупинно зменшується. При цьому збільшується вміст у газі таких легких компонентів, як метан та водень. При термічному розкладанні гуми зростання теплоти згоряння газу відбувається лише в інтервалі температур 400-500°C, подальше підвищення температури до 700°C призводить до зменшення теплоти згоряння газу.

Таблиця 3.1 – Вихід, склад, % та якість продуктів термічного розкладання гуми при кінцевій температурі нагріву 400-700°C

Продукти, показники якості	Температура, °C				Склад газу	Температура, °C			
	400	500	600	700		400	500	600	700
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Газ	5,0	7,1	7,5	8,0	Етилен	4,7	5,5	5,2	2,3
Рідкі (смола та вода)	32,0	47,8	50,6	52,6	Пропілен	4,7	8,1	4,5	3,0
Тверді	61,5	43,9	40,9	38,6	Бутилен	11,0	7,2	3,8	1,8
Вміст вологи, %	0,45	0,41	0,23	0,20	Пентени	8,1	3,8	0,4	0,3
Зольність, %	5,47	6,77	6,84	7,54	Дивініл	-	-	0,5	0,3
Вміст летких речовин, %	12,38	1,94	1,76	1,38	Ізопрен	-	1,4	0,6	-
Елементарний склад органічної маси, %:					Метан	3,2	20,3	27,3	35,9
					Етан	9,3	12,1	12,6	8,3
					Пропан	4,4	7,6	4,2	3,1
- вуглець	90,45	95,27	95,58	96,54	Бутан	2,5	2,7	1,3	1,1
					Пентани	1,5	1,0	0,3	0,3
- водень	2,73	1,94	1,66	1,18	Водень	9,1	13,5	35,1	39,8
					Окис вуглецю	1,2	2,4	1,0	0,8
- сірка, кисень та азот	6,82	2,79	2,76	2,28	Двоокис вуглецю	40,3	14,4	3,2	3,0
					Теплота згоряння МДж/м³	52,7	59,4	45,1	37,7

Твердий залишок є вуглецевим матеріалом із вмістом вуглецю залежно від умов процесу від 90 до 97% у розрахунку на органічну частину (табл. 3.1). З підвищенням температури у твердих продуктах збільшується вміст вуглецю за рахунок водню та інших компонентів. Найбільш різке зменшення вмісту летких речовин у твердих продуктах піролізу гуми відбувається в інтервалі температур 400-500°C. Зольність твердих залишків піролізу гуми коливається

не більше 5,5-7.5%. Оскільки при температурі 500°C завершується процес розкладання практично всіх досліджених компонентів побутових відходів, на установці досліджувалися також режими, що відрізняються один від одного за тривалістю обробки сировини за постійної температури 500°C.

Склад сировини, що завантажується в реактор, %: текстиль – 26,5; дерево – 19,5; шкіра та гума - 14,3; пластмаси – 5,0; кістки - 4,8 скло та каміння - 6,9; метал – 2,6; інше – 20,4.

Як видно з даних табл. 3.2, збільшення часу піролізу від 2 до 6 год призводить до зменшення виходу твердого залишку з 61,2 до 32,9%, при цьому кількість рідких продуктів збільшується з 27,3 до 47,9% і газоподібних - з 11,5 до 19,2%.

Подальше перебування матеріалу в реторті практично не впливало на вихід продуктів, що утворюються. Таким чином, можна зробити висновок, що в умовах зовнішнього обігріву реактора та нерухомого шару сировини процес термічного розкладання відходів за температури 500°C закінчується за 6 год.

Таблиця 3.2 – Показники роботи пілотної установки з зовнішнім обігрівом

Показники	Режими			
	1	2	3	4
Максимальна температура в шарі матеріалу, °C	500	500	500	500
Тривалість підвищення температури до максимальної, мін	50	55	50	60
Тривалість витримки матеріалу при максимальній температурі, год	2,0	3,0	6,0	9,0
Вихід продуктів на завантажену сировину, %				
- газоподібних	11,5	12,9	19,2	19,8
- рідких	27,3	31,5	47,9	48,5
- твердих	61,2	55,6	32,9	31,7
Склад газу піролізу, %:				
Олеїнові вуглеводні C ₂ -C ₅	4,7	7,3	7,1	5,9
Метан	6,3	9,0	16,1	18,4
Парафінові вуглеводні C ₂ -C ₅	3,7	3,8	4,1	3,6
Водень	10,1	18,4	24,6	29,5

Сірководень	0,3	0,3	0,1	0,1
Окис вуглецю	19,5	14,5	13,5	13,4
Двоокис вуглецю	55,4	46,7	34,5	29,1
Склад органічної частки твердого вуглецевого залишку, %:				
Вуглець	72,8	75,2	86,4	89,4
Водень	5,7	5,3	3,0	2,4
Сірка, кисень та азот	21,5	19,5	9,7	8,3

Цей факт підтверджують також дані щодо складу середніх проб газу. Зменшення вмісту в газоподібних продуктах олеїнових та парафінових вуглеводнів C_2 - C_5 після перебування сировини в реакторі понад 6 год говорить про завершення протікання реакцій деструкції вихідних молекул органічної речовини твердих відходів.

Досвід багаторічної експлуатації піролізних установок показав, що цей процес піролізу не виправдав надій, що покладалися на нього. Він виявився економічно неефективним, оскільки витрати не окупаються вартістю продуктів, що отримуються. Продукти піролізу мають низьку якість - технічний вуглець придатний тільки для маловідповідних гумових виробів та барвників, а піролізна олія потребує додаткової дорогої очистки.

Основні напрямки використання гумової крихти. Основні напрями використання полімерних відходів наведено на рис. 3.6 [98]. Всі ці напрямки вимагають подрібнення полімерних відходів.



Рисунок 3.6 – Основні напрямки використання гумової крихти

Найбільш ефективною областю використання гумової крихти слід вважати гумові суміші для виробництва шин і гумотехнічних виробів, оскільки ринкова вартість тонкодисперсної крихти (порошку) в 3 рази нижча за вартість найдешевшого синтетичного каучуку.

3.3 Вибір й обґрунтування технології утилізації вуглецевмісних відходів в умовах коксохімічного виробництва

У коксових печах можна здійснити раціональніший і екологічно безпечніший спосіб переробки промислових та побутових відходів (у суміші з вугіллям чи індивідуально), тобто у коксових печах можна вести процес переробки відходів піролізом. Метод піролізної утилізації вуглецевмісних

відходів, серед іншого, має найкращі показники ефективності наряду із плазмовим методом, при цьому необхідна енергія для проведення процесів значно менша.

Процес коксування вугільної шихти з добавками відходів без погіршення якості одержуваного коксу можна вести в коксових печах, що не повністю навантажуються. Інші види коксу, до яких не пред'являють таких жорстких вимог щодо міцності та реакційної здатності, як до доменного (газогенераторний кокс, для вдування в горн доменної печі, побутове паливо тощо), можна отримувати в потужностях коксохімічного виробництва, що вивільняються. При цьому для коксування можна використовувати багатозольне вугілля, що не спікається, зменшивши тим самим собівартість коксу і заощадивши особливо цінне та дефіцитне вугілля, частка яких у загальному балансі вугілля, що видобувається, незначна.

Методика дослідження.

Випробування гумовмісної крихти, відходів КХП у вугільній шихті проводилися коксуванням базової та дослідних шихт у лабораторній печі із завантаженням шихти 2 кг за ГОСТ 9521-74. Базова шихта складалася із компонентів виробничої вугільної шихти ПрАТ «АКХЗ». Характеристика досліджуваних відходів представлена у табл. 3.3 та Додатку Д. Як досліджувані матеріали використовувалися шинна крихта різної крупності, від 0 до 5,0 мм, і відходи КХП (осади пеку, смоли та ін. (табл. 3.3)), які вводилися в базову шихту замість частини вугільного компонента в кількості від 2 до 7 %.

Таблиця 3.3 – Характеристика відходів КХП, що утилізуються в шихті на коксування

Найменування відходів	Кількість, т/рік	Технічний аналіз			Щільність г/см ³	Вміст, % мас.		
		W _t ^r	A ^d	V ^{d a f}		Нерозчинних в толуолі речовин	Сірчаної кислоти	
							вільної	зв'язаної
Кислі смолки ЦХУ	760	38,2-53,0	Не визн	Не визн	1,350-1,150	-	0,7-2,7	13,0-17,0
Фуси з відділень конденсації КВС	2100	6,4	1-2	14,8-20,6	1,320	55-67	Відс.	Відс.
Кисла смолка ЦРБ	540	22	0,1	15-17	1,240	55	4-5	15-20
Кубові залишки	100	10	Не визн	Не визн	1,085	Не визн	-	-

3.3.1 Дослідження технології утилізації гумотехнічних відходів та вуглецевмісних відходів КХП

Наведено основні властивості гумовмісної крихти з погляду можливості її використання як компонента вугільної шихти. З даних елементного складу табл. 3.4 видно, що гумовмісна крихта є переважно вуглеводним матеріалом, що містить 87-89% вуглецю і 7,6-8,0 водню. Ці дані, а також дослідження, описані в літературі [83], дозволяють вважати, що термічне розкладання гуми призводить до утворення вуглеводневих структур, що хімічно сумісні з продуктами піролізу вугільного матеріалу. Це уможливорює використання відходів гуми як компонента вугільної шихти в процесі високотемпературного піролізу кам'яного вугілля. Характеристика вугільних компонентів шихт представлена в табл. 3.5.

Таблиця 3.4 – Якість гумової крихти

Клас крупності гумової крихти, мм	Технічний аналіз, %			Елементний склад, %				
	W ^a	A ^d	V ^{dat}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}
0-0,63	1,0	17,5	68,9	87,51	8,02	1,08	1,37	2,02
0,8-1,5	1,0	5,0	68,6	-	-	-	-	-
0-2,5	0,5	2,7	68,4	88,82	7,61	0,51	1,30	1,76
2,5-5,0	0,9	3,9	67,6	-	-	-	-	-

Таблиця 3.5 – Якість вугільних компонентів шихти

Найменування продукту	Теханаліз, %		Пластометрія, мм	
	A ^d	V ^{daf}	X	Y
Концентрат ГЖ-1	7,2	37,8	2	30
Концентрат ГЖ-2	7,0	38,9	11	28
Концентрат АКХЗ	8,6	23,4	35	10
Флотоконцентрат АКХЗ	7,4	23,8	38	11

3.3.2 Дослідження спільного піролізу вугільних шихт, відходів коксохімічного виробництва та гумотехнічних виробів

На коксохімічних підприємствах є певні складнощі, пов'язані з утилізацією в шихті на коксування відходів хімічних цехів. Все через труднощі їх переміщення та додавання в шихту: налипання на транспортерні стрічки та дробильне устаткування, залипання у вугільних вежах ну вуглепідготовчих цехах, зменшення ефективності праці та створення небезпечних ситуацій тощо.

Через те, що гума крихта має розвинену адсорбційну поверхню, мав місце інтерес використовувати її для створення сипкого матеріалу в поєднанні з в'язкими відходами КХП, наприклад смоли з відстійників і сховищ, фуси та ін.

У лабораторних умовах були проведені експерименти зі змішування підготовленої гумової крихти з названими відходами [99]. Сипкий матеріал був отриманий при перемішуванні гумової крихти з відходами у співвідношенні 0,2-0,8; 0,8-0,2 протягом 0,5-1,0 години при температурі 20-30°C та досліджений у шихтах на коксування. Результатами досліджень спільного піролізу вугілля, відходів КХП та гумотехнічних виробів стали дані, представлені в табл. 3.9. Ці данні свідчать про те, що міцний кокс, був отриманий з шихт, які містять від 2 до 5% відходів (гумовмісна крихта, осад пеку, смоли та ін), взятих у різних співвідношеннях (досліди 2-8 і 11-13). При підвищенні вмісту відходів у шихті падав вихід валового коксу з 77,9 (базова шихта, досвід 1) до 76,8% (досліди 9, 10).

Найбільш високі показники міцності (P_{25} , P_{10} , P_c), виходу вал. коксу, та виходу коксу класів +40 та +25 мм було отримано при додаванні в шихту відходів у кількості 3% як співвідношення: гумова крихта: відходи хімцехів = 1:1 (досвід 4). Отриманий кокс мав наступні показники якості: вихід валового коксу - 77,7%; вихід коксу класу +40 мм 74,9%; +25 мм – 94,2%; механічна міцність коксу P_{25} , P_{10} склала 93,5 та 6,0% відповідно; структурна міцність – P_c – 91,7%.

Таким чином, введення у вугільну шихту суміші гумової крихти, розмірами 0-2,5 мм і в'язких вуглецевмісних відходів в кількості до 5% (досліди 2-8, 11-13) від маси шихти, позитивно вплинуло на вихід і якість кінцевого продукту - коксу: вихід коксу крупністю +40 мм збільшився на 16-46%; +25 мм – на 1,1-2,7%; міцність за P_{25} зросла на 0,1-2,2%; з P_{10} на 0,1-0,4%. Структурна міцність P_c зросла на 0,1-2,3%. Додаток відходів у вугільні шихти підвищила вихід цінних хімічних продуктів коксування: смоли та сирого бензолу.

Заміна в шихті на коксування частини вугілля відходами промислового виробництва (відпрацьованою гумою, відходами хімічних цехів КХП) дає можливість збільшення в шихті частки вугілля, що спікається.

Новий технічний результат запропонованого способу утилізації відходів полягає в комплексній великомасштабній утилізації всіх типів вуглецевмісних у т.ч. і в'язко-текучих відходів в діючому коксохімічному підприємстві; у підвищенні виходу і якості коксу і збільшенні виходу цінних хімічних продуктів коксування - бензолу, кам'яновугільної смоли, збільшенні частки вугілля, що слабо спікається, в шихті на коксування. Технологія дозволяє отримати сипкий матеріал, зручний для введення у вугільну шихту.

Таблиця 3.9 – Результати сумісного піролізу вугільної шихти та відходів коксохімічної промисловості

Досліди	К-сть відходів КХП в шихті, %						Кількість шихти				Вихід коксу, %			Якість коксу						Вихід хімічних продуктів, %	
	гумова крихта	осад пеку	осад сховищ смоли	осад антрац. фр.	фуси конденсації	Осад аміачних колон	Технічний аналіз, %			товщина пластичного шару, мм	Валового	класів крупності, мм		технічний аналіз, %			міцність			смола	сирий бензол
							A ^d	V ^d	S _t ^d			+40	+25	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	Π ₂₅	Π ₁₀	Π _c		
1							8,0	25,6	0,39	15,0	77,9	70,5	91,5	10,6	1,3	0,38	91,5	6,5	89,5	3,11	0,75
2	1,0	1,0					7,9	25,9	0,39	15,0	77,8	73,9	93,4	10,5	1,2	0,40	91,6	6,5	89,8	3,82	0,88
3	1,0		1,0				8,0	25,9	0,40	14,0	77,8	74,3	93,1	10,6	1,3	0,39	91,5	6,6	89,6	3,80	0,90
4	1,5		1,5				8,0	26,1	0,40	15,0	77,7	74,9	94,2	10,6	1,4	0,41	93,5	6,0	91,7	4,13	1,17
5	1,6		2,4				7,9	26,5	0,42	15,0	77,5	74,5	93,9	10,4	1,4	0,43	92,5	6,0	90,3	4,46	1,31
6	2,7		1,3				8,0	26,8	0,42	14,0	77,3	73,7	92,6	10,6	1,5	0,43	92,1	6,4	89,5	4,69	1,47
7	1,3		2,7				7,9	26,5	0,41	15,0	77,5	73,6	93,2	10,4	1,5	0,42	91,7	6,2	89,9	4,27	1,36
8	2,5		2,5				7,9	26,7	0,42	15,0	77,3	74,0	92,9	10,5	1,5	0,43	91,9	6,5	89,4	4,69	1,47
9	3,5		3,5				7,7	27,6	0,41	14,0	76,8	72,1	93,5	10,3	1,5	0,44	90,3	6,9	88,2	5,09	1,57
10	3,5	3,5					7,8	27,2	0,41	14,0	77,0	72,5	93,3	10,3	1,5	0,43	90,5	6,7	88,4	5,13	1,53
11	1,5			1,5			8,0	26,2	0,40	15,0	77,7	75,0	93,9	10,6	1,4	0,41	93,7	6,3	91,8	3,97	1,06
12	1,5				1,5		8,0	26,2	0,40	15,0	77,8	74,7	94,2	10,4	1,4	0,42	93,4	6,6	91,3	3,90	1,21
13	1,5					1,5	8,0	26,4	0,40	14,0	77,5	75,1	94,1	10,4	1,5	0,41	93,6	6,4	91,5	4,15	1,14

Для зменшення виходу летких речовин, у шихту додавалась присадка, що містила гумову крихту, відходи КХП та коксовий пил установки сухого гасіння коксу (УСТК) [100]. Відходи хімічних цехів КХП (табл. 3.10) змішувались із гумовою крихтою розмірами 0-2,5 мм у лабораторному кульовому млині за нормальних умов (t 20-30°C) протягом 0,5-1,0 години з додаванням пилу УСТК як співвідношення: гумова крихта - відходи КХП - пил УСТК, що дорівнював 1:1:3-3:1:1 до отримання сипкого матеріалу (приклади 1-9). Так як присадка із співвідношенням компонентів 3:1:1 та 2:1:1 сприяли підвищенню виходу летких речовин із шихти, оптимальним співвідношенням компонентів було прийнято 1:1:3.

При перемішуванні компонентів, менше 30 хвилин, не досягався стан однорідності маси присадки до шихти. Час перемішування більше 1 години виявився недоцільним, так як маса присадки не змінювала свого агрегатного стану, При температурах вище 30°C мало місце формування гумової крихти та відходів КХП у великі конгломерати розмірами близько 5 мм.

Результати спільного коксування вугілля, відходів КХП, гумової крихти та коксового пилу УСТК представлені у табл. 3.11. Ці дані показують, що з шихти складу: (вугілля марок ГЖ, Ж) : (вугілля марок К, ОС, КС) : (присадка) = (0,2-0,3) : (0,70-0,74) : (0,02-0,06) = був отриманий кокс, який по виходу та якості перевершує кокс з базової шихти (приклади 11-14). Кокс із експериментальних шихт характеризувався такими показниками якості: вихід валового коксу - 78,3-78,8%; вихід класів: +40 мм - 77,1-80,0%; +25 мм – 92,0-94,3%; механічна міцність за P_{25} та P_{10} склала 89,6-93,7% та 6,0-6,6% відповідно; структурна міцність - P_c - 89,7-92,7% (приклади 12-14). При збільшенні присадки у шихті до 7% показники якості коксу погіршувалися (приклади 15, 16). Збільшився вихід хімічних продуктів коксування: смоли та сирого бензолу (приклади 11-14).

Отже, кокс, отриманий із шихт із співвідношенням компонентів: (вугілля марок ГЖ, Ж):(вугілля марок К, ОС, КС):(присадка), рівному (0,2-0,3):(0,70-0,74):(0,02-0,06), за показниками якості відповідає вимогам стандартів, зі збільшенням виходу валового коксу, класів +40мм та +25 мм, підвищенням показників механічної міцності P_{25} , P_{10} та P_c .

Таблиця 3.10 – Результати змішування гумової крихти з відходами КХП

Досліди	Найменування відходів хімічних цехів КХП	Агрегатний стан відходу КХП	Щільність, г/см ³	Співвідношення гумової крихти: відходи хім. цехів КХП: пил УСГК	Агрегатний стан присадки
1	Осад пеку від транспортування	Тверда маса	1,375	1:1:3	Сипуча маса
2	Осадок із відстійників смоли	В'язкотекуча маса	1,279	1:1:3	Сипуча маса
3	Осад із сховищ смоли	В'язкотекуча маса	1,279	1:1:3	-//-
4	Осад із збірників антрац. фракції	Рихла, рухома масляниста маса	1,250	2:1:1	-//-
5	Фуси з відділення конденсації	В'язкотекуча маса	1,320	1:1:3	-//-
6	Осад із аміачних колон	Пластична маса	1,240	2:1:3	-//-
7	Полімери бензольного відділення	Рідка маса	1,115	2:1:3	-//-
8	Відтік пресування	Кристалічна маса	1,150	3:1:1	-//-
9	Смола БХУ	Рідка маса	1,120	1:1:3	Сипуча маса
10	Полімери бензольного відділення	Рідка маса	1,150	4:1:1	Шматки крупністю 5-15 мм

Впровадження отриманих результатів дозволить: кваліфіковано утилізувати на місці гумовмісні та коксохімічні відходи, зменшити капітальні та експлуатаційні витрати на їх утилізацію, збільшити вихід та якість коксу, знизити собівартість його виробництва та витрату дефіцитного вугілля. Технологія може промислово застосовуватись на коксохімічних підприємствах під час підготовки вугільної шихти до коксування виробництва металургійного коксу.

Таблиця 3.11 – Результати коксування вугільних шихт з присадкою

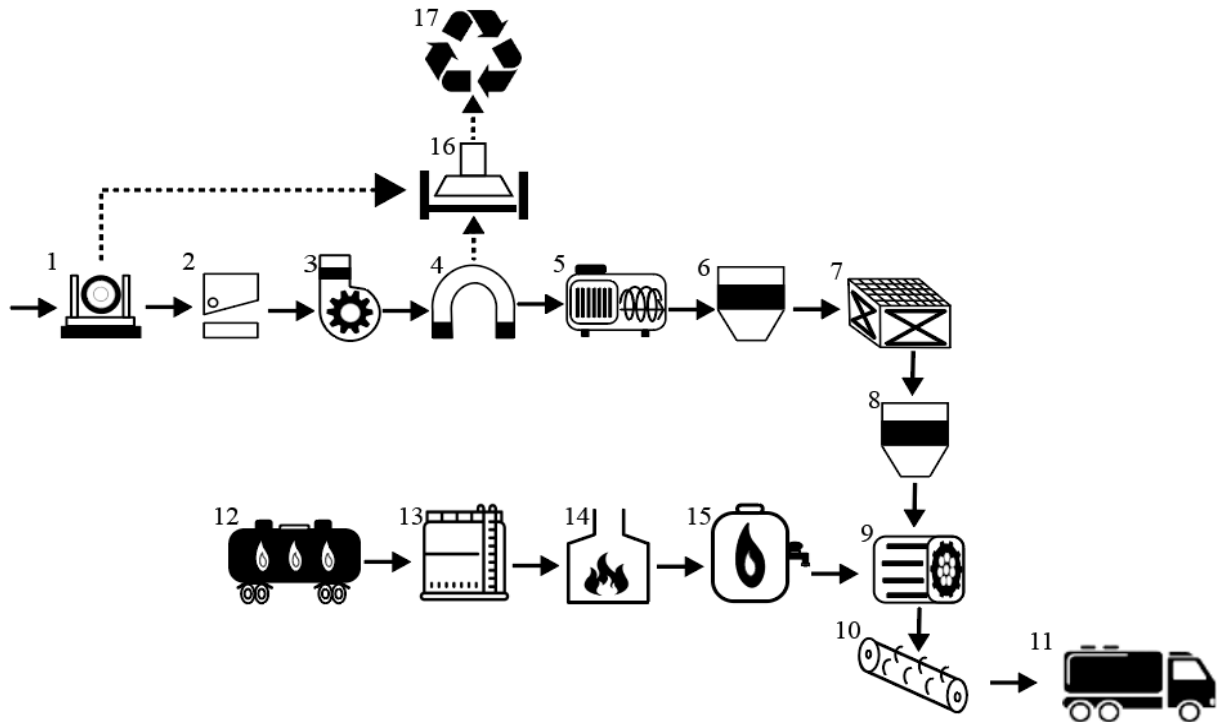
Досліди	Склад шихти, частка			Якість шихти				Вихід коксу, %			Якість коксу, %						Вихід хімічних продуктів, %	
	вугілля морок ГЖ, Ж	вугілля морок К, ОС, КС	присадка	A ^d , %	V ^d , %	Y, мм	S _t ^d , %	валовий	класи крупності, мм		технічний аналіз			міцність			смола	Сирий бензол
									+40	+25	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	П ₂₅	П ₁₀	П _c		
11	0,265	0,75	-	8,0	25,6	15	0,39	78,0	76,5	91,0	10,5	1,3	0,41	89,5	6,5	89,5	3,41	0,75
12	0,28	0,70	0,02	8,0	25,2	16	0,40	78,3	77,2	92,0	10,5	1,2	0,42	91,5	6,4	90,1	3,82	0,88
13	0,26	0,71	0,03	8,0	25,0	15	0,39	78,4	79,5	94,3	10,6	1,3	0,41	93,7	6,0	92,7	4,13	1,17
14	0,20	0,74	0,06	8,1	24,5	14	0,39	78,7	80,0	93,8	10,5	1,3	0,41	89,6	6,6	89,7	4,89	1,52
15	0,18	0,75	0,07	8,2	24,3	14	0,40	78,9	80,2	93,9	10,5	1,3	0,42	89,1	6,9	89,3	5,09	1,57
16	0,20	0,73	0,07	8,2	24,4	14	0,40	78,8	80,1	93,6	10,6	1,2	0,42	89,3	7,0	89,5	5,13	1,53

3.4 Вдосконалення схеми управління відходами в умовах ПрАТ «АКХЗ»

Технологічна схема утилізації відходів в шихті на коксування зображена на рис. 3.8.

Цілі зношені шини подаються на верстат для вирізки бортових кілець (1), а потім подрібнюються до шматків розмірами 40х40 мм на трьох послідовно розташованих ножових дробарках (2) з шириною фрез 60, 40 і 18 мм., після чого дробляться у молотковій дробарці (3), конструкція якої забезпечує таку швидкість ударного впливу, при якій гума веде себе як тендітне тіло. Одночасно із подрібненням відбувається відділення металевих кордів за допомогою магнітного сепаратора (4). Вилучені металеві залишки, проходячи через прес (16) направляються на переробку. Після молоткової дробарки гума проходить до двошнекового екструдера-диспаргатора (5) та збирається в бункер-диспаргатор (6), де подрібнюється і розсіюється на вібраційному ситі (7) з отриманням фракції гумової крихти 0-2,5 мм. Далі гумова крихта з бункера (8) надходить до роторного подрібнювача IP-600 3/4 (9), де змішується з відходами хімічних цехів коксохімічного виробництва з одночасним дробленням твердих відходів. Після чого отримана суміш видавлюється шнековим дозатором (10) на навантаження для транспортування на автомашині в коксовий цех (11), завантажується в бункер, звідки шнековим дозатором дозується на транспортерну стрічку, по якій надходить у шихту на коксування.

Відходи КХП поступають в бітумних бункер-вагонах (12) та розвантажуються в сховище смолистих відходів (13) звідки в розігрітому стані подаються до трубчатої печі (14), де розігріваються до температури 180°C та далі через проміжкову ємність (15) направляються на змішування з гумовою крихтою.



1 - верстат для вирізування бортових кілець; 2 - ножові дробарки; 3 - молоткова дробарка; 4 – магнітний сепаратор; 5 - двошнековий екструдер-диспаргатор; 6 - бункер-накопичувач; 7 - вібросито; 8 – бункер; 9 - роторний подрібнювач; 10 – шнек-дозатор; 11 – автотранспорт подачі готової суміші; 12 – бункер вагони; 13 – сховище смолистих відходів; 14 – трубчата піч; 15 – проміжкова ємність.

Рисунок 3.8 – Технологічна схема утилізації гумотехнічних виробів в шихті на коксування

Беручи до уваги щорічну кількість утворення побутових відходів в Україні та, зокрема, в регіоні [1, 25] була визначена мета щодо вдосконалення схеми управління відходами, раціонального використання та економічно виправданої утилізації відходів, для початку, на рівні ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод». На сьогоднішній день схема управління на підприємстві не використовує свої виробничі потужності для утилізації сторонніх відходів, в тому числі ТПВ та гумотехнічних виробів в якості добавки до робочої шихти з ряду причин, одна з них – досі не втілена регіональна програма 2016-2020 (надалі Програма), що передбачає створення мережі з 4 регіональних центрів утилізації побутових

відходів та 5 регіональних комплексів поводження з відходами, до складу яких повинні входити регіональні полігони ТПВ, сміттесортувальні та сміттєперевантажувальні станції, підприємства з переробки відходів. Однак, перспектива втілення програми в життя дозволить вдосконалити схему управління відходами, в тому числі на територіальному рівні громад.

На основі проведених досліджень та випробувань пропонується вдосконалення схеми поводження з гумотехнічними, побутовими та промисловими вуглецевмісними відходами виробництва в умовах реалізації Програми та створення домовленості між представниками підприємства, комунальними, місцевими та державними органами управління, що базуватиметься на отриманні економічної вигоди від проведення діяльності та соціально-екологічному покращенні стану регіону за рахунок зменшення навантаження на довкілля відходами та створення додаткових робочих місць. Пропоноване вдосконалення схеми управління відходами в умовах ПрАТ «АКХЗ» зображена на рис. 3.9. Ця схема передбачає використання майбутніх сміттесортувальних та сміттєперевантажувальних станцій, логістичних центрів та коксохімічного виробництва, в якості утилізатора відходів. Для працівників промислового майданчика були розроблені правила з охорони праці та безпеки при надзвичайних ситуаціях та інструкція з правил безпеки на робочому місці (див. Додаток Б).

Так до вже існуючої схеми (рис. 3.4), на рівні завершення оброблення коксового газу в цеху фталевого ангідриду (9), пропонується розміщення відходів КХП в сховищі смолистих відходів (14) звідки в розігрітому стані подавати до трубчатої печі (15), де розігріваються до температури 180°C та далі через проміжкову ємність (16) направляються на змішування з гумовою крихтою в роторному подрібнювачі (17) та шнеком-дозатором подаватись до вугільних веж (2). При цьому планується, що створені сміттесортувальні станції стануть джерелом гуми (19), яка передаватиметься на верстати для вирізання металокорду (20), потім проходить через три послідовно розташовані ножові дробарки (21), молоткову дробарку (22), магнітний сепаратор (23). На магнітному сепараторі видаляються металеві частинки та надходять через прес (28) на переробку на

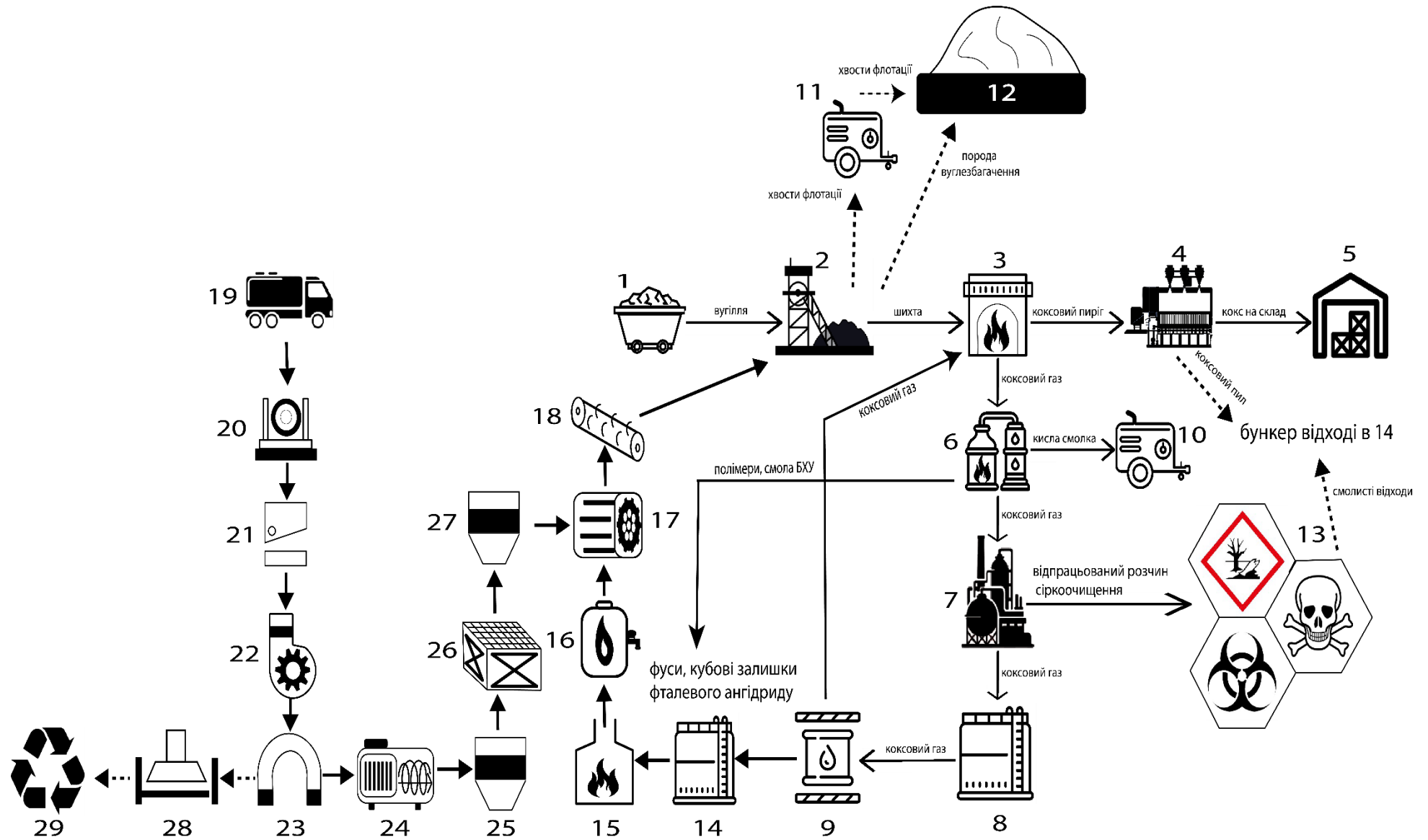


Рисунок 3.9 – Вдосконалення схеми управління відходами в умовах ПрАТ «АКХЗ»

метало-переробні заводи (29). Через екструдер (24) та вібрсито (26) підготовлена гумова крихта потрапляє до ротора-подрібнювача (17), де, в свою чергу, змішується з відходами КХП у співвідношенні 1:1:3, та надходить до вугільних башт як готова добавка до шихти.

3.5 Екологічна та економічна оцінка утилізації і кваліфікованого використання відходів коксохімічного виробництва

Проведені дослідження та розроблені технічні рішення щодо утилізації відходів КХП, крім екологічного, дозволяють щорічно отримувати економічний ефект, який утворюється за рахунок зниження собівартості, збільшення виходу та покращення якості металургійного коксу. Позитивний економічний ефект досягається під час роботи доменної печі на коксі покращеної якості: збільшується продуктивність печі, зменшується витрата коксу на тонну чавуну. Припинення вивезення у МВВ відходів дає екологічний і економічний ефект, оскільки у своїй вирішуються питання ресурсозбереження, зменшується техногенна навантаження на довкілля, звільняються землі під відвалами, скорочуються витрати на утримання відвалів. Оскільки складно порахувати реальний економічний ефект з урахуванням всіх перерахованих аспектів, то економічні ефекти розраховані лише з допомогою заміни сировини більш дешевою і збільшення виходу коксу.

Завдяки впровадженню пропонованого вдосконалення системи управління відходами на підприємстві стане можливим утилізація відпрацьованих ГТВ у розмірі 1,823 тис. т/рік, відходів КХП – 2,552 тис. т/рік.

Очікуваний економічний ефект від утилізації коксохімічних та гумотехнічних відходів у шихті на коксування становитиме 24 360,01 тис. грн/рік, за рахунок заміни вугільної сировини більш дешевою та від збільшення виходу коксу. Розрахунок представлений у Додатку Е

Коксова батарея розглядається не тільки як агрегат для виробництва коксу, але і як реактор для утилізації різних техногенних вуглецевих відходів інших галузей промисловості. Комплекс хімічних цехів КХП розглядається не тільки як

тракт уловлювання та переробки хімічних продуктів коксування, але і як технологічний комплекс уловлювання та знешкодження продуктів, що утворюються у процесі піролізу відходів.

Екологічна безпека розроблених технологій характеризується: технологічністю, простотою апаратурного оформлення, відсутністю шкідливих викидів в атмосферу, стоків та твердих відходів виробництва. Розроблена концепція відповідно до загальноприйнятих основних критеріїв екологічної безпеки дозволяє вирішити такі екологічні проблеми:

- обмежити збитки природним ресурсам;
- з'являється можливість замикання та утилізації у технологічному циклі коксохімічного виробництва інших відходів;
- можливість кваліфікованого використання цінних органічних відходів;
- обмежене споживання води, енергії;
- здійснюється висока селективність процесів нових технологій утилізації та відсутні важкороздільні продукти реакції.

Пропоноване вдосконалення схеми управління відходами надає наступні позитивні соціальні ефекти:

- з'являються додаткові робочі місця операторів станцій підготовки відходів;
- забезпечення безпечних умов праці;
- інституційний розвиток працівників за рахунок навчання працівників новим технологіям;
- організація прийому відпрацьованих гумотехнічних виробів від населення, з можливим заохоченням в якості безкоштовному обслуговуванні на міських станціях технічного обслуговування.
- управлінські впровадження забезпечують подальшу розробку та вдосконалення схем управління на всіх стадіях виробництва.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Аналіз схеми управління відходами ПрАТ «АКХЗ» показав, що більшість утворюваних вуглецевмісних відходів підприємства утилізуються безпосередньо в технологічному циклі, зазвичай додаються до шихти на коксування. Винятками залишається порода та «хвости» вуглезбагачення, відпрацьований розчин сіркоочищення, коксовий пил та шлами. Питання утилізації вже утворених відходів, що закладовані на хімнакопичувачі не вирішене.

2. Приведеною схемою утилізації відходів коксохімічних виробництв, показано, що на підприємстві можуть бути реалізовані відділення підготовки в'язучих речовин для асфальтобетонних заводів та виробництва порошкових фарб.

3. Експериментально підтверджено, що у шихті на коксування можуть бути утилізовані техногенні, багатотоннажні, прості відходи: вугільні шлами із зовнішніх відстійників ЦОФ. коксові шлами мокрого гасіння коксу, пил УСТК, кислі смолки, всі типи фусів. лужні води, кубові залишки цеху ректифікації бензолу, опади з аміачних колон, сховищ смоли, опади від транспортування та зберігання рідкого пеку, донні продукти з випарника нафталіну, кубів вичерпної дистиляції цеху фталевого ангідриду, та інші вуглецевмісні відходи виробництва коксу, які не становлять великої цінності, як сировина для інших виробництв.

4. Проведені дослідження показали, що додавання гумової крихти у вугільні шихти на коксування позитивно впливає на динаміку газовиділення, кінетику процесу термічної деструкції шихт, а отже - на вихід та якість продуктів коксування.

5. Лабораторні дослідження показали, що на вихід і якість продуктів коксування істотно впливає розмір і кількість гумової крихти, що додається. Введення у вугільну шихту гумової крихти крупністю 0-2,5 мм у кількості 2-5% від маси шихти підвищило вихід та якість отриманого коксу: вихід класів, мм: + 40 збільшився на 3-4%; +25 на 1,5%; механічна міцність за P_{25} зросла на 0,8-0,9%; за P_{10} - на 0,2-0,4%; структурна міцність P_c залишилася на рівні базової, збільшився вихід хімічних продуктів коксування – смоли та сирого бензолу.

6. Лабораторні коксування показали можливість спільної утилізації відходів гумотехнічних виробів та коксохімічного виробництва в шихті на коксування. При змішуванні гумової крихти з в'язко-текучими відходами КХП у співвідношенні 1:1 утворюється сипкий матеріал, який легко транспортується та дозується у шихту на коксування. При коксуванні вугільних шихт з відходами гуми та КХП у кількості до 3% від маси шихти отримано кокс, що задовольняє вимог стандарту: вихід коксу склав, %: валового – 77,7; класу +40 мм – 74,9; класу +25 мм – 94,2; механічна міцність коксу за показниками P_{25} та P_{10} склала 93,5 та 6,0%, відповідно; структурна міцність P_c – 91,7%.

7. Введення у вугільні шихти до 6% присадки, що складається з гумової крихти, відходів КХП та коксового пилу УСТК (у співвідношенні 1:1:3), збільшує вихід: валового коксу на 0,7%, коксу класів: +40 мм – на 3,0% та +25 мм – на 3,3%. Підвищується міцність коксу за показниками P_{25} – на 4,2%, P_{10} – на 0,5%, P_c – на 3,2%.

8. Завдяки впровадженню пропонованого вдосконалення системи управління відходами на підприємстві стане можливим утилізація відпрацьованих ГТВ у розмірі 1,823 тис. т/рік, відходів КХП – 2,552 тис. т/рік. Очікуваний економічний ефект від утилізації коксохімічних та гумотехнічних відходів у шихті на коксування становитиме 24 360,01 тис. грн/рік, за рахунок заміни вугільної сировини більш дешевою та від збільшення виходу коксу. Пропоноване вдосконалення схеми управління відходами надає наступні позитивні соціальні ефекти: з'являться додаткові робочі місця операторів станцій підготовки відходів; забезпечення безпечних умов праці; інституційний розвиток працівників за рахунок навчання працівників новим технологіям; організація прийому відпрацьованих гумотехнічних виробів від населення, з можливим заохоченням в якості безкоштовному обслуговуванні на міських станціях технічного обслуговування; управлінські впровадження забезпечують подальшу розробку та вдосконалення схем управління на всіх стадіях виробництва.

ВИСНОВКИ

1. Проведений аналіз літературних джерел, щодо проблеми поводження з відходами коксохімічної промисловості, дозволив дійти висновку, що промислові відходи коксохімії являють собою небезпечні, для навколишнього середовища, речовини, однак, при цьому мають великий енергетичний та хімічний потенціал. Питання їх ефективного використання в технологічних процесах утилізації щороку стає більш актуальним, в тому числі через збільшення утворюваних відходів.

2. Завдяки проведеній аналітичній роботі з'ясовано, що відходи від коксохімічних виробництв України у співвідношенні до загального обсягу утворення відходів I-III класів небезпеки становлять 1,3-1,5% тобто 45 тис. т/рік. З них утилізується близько 70% це 31,5 тис. т., а 30% це 13,5 тис. т видалається на МВВ або на звалищах різних типів. При цьому заскладованих відходів I-III класів небезпеки за весь час ведення статзвітності близько 73 млрд т, діючих установок з утилізації 782 шт., що утилізують щорічно 15902,9 тис.т/рік відходів I-IV класів небезпеки. Спостерігається тенденція до зменшення таких установок та залишкової потужності МВВ, а також факт недостатньої кількості сучасних та потужних установок для утилізації або перероблення різних видів відходів.

3. Розглянуті відомі технології поводження та технічні умови для продуктів, що за певних умов перейшли від поняття відходів до товарної продукції. Завдяки цьому можна розділити шляхи поводження на такі напрями як: дорожні в'язучі та будівельні компоненти; котельні палива та добавки до палив; повернення до технологічного процесу в якості сполучного вугільної шихти.

4. Розглянута інформація з лабораторних вимірювань розчинності та летючості відходів коксохімії, дала змогу виявити найбільш негативно впливові відходи коксохімічних виробництв, такі як кисла смолка, кам'яновугільні фуси, «хвости» флотації. Лабораторними вимірюваннями доведено, що найбільший вплив на довкілля має кисла смолка сульфатного виробництва.

5. Багаторазово доведено, що коксохімічна промисловість за своїми масштабами, має в наявності достатню кількість досконалих систем уловлювання

продуктів коксування, очищення стічних вод, забезпечує максимальну відсутність газопилових викидів у повітря, запобігається пряме спалювання вугілля і відходів, токсичні тверді речовини, що є в перероблюваних матеріалах, зв'язуються у твердому залишку або золі, що унеможлиблює їх вплив на навколишнє природне середовище. Від так, крім свого прямого призначення, може бути представлена як унікальний технічний комплекс з утилізації різних органічних матеріалів, що розкладаються.

6. Вивчення відомих технологій утилізації відходів КХП у шихті на коксування, дало змогу визначити основні недоліки та переваги їх використання в якості добавок до шихти на коксування. Так основними недоліками додавання відходів КХП в шихту на коксування виявились: зависання шихти у вугільних вежах, нерівномірна подача присадки на транспортну стрічку, наявність у присадці летких продуктів, що ускладнює експлуатацію обладнання вуглепідготовчого цеху та погіршує умови праці, а також збільшення тиску розпирання шихти при коксуванні, оскільки вміст смоли у фусах перевищує 50%. Перевагами використання відходів КХП при введенні їх в шихту на коксування є незмінна якість коксу, при цьому спостерігається підвищення показника міцності P_{10} та P_{25} на 1,5-2,3 %; для зниження концентрації пилоподібних часток вугілля найкращим компонентом виявились полімери – при їх подачі у кількості 5% отримали максимальний ефект: кількість дрібних класів знизилася відповідно: <0,5 мм на 54,2; <1 мм на 13,5% відповідно.

7. Аналіз схеми управління відходами ПрАТ «АКХЗ» показав, що більшість утворюваних вуглецевмісних відходів підприємства утилізуються безпосередньо в технологічному циклі, зазвичай додаються до шихти на коксування. Винятками залишається порода та «хвости» вуглезбагачення, відпрацьований розчин сіркоочищення, коксовий пил та шлами. Питання утилізації вже утворених відходів, що закладовані на хімнакопичувачі не вирішене.

8. Експериментально підтверджено, що у шихті на коксування можуть бути утилізовані техногенні, багатотоннажні, прості відходи: вугільні шлами із зовнішніх відстійників ЦОФ. коксові шлами мокрого гасіння коксу, пил УСТК,

кислі смолки, всі типи фусів. лужні води, кубові залишки цеху ректифікації бензолу, опади з аміачних колон, сховищ смоли, опади від транспортування та зберігання рідкого пеку, донні продукти з випарника нафталіну, кубів вичерпної дистиляції цеху фталевого ангідриду, та інші вуглецевмісні відходи виробництва коксу, які не становлять великої цінності, як сировина для інших виробництв.

9. Проведені дослідження показали, що додавання гумової крихти у вугільні шихти на коксування позитивно впливає на динаміку газовиділення, кінетику процесу термічної деструкції шихт, а отже - на вихід та якість продуктів коксування.

10. Лабораторні дослідження показали, що на вихід і якість продуктів коксування істотно впливає розмір і кількість гумової крихти, що додається. Введення у вугільну шихту гумової крихти крупністю 0-2,5 мм у кількості 2-5% від маси шихти підвищило вихід та якість отриманого коксу: вихід класів, мм: + 40 збільшився на 3-4%; +25 на 1,5%; механічна міцність за P_{25} зросла на 0,8-0,9%; за P_{10} - на 0,2-0,4%; структурна міцність P_c залишилася на рівні базової, збільшився вихід хімічних продуктів коксування – смоли та сирого бензолу.

11. Лабораторні коксування показали можливість спільної утилізації відходів гумовмісних виробів та коксохімічного виробництва в шихті на коксування. При змішуванні гумової крихти з в'язко-текучими відходами КХП у співвідношенні 1:1 утворюється сипкий матеріал, який легко транспортується та дозується у шихту на коксування. При коксуванні вугільних шихт з відходами гуми та КХП у кількості до 3% від маси шихти отримано кокс, що задовольняє вимог стандарту: вихід коксу склав, %: валового – 77,7; класу +40 мм – 74,9; класу +25 мм - 94,2; механічна міцність коксу за показниками P_{25} та P_{10} склала 93,5 та 6,0%. відповідно; структурна міцність P_c – 91,7%.

12. Введення у вугільні шихти до 6% присадки, що складається з гумової крихти, відходів КХП та коксового пилу УСТК (у співвідношенні 1:1:3), збільшує вихід: валового коксу на 0,7%, коксу класів: +40 мм – на 3,0% та +25 мм - на 3,3%. Підвищується міцність коксу за показниками P_{25} – на 4,2%, P_{10} – на 0,5%, P_c – на 3,2%.

13. На основі проведених досліджень була обрана технологія утилізації вуглецевмісних відходів коксохімічних підприємств разом із гумовмісною крихтою в якості добавки до шихти на коксування та обґрунтовані параметри проведення технологічних операцій. На основі моделювання впровадження запланованих сміттесортувальних центрів та сміттєпереробних станцій в Донецькій області, була запропонована вдосконалена система управління відходами для ПрАТ «АКХЗ».

14. Завдяки впровадженню пропонованого вдосконалення системи управління відходами на підприємстві стане можливим утилізація відпрацьованих ГТВ у розмірі 1,823 тис. т/рік, відходів КХП – 2,552 тис. т/рік. Очікуваний економічний ефект від утилізації коксохімічних та гумотехнічних відходів у шихті на коксування становитиме 24 360,01 тис. грн/рік, за рахунок заміни вугільної сировини більш дешевою та від збільшення виходу коксу. Пропоноване вдосконалення схеми управління відходами надає наступні позитивні соціальні ефекти: з'являться додаткові робочі місця операторів станцій підготовки відходів; забезпечення безпечних умов праці; інституційний розвиток працівників за рахунок навчання працівників новим технологіям; організація прийому відпрацьованих гумотехнічних виробів від населення, з можливим заохоченням в якості безкоштовному обслуговуванні на міських станціях технічного обслуговування; управлінські впровадження забезпечують подальшу розробку та вдосконалення схем управління на всіх стадіях виробництва.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Державна служба статистики України / Економічна статистика / Економічна діяльність / Навколишнє середовище (Електронний ресурс) – Режим доступу до ресурсу <http://www.ukrstat.gov.ua>. – Загол. з екрану.
2. Развитие металлургии в Украинской ССР / АН УССР. Сектор истории естествознания и техники Института истории и др.; Редкол.: З. И. Некрасов (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1980. – 960 с
3. Coke Manufacturing. // Pollution Prevention and Abatement Handbook WORLD BANK GROUP. – 1998. – С. 287.
4. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України / [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/timeline/Vidhodi-ta-nebezpechni-rechovini.html>
5. Закон України «Про відходи» [Електронний ресурс] // 187/98-ВР. – 1998. – Режим доступу до ресурсу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр>.
6. Постанова Кабінету Міністрів України N 1120 [Електронний ресурс] // 1120-2000-п. – 1307. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1120-2000-%D0%BF#Text>.
7. ДСТУ 3910-99 (ГОСТ 17.9.1.1-99) Охорона природи. Поводження з відходами. Класифікація відходів. Порядок найменування відходів за генетичним принципом і віднесення їх до класифікаційних категорій, введено в дію наказом Держстандарту України від 3 лютого 2000 р. № 97 з 01.01.2001. – Київ: Держстандарт України, 2000. – 38 с.,
8. ПОСТАНОВА КМУ від 1 листопада 1999 р. № 2034. Київ: Про затвердження Порядку ведення державного обліку та паспортизації відходів (Із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ N 748 від 07.08.2013)/ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2034-99-п>.,

9. ГОСТ 25916-83 Ресурсы материальные вторичные. Термины и определения введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.09.83 № 4208 – Москва: Издательство стандартов, 1984. – 7 с

10. ДСТУ 2195-99 (ГОСТ 17.9.0.2-99) Охорона природи. Поводження з відходами. Технічний паспорт відходу. Склад, вміст, виклад і правила внесення змін, введено в дію наказом Держстандарту України від 08.09.1999 № 167 з 01.01.2001. – Київ: Держстандарт України, 2000. – 46 с.

11. ДСТУ 4462.0.01:2005 Охорона природи. Поводження з відходами. Терміни та визначення понять, введено в дію наказом Держспоживстандарту України від 16.09.2005 № 265 з 01.07.2006. – Київ; Держспоживстандарт України, 2007. – 20 с.

12. ГОСТ 30772-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Межгосударственный стандарт / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-30772-2001>

13. Наказ Міністерства охорони здоров'я України Про затвердження Державних санітарних норм і правил «Про безпеку і захист працівників від шкідливого впливу азбесту та матеріалів і виробів, що містять азбест» № 339 [Електронний ресурс] // z0702-17. – 2903. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/z0702-17#Text>.

14. К. ДРУРИ. Введение в управленческий и производственный учет / К. ДРУРИ. – Москва: "Аудит", 1998. – 478 с. – (Издательское объединение "ЮНИТИ"). – (ВБК 65.052).

15. Борисенко А.Л. Отходы и побочные продукты коксохимического производства. Классификация, нормирование и направления 19 квалифицированного использования / А.Л. Борисенко, М.И. Близнюкова, Н.М. Голик // Углекислотный журнал. – 2017. – № 6. – С. 38 – 48.

16. Наказ Міністерства охорони здоров'я України №52 [Електронний ресурс] // z0156-20. – 1401. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0156-20#Text>.

17. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 21 жовтня 2005 року №545 Про затвердження методичних вказівок «Оцінка канцерогенного ризику для здоров'я населення від споживання хлорованої питної води». – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=4448>.

18. ОАО АВДЕЕВСКИЙ КОКСОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД - ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РЕШЕНИЯ / Г.А. Власов, С.И. Кауфман.

19. А.А. Кауфман. ТЕХНОЛОГИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА / А.А. Кауфман, Г.Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. – 288 с. – (УДК 662.74).

20. Старовойт А.Г., Пидгурский И. И., Торяник Э.И., Шульга И.В. и др. Утилизация отходов коксохимического производства. 1. Отходы цехов улавливания и сероочистки // Кокс и химия. – 2000. – № 6. – С. 35-43.

21. Кобрин В.С., Кузубова Л.И. Опасные органические отходы (технология управления). Серия Экология. - Вып.35. - Новосибирск. - 1995.- 122 с.

22. Калинихин О.Н. Топливные брикеты на основе смесей бытового мусора и смолистых отходов коксохимического производства // Вісник Донецького університету. Серія А: фізико-хімічні науки. – 2006. - № 1. - С. 162-168.

23. Беньямовский Д.И. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. - М.: Стройиздат.- 1979.- 192 с.

24. Левин Б.И. Использование твердых бытовых отходов в системах энергоснабжения. - М.: Энергоиздат.- 1982.- 224 с.

25. Стан сфери поводження з побутовими відходами в Україні за 2020 рік [Електронний ресурс]. – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.minregion.gov.ua/napryamki-diyalnosti/zhkh/terretory/stan-sfery-povodzhennya-z-pobutovymy-vidhodamy-v-ukrayini-za-2020-rik-2/>.

26. Бернадинер М.Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. - М.: Химия. - 1990.

27. European Commission/Eurostat/Circular economy/Indicators/Main tables/Waste management [Электронный ресурс] // Eurostat. – 2020. – Режим доступа до ресурсу: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/circular-economy/indicators/main-tables>.
28. Мирный А. Н. Санитарная очистка и уборка населённых мест: Справочник / А. Н. Мирный. – М.: Стройиздат, 1985. – С. 12-40.
29. Василенко М. Н. Брикетирование твёрдых топлив: Справочник / Василенко М. Н. – М.: Недра, 1987. – 230 с.
30. Способ утилизации отходов коксохимического производства [Электронный ресурс] / [А. В. Салтанов, Л. Б. Павлович, В. Е. Яхнис та ін.]. – 2013. – Режим доступа до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/217/2178440.html>.
31. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. - М.: Высшая школа. - 1998.- 448 с.
32. Токовой О.К., Строганов А.И., Знамеровский В.Ю., Наумова М.В. Применение металлургических агрегатов для сжигания твердых бытовых отходов // Проблемы экологии Южного Урала. - 1996.- N 4.- с. 30-37.
33. Югов П.И., Зинько Б.Ф. Технология переработки техногенных отходов в металлургических агрегатах // Металлург. - 1999.- N 9.- с. 33-34.
34. Парфенюк А.С., Веретельник СП., Кутняшенко И.В. и др. Проблема создания промышленных агрегатов для утилизации твердых углеродистых отходов. Возможности ее решения // Кокс и химия. - 1999. - N 3.- с. 40-44.
35. Kazumasa Wakimoto, Hiromi Nakamura. Ysuhiro Fujli Yutaka Yamada. Kenlchi Nemoto. Koichi Tomioka Recycling of Waste Plastics in a Blast Furnace Sistem // NKK TECHNICAL REVIEW. - 1998.- N 78.- с 59-65.
36. Парфенюк А. С., Мельниченко А. Г., Топоров А. А. Оценка ресурсов для крупномасштабной переработки твердых углеродистых отходов в Донецком регионе // Кокс и химия. – 1998. – N6. – с. 39-41.
37. Жак А.Р., Ратникова Н.В., Юсфин Ю.С. и др. // Сталь - 1997.- N 5.- с. 11-16.
38. Третьяков, П.В. Гарантия долговечности тепловых агрегатов для переработки углеродистых материалов / П.А. Третьяков, О.Е. Алексеева //

Экологические проблемы индустриальных мегаполисов : материалы V междунар. научн.-практ. конф.-выставки, г. Донецк-Авдеевка, 21-23 мая 2008 г.. - Донецк , 2008. - С.158–159.

39. Золотухин Ю.А., Гайниева Г.Р., Салтанов А.В. и др. Свойства и особенности поведения в шихтах при коксовании низкометаморфизованных коксовых слабоспекающихся углей // Кокс и химия. - 2000.-N 9.- с. 2-9.

40. Патрушев А.Н., Золотухин Ю.А., Салтанов А.В. Требования, предъявляемые к сырьевым базам обогатительных фабрик, выпускающих концентраты для коксования // Уголь. -2000.- N 9.- с. 59-61.

41. Гладун Т.Г., Гагарин С.Г., Ольферт А.И. Влияние состава и свойств мезогенных спекающих добавок на качество кокса // Химия твердого топлива. - 1991.- N 2.- с. 101-110.

42. Хиль Л.И., Мельничук А.Ю. Термохимические свойства уплотненных шихт с твердыми нефтяными добавками // Кокс и химия. - 1992. -N 10.- с. 2-9.

43. Чухрий Л.И., Мельничук А.Ю., Безуглый Л.П. Исследование процесса термохимических превращений уплотненных шихт с твердыми нефтяными добавками // Кокс и химия. - 1991.- N 9.- с. 4-6.

44. Русчев Д.Д. Битумы и спекающая способность углей // Кокс и химия. - 1992.- N 10.- с. 6-9.

45. Choi J.H., Lee S.Y., Jes CD. et.al. // 3-rd Jnt.Coke-mak.Congr. Proceed. - 1996.- 16-18. Sept.- Gent. Belgium.-p. 115-112.

46. Park Y.D., Han S.M. // 3-rd Jnt. Cokemak. Congrroceed. -1996.- 16-18. Sept. Gent.- Belgium.- p. 184-190.

47. Нагорный Ю.С., Гуляев В.М., Глущенко Л.И. Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в шихте для коксования // Кокс и химия. - 1993.- N 1.- с. 12-14.

48. Сабирова Т.М. Измельчение фусов в отходах коксохимического производства // Кокс и химия. - 1992.- N 8. - с. 27-29.

49. Степанов Ю.В., Корчаков С.А., Беркутов Н.А. и др. Образование и размывка фусов в хранилищах каменноугольной смолы // Кокс и химия. - 1999.- N 4.- с. 29-31.

50. Гайниева Г.Р., Патрушев А.Н., Пелих М.Н. и др. Снижение содержания пылевидных частиц в концентратах углей марки ГЖ // Кокс и химия. - 1994.- N 5.- с. 2-4.

51. Сметанина Е.К., Попова Л.А., Сыровегина Р.И. Использование органических отходов металлургических предприятий в шихте для коксования // Кокс и химия. - 1993.- N 2.- с. 16-17.

52. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г. Охрана окружающей среды и рациональное использование отходов и побочных продуктов коксохимического производства // Кокс и химия. - 1997.- N 12,- с. 29-33.

53. Усик А.Ф., Баришполец В.Т. Использование отходов коксохимического производства // Черметинформация.- М.: Обзор.информ. Серия коксохимическое производство. 1981.- вып. 1.- 20 с.

54. Гребенникова С.С., Крутенко И.Г. Обезвреживание накопителя жидких отходов коксохимического производства // Кокс и химия. -1996. - N 4. - с. 40-42.

55. Лазорин С.Н., Паннов Т.И., Литвиненко В.И. Обезвреживание отходов коксохимических заводов. - М.: Металлургия. - 1977.- 239 с.

56. Певлев В.В., Литвиненко В.И., Давыденко П.М. и др. Состояние и направление работ по утилизации отходов химических цехов // Кокс и химия. - 1976.- N 10.- с. 42-44.

57. Юркина Л.П., Кагасов В.М., Евзельман И.Б. и др. Утилизация химических отходов на коксохимических предприятиях Востока и Центра СССР // Кокс и химия. - 1981.- N 6.- с. 52-54.

58. Репина-К.И., Шрейдер Э.М. Внедрение безотходной технологии - важнейшая задача коксохимиков // Кокс и химия. - 1981.- N4.-с. 48-50.

59. Войтковская Е.А., Епимахов Н.М. Пути использования отходов коксохимического производства // Кокс и химия. - 1982.- N 10.- с. 48-51.

60. Муравков П.Г., Коплина И.Н., Разгонов В.А. Об использовании отходов коксохимического производства // Кокс и химия. - 1984.- N 9.- с. 51-53.
61. Темкин Н.Е., Репина Ж.И., Кочегарова Л.Д. и др. Опыт работы установки утилизации жидких отходов химических цехов // Кокс и химия. - 1981.- N 4. - с. 50-52.
62. Исхаков Х.А., Чимаров В.А., Фарафонов А.В. Нейтрализация-кислой смолки карбонатом кальция // Кокс и химия. - 1988.- N 1.-с. 49-51.
63. Исхаков Х.А. и др. Влияние минеральных примесей и добавок на спекаемость углей // Химия твердого топлива. - 1971.- N 3.- с. 122-125.
64. Мыкольников И.А., Исхаков Х.А. Влияние известняка на спекаемость шихты и сернистость офлюсованного кокса // Химия твердого топлива. - 1973.- N 5.- с. 80-83.
65. Ивлев В.В., Литвиненко В.И., Гришаев В.В., Яцюк Т.Л. К вопросу утилизации каменноугольных фусов / Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования / Тематический отраслевой сборник. - N4.-М.: Металлургия.- 1975.- с. 138-142.
66. Швед В.С. О применении углемасляного пека в коксохимической промышленности // Кокс и химия. - 1971. - N 2. - с. 33-39.
67. PadrkV.D., Nan S.M. // 3-r1 Jnt. Corkemak. Congr. Proceed.- 1996.- 16-18 Sept.- Gent. Belgium.- p. 184-190.
68. Макаров Г.Н. Производство кокса в кольцевых печах. М.-Металлургия. - 1973.- 320 с. с ил.
69. Филоненко Ю.Я., Леута А.Н., Мирошник З.А. и др. Утилизация смолистых отходов коксохимических заводов // Кокс и химия. -1975.- N 1.- с. 39-41.
70. Мыкольников И.А., Кривоусова Н.В., Недорезова А.С. Рациональное использование отходов производства // Кокс и химия. - 1966.-N 6.- с. 47-48.
71. Яновская Н.Г., Юркина Л.П., Есипов С.Н., Керн А.А. Экономика использования отходов химических цехов коксохимической промышленности // Кокс и химия. - 1975.- N П.- с. 55-58.

72. Яновская Н.Г., Юркина Л.П., Есипов С.Н., Керн А.А. Экономика использования отходов химических цехов коксохимической промышленности // Кокс и химия. - 1975.- N II.- с. 55-58.

73. Тайц Е.М., Ольферт А.И., Лоба М.Я. Частичное брикетирование шихт как способ расширения сырьевой базы коксования // Кокс и химия. - 1980.- N 3.- с. 4-8.

74. Цикарев Д.А. Получение доменного кокса из частично брикетированной шихты и формованного кокса в Японии // Кокс и химия. -1977.- N 7.- с. 57-58.

75. Стеценко Е.Л. К вопросу об уменьшении отходов производства // Кокс и химия. - 1974.- N 5.- с. 38-40.

76. Басе Ю.П., Разгон Д.Р. Состояние и перспективы вторичного использования и утилизации изношенных шин // Науч.-практ. семинар "Экологические аспекты производства, эксплуатация шин и РТИ. Проблемы их вторичного использования и переработки" / Доклады. - М. – марта 2000. с. 2-23.

77. Вольшкина Е.П., Кудашкина С. А. и др. Утилизация отработанных автомобильных покрышек // Экология и промышленность России. - март. - 1999 г.- март. - с. 16-19.

78. Волюнкина Е.П., Кудашкина С.А. и др. Решение проблемы утилизации отходов отработанных автомобильных покрышек путем их сжигания в мойках котельных установок // "Эффективные технологии утилизации выбросов промышленных и бытовых отходов" / Тез. докл. I науч.-практ. семинара. - Новкузнецк.- 17-20 ноября 1998.- с. 41-44.

79. Бернадинер М.Н. Диоксины при термическом обезвреживании органических отходов // Экология и промышленность России.- 2000.- февраль. - с.13-16.

80. Shaw D. Scrap tyres: "Not a problem" // Eur. Rubber J.- 1998.- Спец. Holal Tyre Kept. - с 28-30.

81. Huppe Normand. Clean alternative low-cost fuel // 84th Qnnu Meet. Techn. Sec. CPPA. Montreal. Jan. 29-30, 1998. Prepr. "B". - Montreal, 1998.- с 363-365.

82. Jndy 500 tires, oil enter clean fuel arena // Coal and Synfuels Technology.- 1993.- 14. N 24.- с 3.

83. Алексеев Г.М., Петров В.Н. и др. Индустриальные методы санитарной очистки городов. - Ленинград: Стройиздат.- 1983.- с. 88.
84. Schmidt and Kreipe E. // Kautschuk, Gummi. Kunststoffe. - 1995.- Bd.48. N 4.- с. 244-253.
85. Заявка 96109166/06 (Россия) Способ термической переработки резинотехнических изделий // Антоненко В.Ф., Попов В.Т. / Оpubл. 20.08.98.- БЮЛ. N 23.
86. Ученые испытывают совместное ожижение угля и отходов // Coal and Synfuels Technol.-1996.- 17, N 27.- с. 4-5.
87. Straka Pavel, Sroql Jan Пиролиз и сопиролиз органических отходов. Сопиролиз твердых органических отходов с каменным углем // Uhllrudy. - 1992.- 1. N 10.- с. 351-355
88. Пат. 2139187 (Россия) Способ термической переработки изношенных шин // Антоненко В.Ф., Анищенко С.А. и др./Оpubл.10.10.99. - Бюл. N 29.
89. Roy C. Darmstadt. H // Plast., Rubber and Compos Process and Appl.- 1998.- 27. N 7.- с 341-345.
90. Used tires will yield refinery feedstock and methanol // Chem. Eng. (USA). - 1999.- 106. N 6.- с 17-19. - РЖХ. - 2000.
91. Заявка 19721815 (Германия) Verfahren zur Entsorgung Von Altgummi. Gummi und dergleichen / Grob Bruno / Оpubл.3.12.98.- РЖХ. - 2000. 19. ЗУ. 75.
92. Папенко Б.Л., Сливкин А.И. и др. Современные способы направленного пиролиза резиносодержащих отходов // "Проблемы химии и химической технологии Центрально-Черноземного региона Российской Федерации" 5 Регион. научн.-техн.конф. / Сб.докл. - Липецк.- 1997.- с. 203-207.
93. Егоров В.М. Использование отходов пластических масс в угольных шихтах для коксования // Кокс и химия. - 1997.- N 3.- с. 19-20.
94. Егоров В.М. Кутовой П.М. и др. О применении твердых полимеров в коксовании // Кокс и химия.- 1984.- N 10.- с. 15-19.
95. Егоров В.М. Гончаров В.Ф. и др. Возможности и пути использования полимерных отходов // Труды МХТИ.- 1985.- вып. N 139.- с. 115-121.

96. Барский В.Д., Снежко Л.А. и др. Коксование отходов пластмасс совместно с угольной шихтой. / 1. Исследование свойств смеси // Кокс и химия. - 1999.- N 10.- с. 30-33.

97. Патент 2105245 (Россия). Способ переработки твердых бытовых и промышленных отходов // Воловик А.В / Оpubл.20.02.98. - Бюл. М 5.

98. Соловьев В.М., Борисов Е.М. и Соловьев М.Е. Переработка и комплексное использование изношенных шин // "Экологические аспекты производства, эксплуатации шин и РТИ. Проблемы их вторичного использования и переработки" // Докл. на науч.-практ.семинаре.- М.- 14 марта 2000 г.

99. Патент 2140356 (Россия) Способ переработки армированных металлом резинотехнических изделий // Кремнев И.Б. / Оpubл. 27.10.99.- Бюл. N 30.

100. Заявка 96108498/25 (РОССИЯ) Способ переработки изношенных резиновых изделий, армированных металлокордом // Скиданов И.В. / Оpubл. 27.07.98.- Бюл. N 21.