

## Лекция 6

### Технологии утилизации отходов.

Следует отметить, что при всем разнообразии методов утилизации существуют только 2 пути переработки утилизируемых отходов - **пирохимический и гидрохимический** и 2 пути нейтрализации не утилизируемых отходов - **прямое захоронение и захоронение с предварительным обезвреживанием.**

### ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К числу неорганических относят обычно отходы основного (тяжелого) неорганического синтеза, который включает производство кислот, солей, щелочей, оксидов, крупнотоннажных реагентов, соды, минеральных удобрений и некоторых газов

В последние годы все большее значение приобретают неорганические отходы ряда нехимических производств, в частности, гальванические стоки предприятий машиностроения и электронной техники, отработанные травильные растворы металлургических заводов, строительные отходы.

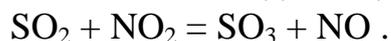
#### Минеральные кислоты

Производство минеральных кислот является наиболее масштабным как по продукции, так и по отходам. К минеральным относят серную, азотную, соляную, фосфорную и щавелевую кислоты. Объемы производства других неорганических кислот несопоставимо малы, и нет смысла говорить об утилизации соответствующих отходов. С другой стороны, отходы производства азотной и соляной кислот, несмотря на огромные масштабы, также не представляют особого интереса с точки зрения утилизации из-за чистоты исходного сырья (аммиак, хлор, водород) и эффективных процессов рекуперации, непосредственно включенных в соответствующие технологические схемы.

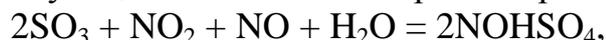
#### Серная кислота

Ее получают из сернистого газа двумя способами – нитрозным (25% от всего объема производства) и контактными (75%).

По первому способу сернистый ангидрид окисляют раствором нитрозы, в которой действующим началом является диоксид азота:



Нитроза непрерывно циркулирует в системе из продукционных и абсорбционных башен, окисляя и  $\text{SO}_2$ , и  $\text{NO}$ . При этом непрерывно образуются соответствующие количества нитрозилсерной кислоты:



при гидролизе которой получается разбавленная (75 – 77%) серная кислота и освобождаются оксиды азота:



Последние отдуваются и возвращаются в сорбционные колонны, насадка которых орошается специально отбираемой для этого и охлажденной до 400°С внутривыпускной серной кислотой.

Образовавшаяся нитроза перекачивается в производционные башни на окисление свежих порций сернистого газа. В результате из первой производционной башни выходит кислота с минимальным содержанием оксидов азота, а из последней – газы, почти не содержащие  $\text{SO}_2$ . Эти газы доокисляют, перекачивают в абсорбционные башни, после чего цикл продолжается.

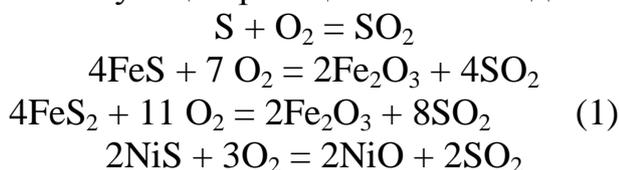
По второму способу получают большую часть серной кислоты, к которой предъявляются более высокие требования по концентрации и чистоте.

Для этого также используют сернистый газ, окисляя его на платиновом катализаторе («контакте»):



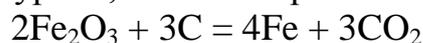
Сернистый газ получают по-разному: 1) из самородной серы (США), 2) из серного колчедана (Испания, Италия, Бразилия), 3) из пирита (Россия) и 4) из сульфидов тяжелых металлов (Канада).

Уравнения соответствующих реакций имеют вид:



### **Проблема утилизации пиритных огарков серноокислотного производства**

Твердый продукт реакции (1) на российских серноокислотных заводах называют пиритными огарками. Казалось, он мог бы служить прекрасным сырьем для черной металлургии, выполняя роль богатой железной руды:



Однако металлурги не могут его использовать по трем причинам. Первая - это присутствие значительного количества остаточной серы. Сера вредна со многих точек зрения: при большом содержании она резко увеличивает расход кислорода на ее окисление при переплавке чугуна в сталь, а при малом - связывает легирующие компоненты в процессах получения специальных марок стали. Но даже и при очень малых остаточных концентрациях в чугуне сера резко ухудшает качество выплавляемой стали, придавая ей хрупкость и снижая коррозионную устойчивость.

Вторая причина, по которой нельзя напрямую посылать пиритные огарки в металлургический передел ( скажем, для получения менее ответственных и дешевых марок стали или чугуна) состоит в том, что в огарках, помимо недообожженных пирита и колчедана, содержатся в заметных количествах сульфиды других тяжелых металлов – халькозит  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ковеллит  $\text{CuS}$ , вюрцит  $\text{ZnS}$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , арсенопирит  $\text{FeAsS}_2$ , а также изоморфные им соединения, в которых серу замещают атомы селена  $\text{Se}$  и теллура  $\text{Te}$ . Кроме того, в составе огарков присутствуют в небольших количествах сульфиды  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Pt}$ .

Третья причина “несостоятельности” отечественных огарков как сырья для черной металлургии - значительное содержание в них редких элементов даже в сравнении с цветными металлами. Цветных в российском сырье в 2

раза меньше, а редких – в 10 раз больше, чем в зарубежном! Вот почему проблема утилизации пиритных огарков имеет такое значение для России и является важной составной частью тематики ряда научных институтов, в частности, Института Metallургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург).

Для переработки огарков предложены две группы методов – пирохимические (огневые, высокотемпературные) и гидрохимические (водные, низкотемпературные). Каждая из этих групп имеет свои достоинства и недостатки, но с точки зрения экологии более приемлемыми являются водные методы, поскольку они в меньшей степени загрязняют атмосферу.

*Пирохимические методы утилизации огарков*

#### 1. Хлорирование (метод Д.М.Чижикова)

По этому методу недообожженные сульфиды цветных и редких металлов, а также железа подвергаются высокотемпературному хлорированию в специальных герметизированных печах – хлораторах:



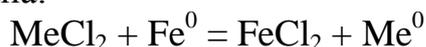
Смесь газообразных хлоридов и серного ангидрида поступает в конденсационные системы, в которых происходит конденсация солей по мере их охлаждения и достижения температур перехода в жидкое состояние. Жидкие хлориды по мере накопления сливаются в охлаждаемые приемники и затвердевают. Серный ангидрид на всем пути потока хлоридов остается в газообразном состоянии и в конце поглощается водой с образованием слабой серной кислоты. Хлориды, каждый в отдельности, растворяются в воде и подвергаются электролизу с выделением металлов и хлора, который возвращается на стадию хлорирования.

#### 2 Хлорирующий обжиг.

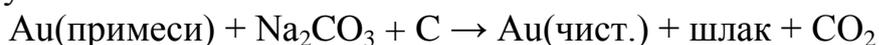
Этот метод исключает получение серного ангидрида, который доставляет много хлопот технологам:



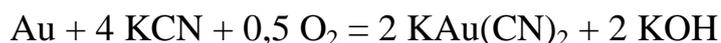
Разделение хлоридов производят также путем дробной конденсации, а сульфат при температуре хлорирования остается в твердом состоянии. Ценные металлы выделяют либо электролизом, либо цементацией с помощью железного скрапа:



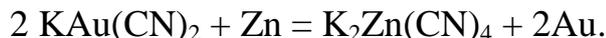
Преимущество цементации перед электролизом состоит в том, что при этом происходит разделение активных (кобальт, никель, свинец, цинк) и благородных (медь, золото, серебро, платина) металлов: благородные осаждаются, а активные остаются в растворе. Осадок благородных металлов обрабатывают концентрированной серной кислотой для удаления меди, оставшийся шлам промывают, сушат и переплавляют с содой в присутствии древесного угля:



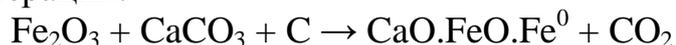
При невозможности переплавки шлам обрабатывают раствором цианистого калия:



и осаждают золото металлическим цинком:

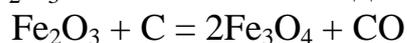


Образующиеся по этой технологии сульфаты растворяют, кристаллизуют и выделяют из раствора в виде чистых товарных продуктов. Основным продуктом хлоридовозгонки является чистый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который подвергают агломерации:



и полученные окатыши а) направляют в доменные печи или б) подвергают прямому восстановлению в электросталеплавильных печах. Часть оксида дополнительно очищают, сушат, измельчают и используют для получения коричневого пигмента (железный сурик) или направляют на цементные заводы, где он используется в качестве флюса.

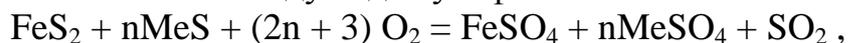
Несмотря на то, что описанные методы в достаточной степени разработаны и испытаны в полупромышленных масштабах, они до сих пор не внедрены, заводы не построены, ценное сырье не востребовано. В то же время, например, некоторые итальянские огарки (из колчеданов месторождения Маренма), содержащие очень мало цветных и редких металлов, направляют непосредственно на металлургические заводы, где подвергают предварительной очистке от небольшого количества немагнитных оксидов цветных металлов, ассоциированных с  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Для этого гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  восстанавливают до магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



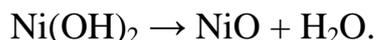
и отделяют его от немагнитных оксидов методом магнитной сепарации.

## 2. Сульфатизирующий обжиг огарков (метод И.Н.Масленицкого)

По этому методу недообожженные сульфиды железа, цветных и редких металлов обжигают в токе воздуха до сульфатов:



которые затем растворяют и выделяют из раствора известными методами: медь – на амфолите АНКБ – 1, золото и серебро – на катионите КБ-2-10П, цинк, кадмий, никель, кобальт – в виде гидроксидов путем дробного осаждения при соответствующих значениях рН и последующего прокаливания :



### *Гидрохимическая переработка пиритных огарков*

Перевод в раствор ценных соединений, содержащихся в огарках, может быть осуществлен путем обработки измельченных материалов кислотами, но это невыгодно, да и затруднительно в отсутствие окислителей, необходимых для окисления недообожженных сульфидов.

Окислителем мог бы служить кислород воздуха, но его парциальное давление при обычных условиях (0,02 МПа) соответствует концентрации в растворе  $10^{-3}$  моль/л, что совершенно недостаточно для окисления значительной массы сульфидов.

### Автоклавное выщелачивание (метод Худякова И.Ф.).

Использование автоклавов позволяет повысить давление кислорода до 10 МПа и температуру до 4000°C и обеспечить протекание реакций типа:



В результате все ценные компоненты огарков переходят в раствор, из которого извлекают: медь – цементацией на железе, цинк, никель, кобальт, кадмий – электролизом (шлам, содержащий серебро, золото и платиноиды обрабатывают одним из вышеописанных способов), железо(II) – окислением до  $\text{Fe}^{3+}$  на аноде и осаждением гидроксида трехвалентного железа из раствора щелочью при  $\text{pH} = 3,6$ :



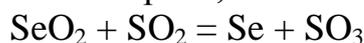
Гидроксид прокаливают, и полученный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  используют, как описано выше.

Из сточных вод гидрохимической переработки пиритных огарков в Германии извлекают также около 500 тыс. т. сульфата натрия, 10 т. таллия и 1 – 2 т. индия.

### *Утилизация селена*

Селен – геохимический спутник серы и один из важнейших материалов современной техники. На его базе работают полупроводниковые приборы, его добавляют в эмали (металлик), в стекла (фотохром), а также в качестве катализатора.

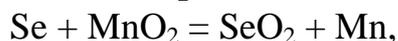
При обжиге селенидов селен ведет себя подобно сере, образуя  $\text{SeO}_2$  (в колчеданах содержится до 0,02%  $\text{FeSe}$ ), однако в присутствии избытка  $\text{SO}_2$ , который имеет место при обжиге пирита, он восстанавливается:



и накапливается в системах пылегазоочистки, в огарках, а частично вместе с сернистым газом поступает в аппараты каталитического окисления. Но, в отличие от  $\text{SO}_2$ , он в них не окисляется, а попадает в отстойники и сборники  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

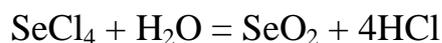
Таким образом, в сернокислотном производстве образуются три источника селена: 1) пыли газоочистки; 2) пиритные огарки; 3) сернокислотные шламы.

Из пылей он может быть частично выплавлен ( $t_{\text{пл}}^0 = 2200^\circ\text{C}$ ), а частично окислен пиролюзитом  $\text{MnO}_2$ :



отогнан и восстановлен сернистым газом.

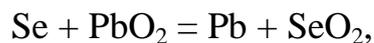
При переработке огарков хлорными методами образуются хлоропроизводные селена(IV), гидролизующие при растворении хлоридов воде:



Отогнанный из раствора диоксид селена восстанавливают сернистым газом.

Из огарков, обрабатываемых методами хлорирования, селен выделяется также и на стадиях электролиза, выпадая в осадок в виде шлама вместе с благородными металлами. Прежде, чем их извлекать, шлам необходимо

тщательно очистить от селена. Для этого шлам можно переплавить с глетом PbO или с диоксидом свинца PbO<sub>2</sub>. При этом селен окислится и выделится в виде SeO<sub>2</sub>:

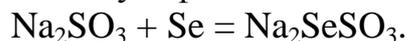


а свинец аккумулирует благородные металлы, и их затем можно легко извлечь из этой смеси, переплавив ее с содой и углем.

Извлечение селена из пиритных огарков, обрабатываемых методом сульфатизации, очень затруднено из-за того, что значительная часть его сосредоточивается в возгонах. Тем не менее значительное его количество извлекается из шламов электролиза сульфатных растворов. Шламы сушат и подвергают окислительному обжигу. Выделившийся SeO<sub>2</sub> восстанавливают, как обычно, сернистым газом.

Проще всего селен извлекается из растворов серной кислоты, в которых он также присутствует в виде Se<sup>0</sup>. Процесс сводится к фильтрации и очистке элементарного селена.

Очень оригинальный способ утилизации селена основан на особом характере его взаимодействия с сульфитом:



При нагревании эта реакция протекает в прямом, а при охлаждении – в обратном направлении. Таким образом, если нагреть смесь селена с сульфитом, получим селеносульфат, который можно растворить в воде, перекристаллизовать и, охладив, выделить селен и регенерировать сульфит.

### **Утилизация сернистого газа и туманов серной кислоты**

Следует отметить, что сернокислотные заводы по выбросам SO<sub>2</sub> стоят на последнем месте ( 0,5% от общемировых выбросов ). Остальные источники располагаются в следующем порядке (%):

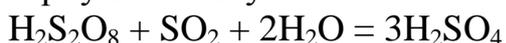
- электростанции - 50,
- металлургия - 25,
- транспорт - 20,
- нефтехимия - 3,
- другие - 1, 5

Существуют три основных метода утилизации SO<sub>2</sub>:

1. *Мокрая адсорбция* – поглощение водными растворами щелочных и щелочно-гидролизующих реагентов, таких, как NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, суспензии CaCO<sub>3</sub>, CaO, MgO, ZnO и некоторыми органическими восстановителями.

2. *Сухая адсорбция* – поглощение твердыми сорбентами, содержащими карбонаты, активированный уголь, пиролюзит, а также сорбентами на основе торфа. Сухая регенерация этих сорбентов затруднена, мокрая осуществляется пропусканием раствора щелочи или соды.

3. Самым радикальным методом является *окислительная регенерация*, основанная на окислении газа пиролюзитом, озоном или пероксодисерной кислотой. Раствор последней переводит сернистый газ непосредственно в серную кислоту:



## Фосфорная кислота

Фосфорную кислоту получают из сложного, многокомпонентного сырья, при переработке которого образуются многочисленные и разнообразные отходы. Разработка методов их утилизации составляет заметную часть научной тематики лабораторий Кольского филиала РАН и С.-Петербургской горной академии.

Мировые запасы фосфорного сырья ( 26,2 млрд. т), представлены в основном фосфоритами  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фторапатитом  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  и гидроксопатитом  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Годовое потребление – 150 млн. тн., из них 90% идет на производство удобрений и пестицидов.

Производство фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в мире составляет около 20 млн. тн./год. Из этого количества 10% получают термохимическим и 90% - гидрохимическим способами.

*Термохимический способ* получения фосфорной кислоты основан на протекании реакции:

$$4\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 10 \text{C} + 21 \text{SiO}_2 = 6 \text{P}_2 + 20 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{SiF}_4,$$

которую осуществляют в специальных печах при температуре  $1600^\circ\text{C}$ .

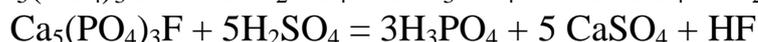
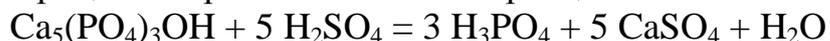
При этих условиях образуется парообразный белый фосфор, который затем в восстановительной атмосфере конденсируют, охлаждают до  $350^\circ$  и выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для перевода двухатомного белого фосфора в четырехатомный красный, применяемый в производстве спичек.

Основную же часть белого фосфора окисляют, и полученный  $\text{P}_2\text{O}_5$  растворяют в воде. При этом образуется ортофосфорная кислота:



Преимуществом этого метода является простота аппаратного оформления и возможность утилизации дефицитного фтора, который практически нацело удаляется из твердых продуктов. Основной недостаток, однако, состоит в неэкономичности, связанной с двумя обстоятельствами: 1) большим расходом электроэнергии и 2) необходимостью использования двух химически противоположных процессов – восстановления  $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{P}^0$  и окисления  $\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{+5}$ .

*Гидрохимический способ* производства  $\text{H}_3\text{PO}_4$  основан на весьма эффективном процессе сернокислотной экстракции апатитов:



Реакции протекают без осложнений, и основные затруднения связаны с наличием примесей ряда ценных компонентов, которые необходимо извлекать из исходного сырья или из образовавшихся «хвостов» экстракции.

## Утилизация фтора

Это основной компонент отходящих газов, образующихся при использовании обоих способов получения фосфорной кислоты: при высокотемпературном он улетучивается в виде  $\text{SiF}_4$ , а при экстракции – в виде фтористого водорода ( $t^{\text{кип}} = 19,5^\circ\text{C}$ ). Фтор широко используется в ядерной энергетике, в производстве полимерных материалов, фреонов,

стекла и керамики. Из отходящих газов производства  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тетрафторид кремния и фтористый водород можно извлекать щелочной абсорбцией в насадочных, распылительных или циклонных абсорберах. При использовании извести абсорбция  $\text{HF}$  не вызывает затруднений :

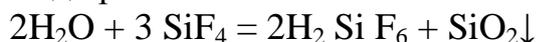


а тетрафторид, наряду с кристаллическим осадком гексафторосиликата кальция образует аморфный гидрат кремния

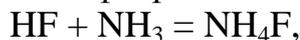


который налипает на стенки аппарата, забивает коммуникации, замедляет процессы разделения фаз.

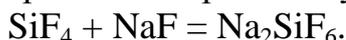
Задача несколько упрощается при водной экстракции тетрафторида, т.к. при гидролизе возникает кислотная среда и образуется менее гидратированный диоксид кремния:



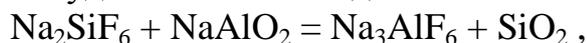
Наиболее удобна аммиачно-щелочная экстракция, которая опять же более применима для улавливания фтористого водорода:



Образующийся по второй реакции аммиак возвращается на обработку следующей порции  $\text{HF}$ , а фтористый натрий - на улавливание тетрафторида:



Гексафторосиликат удобнее всего соединить с алюминатом натрия:



и полученный криолит направить на электролиз алюминия, где он применяется в качестве флюса для понижения температуры расплава.

### **Утилизация фосфогипса**

При сернокислотной экстракции фосфорной кислоты получают большие количества малорастворимого сульфата кальция, который аккумулирует определенную часть целевых продуктов – фтора и фосфора. Поэтому его называют фосфогипсом. Отходы фосфогипса в России составляют миллионы тонн и растут быстрее, чем его утилизация, объемы которой едва достигают 1 – 3%. Поэтому более актуальной, чем переработка, является проблема его удаления и складирования. Она, однако, тесно связана с необходимостью обезвоживания и сушки. Но эти процессы также слишком дороги в применении к решению задачи, не связанной с извлечением ценных компонентов. Поэтому в реальных условиях производства ограничиваются устройством шламохранилищ, прудов-отстойников и отвалов, на которые пульпа фосфогипса подается с помощью гидротранспорта. Здесь возникают по крайней мере три проблемы: 1) обратный забор естественно обезвоженного и подсушенного осадка сильно затруднен; 2) абразивное действие осадка вызывает коррозию и разрушение насосов и трубопроводов; 3) склады фосфогипса являются экологически опасными объектами.

Наиболее обсуждаемыми являются методы прямого использования сырого, необработанного фосфогипса. Если не учитывать затрат на обязательное обезвоживание и транспортировку, остаются препятствия,

связанные с присутствием ряда вредных элементов и прежде всего фтора. Эти компоненты на 50% можно удалить обычной промывкой, и тогда фосфогипс можно направлять в строительство и в сельское хозяйство.

Остается, правда, проблема промывных вод, решаемая путем добавления известкового молока и магнезита, которые связывают и фосфор и фтор.

Более сложным и дорогим является метод доэкстракции фосфогипса серной кислотой, но такая обработка практически полностью удаляет указанные элементы и позволяет использовать осадки даже в качестве гипсовых вяжущих.

Перспективным направлением является извлечение серы и оксида кальция путем высокотемпературного восстановления:



но при этом мешают P и F, которые необходимо предварительно удалять.

К тому же сернокислотного сырья (пиритов и колчеданов) у нас в избытке, поэтому экономичность этого метода может быть обеспечена только в случае извлечения других ценных (например, редких) элементов.

Учитывая огромные запасы фосфогипса, можно создать на его базе производство цементного клинкера. Для этого в соответствующих условиях и аппаратах (1600<sup>0</sup>, вращающиеся печи) обжигают смесь фосфогипса с оксидами кремния, магния, железа и алюминия. В результате получают клинкер и сернистый газ.

Из предварительно очищенного фосфогипса можно также получать дефицитный сульфат аммония (ценное удобрение):



и смесь карбоната и сульфата использовать как удобрение и раскислитель почв, задавая ее в количестве 3 ц/га.

Из гидратированного SiO<sub>2</sub> можно получать силикагель и другие формы активного кремнезема, а из осветленных СВ извлекать на анионитах ионы SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и F<sup>-</sup>.

### **Азотная и соляная кислоты**

Эти кислоты получают из относительно чистого газообразного сырья при минимальном количестве отходов, которые к тому же эффективно и просто рекуперированы на материнских производствах или утилизируются в пределах производственных комплексов с получением ценных побочных продуктов. Если говорить о трудноутилизуемых отходах этих кислот, то только о тех, которые образуются при их использовании в других крупных производствах (см. ниже) или при получении исходных веществ для их производства - аммиака, хлора и водорода.

### **Аммиак**

Аммиак – наиболее опасный из загрязнителей сточных вод. Он увеличивает рН среды и снижает содержание кислорода в воде, способствуя размножению вредных и препятствуя жизнедеятельности полезных водных организмов. В этой своей роли он в 4 раза вреднее нитритов и почти в 2 – углеводов. Не менее вредны и атмосферные выбросы аммиака, способные вызвать массовые отравления животных и человека и сильно

загрязняющие гидросферу вследствие высокой растворимости аммиака в воде (до 700 объемов на 1 объем воды при нормальных условиях).

Отходы производства аммиака подразделяются на жидкие, состоящие из конденсата в смеси с продуктами продувки систем охлаждения и промывки растворов, и газообразные, содержащие аммиак, диоксид углерода и другие, в том числе инертные газы. Последние накапливаются на стадии синтеза, и их приходится периодически отдувать из циркуляционного газа. При этом состав продувочных газов обычно остается достаточно стабильным (% об.):



Аммиак из этой смеси поглощают водой, и полученный раствор используют в сельском хозяйстве. Остальной газ промывают жидким азотом и получают практически чистый рекуперационный синтез-газ, который направляют в колонны синтеза аммиака. На крупных заводах объемы очищаемых таким способом газов составляют тысячи м<sup>3</sup>/час.

Однако в ряде случаев (аварии, внеплановые остановки крупных агрегатов из-за образования свищей и утечек в трубопроводных системах) разовые выбросы аммиака могут достигать тысяч кубометров. В этих случаях, помимо постоянно действующих, включают дополнительные мощные замкнутые системы аварийной вентиляции, в состав которых входят высокопроизводительные агрегаты для очистки циркулирующих газов. В целом же системы вентиляции на крупных аммиачных производствах действуют постоянно в режиме санитарной очистки. Функционирование последней, в зависимости от производительности завода, может быть основано на следующих методах:

до 5 тысяч м<sup>3</sup>/час - ионитная очистка; сорбция водой с централизованной денитрификацией; сорбция кислотами с централизованным улавливанием солей;

до 30 тысяч м<sup>3</sup>/час - сорбция водой и кислотами с получением товарного аммиака, аммиачной воды и солей аммония;

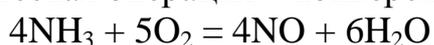
свыше 30 тысяч м<sup>3</sup>/час - круговой аммонийно-фосфатный метод, обеспечивающий получение ценных удобрений; сорбция кислотами при обеспечении сбыта солей.

Помимо экологических и экономических причин необходимости извлечения аммиака из производственных выбросов имеется также и чисто технологическое обоснование этого, поскольку растворы, содержащие аммиак и соли аммония, являются наиболее опасными из существующих коррозионных агентов.

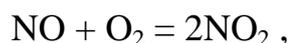
### **Азотная кислота**

Азотная кислота является одним из важнейших многотоннажных продуктов тяжелого неорганического синтеза и используется для производства азотных и комбинированных удобрений, нитратных солей, взрывчатых материалов, ракетных топлив, органических красителей и других веществ.

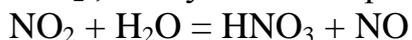
Основная технологическая операция – конверсия аммиака:



Она осуществляется при 900<sup>0</sup>С с выходом до 96%. Далее оксид азота (II) окисляется



и смесь газов, содержащая NO<sub>2</sub> , поступает на сорбцию:



Образовавшийся при этом монооксид возвращается на окисление и сорбцию. Нитрозилсерная кислота, полученная в колонне сорбции, содержит до 1% растворенных оксидов азота, которые удаляются путем отдувки. Газы отдувки содержат 0,10-0,15% оксидов азота и не могут быть ни рекуперированы, ни выброшены в атмосферу. Поэтому их направляют на обезвреживание в узел каталитического восстановления, где они нагреваются и восстанавливаются метаном до элементарного азота:



В настоящее время интенсивно разрабатываются азотнокислотные методы разложения различных видов минерального сырья, однако во всех случаях возникает одна и та же проблема утилизации и обезвреживания отходящих азотосодержащих продуктов.

### **Отходы производства хлора**

Хлор при обычных условиях представляет собой газ желто-зеленого цвета с активным удушающим действием – следствием острого поражения верхних и нижних дыхательных путей. В конце XIX века его рассматривали как малоиспользуемый вредный отход электрохимического получения щелочей или щелочных металлов из растворов или расплавов соответствующих хлоридов. Его использовали исключительно для получения хлорной извести, применяемой для отбеливания бумаги.

В настоящее время более половины производимого хлора расходуют на получение органических хлоропроизводных, а остальной идет на получение соляной кислоты, гипохлоритов, хлоратов, на хлорирование сульфидных руд, на обеззараживание воды, в нефтяную промышленность, сельское хозяйство, медицину и другие отрасли народного хозяйства.

Сырьем для производства щелочей и хлора служат растворы хлоридов натрия или калия или смесей этих солей, содержащих в качестве примесей хлориды кальция и магния. Последние удаляют из растворов, чтобы исключить образование малорастворимых гидроксидов, нарушающих нормальный ход электролиза. Очистку растворов производят с помощью соды или извести, и выпадающие осадки отделяют отстаиванием и фильтрацией.

Образующийся при электролизе водород без предварительной очистки передается потребителям или выбрасывается в атмосферу. При использовании ртутного катода водород подвергают демеркуризации.

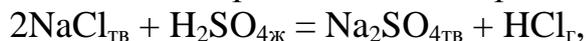
Продукционный хлор, насыщенный водяными парами, подвергают двухступенчатой осушке. На первой ступени пары воды конденсируют при 20 – 30<sup>0</sup>С, а на второй доизвлекают в башнях с насадкой, орошаемой купоросным маслом.

## **Отходы соляной кислоты**

Производство соляной кислоты включает: а) получение хлористого водорода и б) абсорбцию HCl водой.

Стадия “а”, в свою очередь, реализуется тремя способами:

1) сульфатным, осуществляемым при 500 - 550<sup>0</sup> по реакции



2) синтетическим - при взаимодействии хлора и водорода, получаемых при электролизе водного раствора хлорида натрия и направляемых в специальную печь через горелку, состоящую из двух трубок, вставленных одна в другую. По внутренней подается хлор, по внешней – водород,

3) абгазным, - при хлорировании органических соединений.

Значительные количества отходов серной кислоты, сернистого газа, сульфата натрия получаются только при первом способе, он все больше уступает по объемам производства хлороводорода второму способу прямого синтеза. Последний обладает рядом существенных достоинств: а) исходный газ содержит до 90% HCl; б) количество примесей в газе сведено к минимуму; в) получаемая HCl имеет высокую чистоту, вплоть до марки «х.ч.»; г) не расходуются никакие другие реагенты; д) горение хлора в водороде не требует затрат топлива.

Соляная кислота, получаемая по третьему способу, является, по существу, многотоннажным отходом промышленности тяжелого органического синтеза, поэтому вопросы ее утилизации будут более подробно рассмотрены в соответствующем разделе.

## **Соли и щелочи**

Они составляют значительную часть продукции неорганического синтеза, в которой львиную долю составляют производные калия, кальция и натрия.

### **Калийные удобрения.**

Целевой компонент - KCl, мировые запасы 130 , Россия – 50 млрд. т, производство в объеме 10 млн. т (пересчет на K<sub>2</sub>O) сосредоточено на Урале (Березники, Соликамск) и в Белоруссии.

Основной минерал – сильвинит (изоморфная смесь KCl и NaCl в соотношении 1 : 1 ). Природная руда содержит (%) 25 - 35 KCl, 60 – 70 NaCl, 0,5 MgCl<sub>2</sub>, 1,5 CaSO<sub>4</sub>, н.р. примеси 0,1 - 10.

### **Отходы производства калийных солей**

Основной отход – хлорид натрия (очень редкий случай, когда объем отходов соизмерим с объемом продукта).

Основные технологические формы отходов:

- 1) галитовые отвалы (химическая формула минерала галита – NaCl );
- 2) глинистые шламы;
- 3) слабые рассолы;
- 4) пылегазовые выбросы.

Технологический процесс разделения руды на KCl (сильвин) и NaCl основан на различии величин растворимости этих солей при 20 и 100<sup>0</sup>C: при повышении температуры растворимость повышается.

Руководствуясь этими данными, исходный раствор, содержащий приблизительно одинаковые количества обеих солей, нагревают до 100° и отфильтровывают осадок галита промывая его горячей водой для удаления остаточного сильвина (KCl), после чего осадок направляют в отвал. Выход сильвина после однократного разделения – 86%.

Галитовые отвалы белорусских месторождений содержат ( % ): NaCl – 90; KCl – 4; CaSO<sub>4</sub> – 2; MgCl<sub>2</sub> – 0,1; н.р.ост.- 4., а верхнекамские еще богаче – 95% NaCl, 2% KCl и 3% н.р. веществ. Первые без всякой предварительной переработки могут быть использованы как афростирующие (препятствующие замерзанию) добавки при транспортировке угля, руд, песка, гравия в зимних условиях, а также в дорожном и коммунальном хозяйстве. Вторые после незначительной обработки могут быть использованы для получения технической, кормовой и пищевой соли (около 3 млн. т), а также для производства хлора, кристаллической (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и каустической (NaOH) соды.

Переработка галитовых отвалов начинается с репульпации и перемешивания слежавшихся отвальных солей горячей водой для перевода избыточного калия в раствор, последующего охлаждения и перекачки в первичные сборники рассола. Далее через грохота и решетки раствор самотеком сливается во вторичные сборники и затем в шнековые мешалки, которые подают его на сепарацию. После двойной сепарации осадок соли с помощью шнеков передается на центрифуги, в которых соль окончательно обезвоживается. Растворы с сепараторов и центрифуг насосами перекачиваются в конечные сборники обессоленных растворов и затем в отстойники для окончательного осветления. Осветленные растворы из отстойников подаются в головные сборники для обработки новых порций галитовых отвалов.

Несмотря на эффективность разработанных схем утилизации галитовых отвалов и несомненный экономический, экологический, социальный и чисто эстетический (ландшафтинг) эффекты и позитивные результаты их комплексной переработки, от 30 до 40% этих ценных материалов направляют на складирование и захоронение. Поэтому перед технологами стоит важная задача разработки такой технологии шламоотваливания, которая в максимальной степени отвечает требованиям экологии.

На отечественных предприятиях отвалы размещают в виде горизонтальных хранилищ (шламовые поля, называемые «белыми морями», а в странах, где земля дорогая, используют способность хлоридов к слеживанию и создают гигантские (до 150 м в высоту, ФРГ) вертикальные соляные бурты и терриконы. Для защиты от размывания и выветривания их периодически орошают глинистыми и полимерными растворами.

Помимо основных направлений утилизации галитовых отвалов, связанных с получением металлического натрия, соды, щелочи и хлора, на основе отвальных хлоридов получают также следующие материалы:

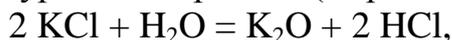
- интенсификаторы твердения бетонов;
- добавки, позволяющие использовать строительные растворы при низких температурах;

- пластификаторы цементных растворов;
- антфросты, препятствующие смерзанию хранящихся и транспортируемых материалов;
- наполнители для резин и пластмасс;
- бурильные и промывочные растворы;
- питательные и структурирующие добавки в почвы;
- противогололедные смеси.

Однако, ни один из указанных продуктов не получают в промышленных масштабах из-за нетранспортабельности, расплывания во влажном воздухе, высокой коррозионной активности хлоридов. Особо следует сказать об избыточных солевых рассолах, не подлежащих наружному складированию, которые лучше всего закачивать в глубинные природные емкости в водоупорных слоях земной коры. Разработаны также технологии автоматического регулирования сброса подобных растворов в наружные водоемы (США, ФРГ, ЮАР).

*Пирохимическая утилизация отвальных хлоридов.*

Этот метод также находится в стадии разработки. Он основан на реакциях высокотемпературного гидролиза ( термолиза ) хлоридов:



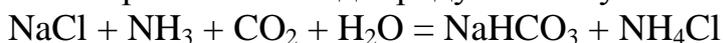
осуществляемого при  $600^\circ\text{C}$  в специальных печах, снабженных системами улавливания отходящих газообразных продуктов ( HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO, CO, амины и др.) и пылей (сульфаты, силикаты, оксиды, сульфиды и пр.). Пыли и возгоны отделяют в пылевых камерах и циклонах, а газы поглощают в пенных абсорберах.

### **Отходы производства содопродуктов**

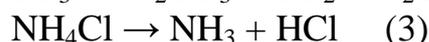
К содопродуктам относятся:

- кристаллическая сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O;
- кальцинированная сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- питьевая сода NaHCO<sub>3</sub>
- каустическая сода NaOH.

Карбонатные содопродукты получают по методу Сольве:



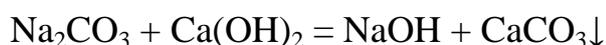
Этот изящный метод позволяет рекуперировать исходные вещества и получать товарную соляную кислоту:



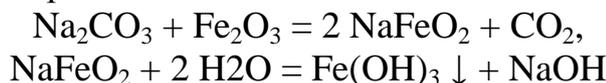
*Производство каустической соды.*

Существуют три основных способа получения гидроксида натрия:

- химический (известковый), основанный на реакции карбоната натрия с известью



- химический (ферритный), в основе которого лежат реакции образования и гидролиза феррита натрия:



• электрохимический, основанный на электролизе растворов хлорида натрия и реализуемый в двух вариантах – электролиз с диафрагмой и электролиз с ртутным катодом. По первому варианту электролизу подвергают смесь NaOH и NaCl при соотношении 1 : 1, и в катодном пространстве получают щелочь и водород, а в анодном - кислоту и хлор. На одну тонну целевого продукта NaOH образуются и побочные - 0,89 т газообразного хлора и 312 м<sup>3</sup> водорода.

Второй вариант позволяет получить щелочь очень высокой чистоты, исключает образование водорода на катоде, но использование ртути сулит ему недолгую перспективу. Тем не менее, относительная простота, возможность получить вместо раствора щелочи металлический натрий, да и рекуперация ртути (хотя и недостаточно полная), удешевляющая процесс, сделали этот метод основным в производстве каустической соды:



Когда количество натрия, растворяющегося в ртути, достигает определенного предела, на катоде начинается выделение водорода. Это служит сигналом к остановке процесса, жидкую амальгаму сливают и направляют на растворение, при котором происходят образование щелочи, водорода и регенерация ртути:



Ртутный метод получения каустической соды предполагает образование 4 видов отходов:

- 1) ртутьсодержащие шламы;
- 2) сточные воды промывки емкостей и коммуникаций;
- 3) вентиляционные выбросы электролизных ванн;
- 4) карбонатные шламы очистки исходных растворов хлорида.

Технологические потери ртути по п.п. 1-3 составляют в среднем 150 г/тн.Cl<sub>2</sub>, или, учитывая мировое производство хлора (около 4 млн.т/год), 600 т/год. В США принят индекс ПДК<sub>Hg</sub> = 1 мкг/м<sup>3</sup>, что соответствует допустимому выбросу предприятия средней мощности не более 2 – 3 кгHg/сут.

В последние годы порядковый номер ртути в списке наиболее ядовитых веществ существенно уменьшился из-за обнаруженной способности подавлять активность ферментов. При этом заметно возросла и ее дефицитность. Это активизировало разработку методов ее обезвреживания и утилизации. Рассмотрим эти методы в применении к трем перечисленным выше видам ртутьсодержащих отходов.