

Министерство образования РФ
Тверской государственный технический университет
Управление экологической экспертизы по тверской области

Кафедра химии

Ю.М.Поташников

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

Учебное пособие
для студентов специальности 32-07-00
«Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»

Тверь 2004

УДК 504. 064. 47

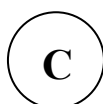
Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления
Учебное пособие. – Тверь.: Издательство ТГТУ, 2004.– 107 с.

Изложены химические и физико-химические основы процессов утилизации и обезвреживания большинства из наиболее значимых с экологической и экономической точек зрения видов промышленных и бытовых отходов, включенных в Федеральный классификационный каталог отходов в концептуальном плане опирается на Федеральный закон об отходах производства и потребления. Особое внимание уделено отношениям и противоречиям между экономикой, энергетикой и экологией, которые в настоящее время диктуют выбор и использование не самых рациональных методов утилизации отходов, препятствуют внедрению современных технологий, созданию экологичных природоохранных систем.

Предназначено для студентов экологических специальностей средних и высших учебных заведений, может быть полезно также студентам химических, химико-технологических и металлургических вузов, изучающим курсы «Безопасность жизнедеятельности», «Экология» «Промышленная экология», работникам экологических служб промышленных предприятий, сотрудникам районных, городских и областных отделов и управлений по использованию природных ресурсов и охране окружающей среды, специалистам, повышающим свою квалификацию в области экологии.

Табл. 10 . Рис. . Библиогр.: 11 назв.

Рецензенты: кафедра природопользования и экологии ТГТУ, зав.кафедрой проф. Косов В.И., кафедра безопасности жизнедеятельности и экологии ТГТУ, зав. кафедрой доц. Седов Ю.И., проф. Романов В.В., доц. Мартемьянов В.А.



Тверской государственный технический
университет, 2004

Содержание	С
Предисловие	5
1. Проблемы загрязнения среды и классификация отходов	6
1.1. Виды отходов, пределы загрязнения и индексы качества окружающей среды	7
1.2. Классификация промышленных отходов	13
2. Отходы производства и потребления неорганических материалов	14
2.1. Минеральные кислоты	14
2.1.1. Серная кислота	15
2.1.1.1. Утилизация пиритных огарков	16
2.1.1.2. Утилизация селена	19
2.1.1.3. Утилизация сернистого газа и туманов серной кислоты	21
2.1.2. Фосфорная кислота	22
2.1.2.1. Утилизация фтора	23
2.1.2.2. Утилизация фосфогипса	24
2.1.3. Азотная и соляная кислоты	25
2.1.3.1. Аммиак	25
2.1.3.2. Азотная кислота	26
2.1.3.3. Отходы производства хлора	27
2.1.3.4. Отходы соляной кислоты	28
2.2. Соли и щелочи	28
2.2.1. Отходы производства калийных солей	29
2.2.2. Отходы производства содопродуктов	31
2.2.2.1. Ртутьсодержащие отходы	33
2.2.2.2. Отходы производства кальцинированной соды	35
2.2.2.3. Утилизация дистиллерной жидкости	36
2.2.2.4. Хлорид аммония	37
2.3. Химические отходы нехимических производств	38
2.3.1. Стоки гальванических цехов	39
2.3.2. Отходы меднения и никелирования	39
2.3.3. Системы очистки гальванических стоков	41
2.3.4. Отработанные электролиты хромирования	42
2.3.5. Общие принципы утилизации тяжелых металлов	42
2.3.6. Утилизация отработанных кислот	43
2.3.7. Регенерация травильных растворов	45
3. Отходы производства и потребления органических материалов	45
3.1. Органический синтез и производство полимеров	45
3.1.1. Производство хлорированных углеводов	46
3.1.1.1. Утилизация абгазной соляной кислоты	47
3.1.1.2. Сточные воды производства поливинилацетата	47
3.1.1.3. Отходы производства поливинилового спирта	48
3.1.1.4. Отходы производства полистирола	49
3.1.1.5. Атмосферные выбросы производства пластмасс	50
3.1.1.5.1. Методы утилизации газовых выбросов	51
3.1.1.6. Некоторые особенности абсорбционной очистки газов	53
3.1.1.7. Твердые отходы пластмасс	54
3.1.1.7.1. Измельчение отходов пластмасс	54
3.2. Отходы резинотехнических изделий	56
3.2.1. Отходы шинной промышленности	57
3.2.1.1. Технология высокотемпературного пиролиза покрышек	58

3.3. Утилизация нефтеотходов	58
3.3.1. Классификация отходов нефтепереработки	60
3.3.2. Пассивное и активное обезвреживание нефтеотходов	61
3.3.2.1. Сжигание концентрированных нефтеотходов	62
3.3.2.1.1. Химизм процесса горения	63
3.3.2.2. Физико-химические методы утилизации нефтеотходов	65
3.3.2.3. Биохимическая обработка загрязненных почв	65
3.3.2.4. Утилизация нефтеотходов в производстве строительных материалов	66
3.3.2.5. Утилизация отработанных масел	66
3.3.2.6. Отходы заключительных стадий очистки нефтепродуктов	67
3.3.2.6.1. Утилизация кислых гудронов	69
3.3.2.7. Шламы нефтеперерабатывающих заводов	69
3.4. Отходы деревопереработки	69
3.4.1. Отходы производства картона и бумаги	71
3.4.2. Химическая и энергохимическая переработка отходов древесины и твердых органических материалов	72
3.4.3. Утилизация лигнина	72
3.4.4. Газификация отходов твердых органических материалов	73
3.4.4.1. Получение генераторных газов	73
4. Утилизация оксидных и металлических отходов	74
4.1. Шлаки и золы	74
4.1.1. Утилизация шлаков	75
4.1.1.1. Шлаки черной металлургии	75
4.1.1.2. Шлаки цветной металлургии	77
4.1.1.3. Шлаки металлургии редких металлов	78
4.1.1.4. Шлаки и шламы благородных металлов	79
4.1.1.5. Золы и шлаки ТЭЦ, ТЭС и крупных котельных	79
4.1.1.6. Горелые земли литейных производств	80
4.2. Утилизация отходов производства силикатных материалов	81
4.2.1. Утилизация стеклоотходов	82
4.3. Утилизация металлов и сплавов	82
4.3.1. Сплавы цветных металлов	84
4.3.2. Сплавы цветных и редких металлов	89
4.3.3. Отходы золота, серебра и платиновых металлов	95
5. Утилизация сточных вод	96
5.1. Промышленные стоки как универсальный вид отходов	97
5.2. Сточные воды предприятий по производству и обработке металлов	100
5.3. Сточные воды химической промышленности	102
5.4. Стоки нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности	105
5.5. Утилизация шахтных вод	105
5.6. Примеси сточных вод текстильной и легкой промышленности	106
5.7. Сточные воды пищевых производств	106
5.8. Утилизация примесей бытовых сточных вод	108

Предисловие

Отходы – атрибут любой действующей производственной системы. Накапливаемые в сфере антропогенеза они определяются как «остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий и продуктов, которые образовались в процессе производства и потребления, а также товары (продукция), утратившие свои потребительские свойства» (Федеральный закон об отходах производства и потребления. Ст. 1).

В обращении с отходами важнейшую роль играют утилизация и обезвреживание. Изучение этих процессов в ТГТУ осуществляется в рамках курса «Утилизация и обезвреживание промышленных и бытовых отходов» и лабораторного практикума «Методы утилизации отходов производства и потребления», преподаваемых студентам специальности 32.07 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Данное пособие в основном соответствует этим двум учебным предметам, но в силу сжатости приобрело скорее монографический характер, поскольку в нем: а) описываются способы обращения лишь с относительно небольшой (хотя и наиболее важной) частью материалов, представленных в Федеральном классификационном каталоге отходов и б) главное внимание уделено химическим и физико-химическим аспектам изучаемых процессов.

Пособие состоит из пяти разделов. В первом сформулирована концепция, обсуждены основные понятия, даны важнейшие определения. Вторая содержит описание способов утилизации неорганических, третья – органических, четвертая – оксидных и металлических материалов и пятая, базирующаяся на первых четырех, посвящена специфическим вопросам утилизации ценных примесей промышленных и бытовых сточных вод.

Благодаря такому охвату материала удалось свести в одну книгу сведения, из различных изданий, посвященных охране среды и утилизации отдельных видов промышленных отходов. Именно поэтому можно надеяться, что пособие окажется полезным не только студентам вышеуказанной специальности, но и тем, которые изучают курсы «Промышленная экология», «Безопасность жизнедеятельности», «Экология», а также специалистам, работающим в области природопользования и природоохраны и повышающим свою квалификацию.

Автор благодарен рецензентам за ценные указания, сотрудникам кафедры химии за помощь в работе и будет весьма признателен всем, приславшим отзывы и замечания, направленные на улучшение содержания данного пособия.

1.ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СРЕДЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ

Из миллионов веществ, поступающих из техносферы в биосферу, можно назвать лишь несколько десятков тех, которые создают действительный фон загрязнения, присущий нашей планете и ее отдельным регионам. Их то по большому счету и следует называть *отходами*, т.е. веществами, качественные и количественные характеристики которых препятствуют их быстрому и эффективному усвоению под действием природных механизмов и которые обязательно подлежат улавливанию и переработке в сфере технологии. Все остальные вещества - это не отходы, а возникающие в экосистеме малообъемные субстанции, которые, по определению Д.И.Менделеева, представляют собой «сырье, не нашедшее своего хозяина». При этом в качестве «хозяина» могут выступать как природа с ее системой усвоения, так и человек, ответственный за выброс множества новых соединений и вполне способный разработать технологии их утилизации и обезвреживания.

В отличие от *рекуперации*, которая сводится в основном к возвращению в данный технологический процесс механически потерянных исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов, *утилизация* предполагает повторное использование любых не возвращаемых в исходный процесс материалов, и не в их собственном, а в каком-либо новом качестве, полученном в результате специальной обработки. При этом рекуперация, естественно, осуществляется, как правило, на материнском производстве, а утилизация – чаще всего на иных, специально создаваемых предприятиях, с иными, не свойственными данному материалу методами переработки и целями использования.

Естественно, что и понятие *отходы производства* в рассматриваемых технологических комплексах имеет различный смысл: при рекуперации их трактуют как *механические* или *технологические потери*, а при утилизации – как *вторичное сырье* (см. Федеральный классификационный каталог отходов).

Особое положение по отношению к рекуперации и утилизации занимают процессы *обезвреживания* опасных отходов, осуществляемые в специальных условиях на соответствующих предприятиях. В отдельных случаях обезвреживание совмещают с утилизацией, а в крайних ситуациях оно может быть осуществлено только в форме изоляции и захоронения.

Рекуперация, утилизация и обезвреживание представляют три этапа переработки отходов, объединяемые в единый процесс *реабилитации* окружающей среды, полностью отвечающий требованиям экологии и экономики.

К сожалению, с ростом производства этот процесс усложняется, дорожает и все меньше соответствует указанным целеположениям. Появляются и растут пороодо- и шлакоотвалы шахт, рудников и металлургических заводов, карьеры после проведения открытых горных работ, шламовые поля содовых заводов, захоронения радиоактивных отходов, выбросы углекислотных, сернистых и нитрозных газов.

Правовые основы обращения с отходами определяет Федеральный закон об отходах производства и потребления, окончательная редакция которого вступила в силу с 4 января 2001 года. Закон определяет отходы как объект полномочий и деятельности Российской Федерации, ее субъектов, органов местного самоуправления, руководителей предприятий и отдельных лиц с целью соблюдения требований к обращению с отходами, обеспечивающих охрану здоровья человека и охрану окружающей природной среды.

1. 1. Виды отходов, пределы загрязнения и индексы качества окружающей среды

Промышленные отходы. В мировом масштабе масса промышленных отходов составляет 90, а масса продукции – 10% от массы соответствующего биосферного сырья (т.е. любых природных веществ, расходуемых на производство данного продукта), а при оценке их потребительной стоимости приведенные числа меняются местами. В этом состоит основное противоречие современного производства: неиспользуемые, не утилизируемые отходы имеют лишь условную потребительную стоимость, которая не всегда превышает затраты по их перемещению, складированию, хранению, обезвреживанию, нейтрализации и захоронению. И чем разнообразнее состав отходов, тем сложнее экономические и экологические проблемы их утилизации.

Идеальными представляются технологии, при которых все компоненты отходов подвергаются рекуперации и утилизации. При этом, однако, не стоит обольщаться, поскольку речь идет о переработке огромных масс относительно малоценного вторичного сырья. Уже в силу этого попытки создания подобных идеальных технологий в современных условиях являются совершенно беспочвенными. Тем не менее теоретическое рассмотрение проблем «безотходных» или, как их иногда неправильно называют, «экологически чистых» технологий отнюдь не бесполезно. Но это предмет отдельного исследования. Укажем лишь, что в основе такого рода теории лежит изучение баланса трех «Э» – экологии, экономики и энергетики и перечислим только основные условия и проблемы создания безотходных технологий:

1. Очистка всех целевых компонентов и практическое воссоздание возобновляемых ресурсов (вода, воздух, исходные природные формы). Проблема: необходимость сочетания целой цепи дорогих мероприятий.

2. Глубокая, очистка конечного продукта. Проблема: отрицательный экономический баланс производства, резкое увеличение объема и вредного влияния отходов на среду..
3. Принципиально новые, прорывные технологии, исключающие появление отходов. Проблема: могут быть разработаны лишь в немногих случаях при получении малотоннажных продуктов.
4. Крупномасштабные безотходные технологии. Проблема: осуществимы только на базе синтеза различных производств, образующих замкнутые территориально-промышленные комплексы по добыче, переработке, потреблению и вторичному использованию всех видов сырья, продукции и отходов.

Согласно Шуберту и Летчу, скорость изменения массы (кг/с) ресурсов P , продукта Π и отходов O выражается уравнением

$$P = \Pi + O (1 - K),$$

где K – коэффициент использования отходов, доли единицы.

Видно, что при $K \rightarrow 1$ продуктивность ресурса стремится к 100%, то есть реализуется безотходная технология.

Основные направления развития безотходных технологий сводятся к следующему:

1. Экономия основных технологических ресурсов – сырья, вспомогательных материалов, тепла, электроэнергии, рабочей силы.
2. Использование высокоэффективного оборудования.
3. Разработка неэнергоемких технологических процессов.
4. Оптимизация массы изделий, состава веществ и материалов.
5. Получение отходов в формах, удобных для утилизации.
6. Организация хранения, сортировки и транспортировки отходов.

Помимо этого в настоящее время в применении к отдельным видам отходов развиваются маркетинг, экспорт и импорт, биржи, банки данных о качестве, количестве и способах переработки, АСУ, посреднические службы и т.п. Все это обеспечивает создание комплексных систем сбора, транспортирования, утилизации и обезвреживания промышленных отходов.

Бытовые отходы. В эту группу отходов обычно включают органические и неорганические материалы, уличный и дворовый мусор, отслужившие свой срок бытовые машины, словом, все то, что является конечным продуктом жизнедеятельности человека в широком смысле этого слова.

Основным отличием бытовых отходов от промышленных является высокая степень децентрализации, неравномерное распределение, по существу, распыление, притом более масштабное, чем это имеет место для промышленных отходов. Последние возникают и распространяются только в соответствующей производственной зоне и при определенных затратах могут быть в ней сконцентрированы и переработаны. Бытовые

же отходы появляются всюду, где живет человек, и их распределение и степень концентрирования в точности соответствует плотности населения в данной местности. Поэтому управление бытовыми отходам намного сложнее и дороже, чем управление промышленными выбросами.

Вредные отходы. В принципе любые отходы следует считать вредными в широком смысле, поскольку все они представляют собой результат механического, физико-химического или химического изменения исходных биосовместимых природных комплексов. В узком смысле вредными следует считать отходы, оказывающие резко негативное влияние непосредственно на человека, животные и растительные организмы и на среду их обитания.

Вредные отходы следует отличать от опасных, токсичных и супертоксичных выбросов. Это совершенно необходимо, поскольку глубина техногенного вмешательства в природу достигла в настоящее время столь огромных масштабов, что становится все сложнее контролировать ежегодное поступление и прогнозировать воздействие на биоту сотен тысяч новых синтетических соединений и материалов. Наиболее вредные из них, получившие статус ксенобиотиков и соответствующие паспорта на технологию производства, хранение и распространение, исключают из общего перечня.

Все другие отходы, не отмеченные токсикологическими службами, временно попадают в разряд нейтральных, хотя многие из них ждут своего часа проявить отдаленные вредные последствия своего существования в биосфере.

Отходы, которые можно определить как нетоксические, делятся на две категории – условно вредные и безусловно вредные. Первые способны производить быстрые и необратимые изменения в окружающей среде и нуждаются в немедленных нейтрализации или изоляции (кислоты, щелочи, некоторые соли, органические жидкости и газы). Действие вторых более мягкое и длительное, и они могут быть временно сконцентрированы и депонированы в различных формах (многие оксиды, труднорастворимые вещества, твердые органические остатки, породообразующие минералы).

Окружающая среда – это средоточие и результат сложного взаимодействия природы, общества и человека. Она в максимальной степени соответствует понятию **экос** и основному предмету **экология**.

С точки зрения экологии три указанные компонента экоса можно считать равноправными, если исходить из условий равновесия, существующего между ними. Тем не менее, следует признать, что человек занимает в этой триаде совершенно особое место, поскольку с момента появления его деятельность на Земле и в Космосе произвела ряд геологически и космологически значимых изменений, обусловленных

следующими тремя обстоятельствами: 1) появление множества новых факторов, изменяющих качество среды; 2) демографический взрыв и интенсификация потребления ресурсов; 3) глобализация и концентрация постиндустриального производства.

Это, в свою очередь, с неизбежностью привело к катастрофическому и неуправляемому накоплению всех видов отходов и к необходимости развития технологий их утилизации (табл. 1)

Таблица 1

Виды загрязнений и способы их утилизации и обезвреживания

№	Вид загрязнения	Характер изменения среды	Способы утилизации и обезвреживания
1	Механическое	Засорение без физического, химического, биологического и иных загрязнений	Сбор, сортировка, транспортировка, переработка
2	Химическое	Образование соединений, оказывающих вредное воздействие на среду	Химико-технологические и физико-химические методы
3	Физическое: тепловое световое звуковое электромагнитное радиоактивное	Изменение физических параметров среды, путем воздействия излучений в соответствующих областях спектра электромагнитного спектра	Защитное экранирование, изменение технологических процессов, создание новых способов поглощения излучений
4	Биотическое: биологическое микробиологическое вирусное	Возникновение чуждых и вредных для окружающей среды животных и растительных организмов и продуктов их жизнедеятельности	Физические, химические и биологические методы

Пределы загрязнения трех сфер окружающей среды (лито-, гидро- и атмосферы) определяются условиями нормального функционирования организмов и биосферы в целом. При этом для различных сфер и отдельных организмов эти условия и, соответственно, пределы загрязнения могут различаться. Например, незначительное увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере не влияет непосредственно на животные организмы, а для растений даже полезно. Однако при достижении некоторых предельных (каких – об этом до сих ведутся споры) оно может вызвать резкое потепление окружающей среды и, как следствие, климатическую катастрофу. Напротив, оксиды азота, поглощающие излучение в более коротковолновой области электромагнитного спектра, вызывают меньший парниковый эффект, но зато нарушают озоновый слой атмосферы и сверх определенных (кстати, по мнению многих ученых, намного меньших, чем для CO_2), значений способны нарушить равновесие в биосфере..

Особенно важен баланс кислорода. До настоящего времени его убыль в атмосфере не зафиксирована. Отмечаются лишь некоторые незначительные колебания, несмотря на то, что потребление O_2 в техносфере непрерывно растет и в настоящее время перевалило за отметку 6 млрд. т (в 15 раз больше, чем требуется на дыхание приблизительно шестимиллиардного населения Земли). Причиной является компенсирующая роль растений, масса которых, однако, непрерывно убывает под влиянием техногенных факторов.

Аналогичные данные можно привести и по загрязнению гидросферы, с той лишь разницей, что оно идет темпами, совершенно не сравнимыми с загрязнением атмосферы и литосферы, для которых гидросфера выполняет определенную очистительную функцию. Дело в том, что, извлекая из Земли около 16 млрд.т природных компонентов, технос затрачивает на их переработку в 200 раз большее количество воды, превращая ее в более или менее загрязненные стоки. Показано, что естественное гидробиологическое самоочищение воды, особенно в холодных регионах нашей планеты, происходит намного медленнее, чем загрязнение, при том, что и большая часть промышленных предприятий сосредоточена в указанных регионах. Мало того, и активность бактерий, очищающих воду, подавляется из-за негативного техногенного воздействия. Этот порочный круг могут разорвать только высокоэффективные технологии утилизации и обезвреживания воды.

Глобальные пределы загрязнения среды до сих пор не определены, однако четко выявлены тенденции ее негативного изменения в планетарном масштабе:

- изменение климата из-за выброса техногенного тепла, газообразных оксидов и аэрозолей;

- подавление биологических структур под действием ультрафиолетового излучения, усиливающегося в результате разрушения озонового слоя Земли фреонами, нитроксидами и другими техногенными газами;

- негативные генетические изменения в организмах как следствие радиоактивного загрязнения;

- угнетение флоры и фауны в результате насыщения атмосферы сернистым газом и выпадения кислотных дождей;

- загрязнение среды суперэкоотоксикантами, к которым относятся ряд хлордиоксинов, полициклические ароматические углеводороды и некоторые тяжелые металлы.

Особенно опасны парные и тройные сочетания перечисленных факторов, вызывающие синергические эффекты (усиление действия каждого из них). Например, кислотные дожди вызывают заметное снижение pH водных растворов, что резко увеличивает подвижность тяжелых металлов и радионуклидов, их глобальный перенос в атмо- и гидросфере, расширение области их негативного воздействия.

Качество окружающей среды характеризуют зависимостью

$$K_c = 1 / K_z,$$

где K_c – индекс качества среды, K_z – индекс загрязнения среды представляют некие интегральные коэффициенты, выражающие сумму показателей уровня комфортности существования в данной среде (K_c), и аналогичную сумму показателей степени загрязненности ее по сравнению с принятым средним уровнем для данного региона (K_z)

Второй важный показатель качества среды – ПДК характеризует гигиенические нормы содержания вредных компонентов в трех сферах окружающей среды, они установлены для более, чем 400 веществ, что, однако, крайне мало, если учесть, что в настоящее время известно более 6 млн органических и более 1 млн неорганических соединений, и количество их непрерывно растет.

Согласно ГОСТ 1-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» все промышленные отходы (ПО) делят на 4 класса (сюда полезно было бы прибавить пятый класс – неопасные ПО поскольку они не представляют собой «все остальные», и должны быть специально перечислены).

Класс опасности	Обозначение	Определение
1	ЧО	Чрезвычайно опасные
2	ВО	Высоко опасные
3	УО	Умеренно опасные
4	МО	Малоопасные

К 5 классу следовало бы отнести безусловно неопасные в широких пределах концентраций, такие, как H_2O , O_2 , N_2 и т.п., а к 1 - 4 – следующие и им подобные:

1. Hg , $HgCl_2$, K_2CrO_4 , $SbCl_3$, As_2O_3 , AsH_3 .
2. $CuCl$, $NiCl_2$, Sb_2O_3 , $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$.
3. $CuSO_4$, CuC_2O_4 , PbO , PbO_2 , CCl_4 , C_6H_6 .
4. $MnSO_4$, H_3PO_4 , Na_3PO_4 , P_2O_5 , $ZnSO_4$

1.2. Классификация промышленных отходов

Наиболее широкой классификацией промышленных отходов является их разделение по агрегатным (физическим) состояниям: твердые отходы, жидкие отходы и газовые отходы. При этом в отдельную рубрику попадают энергоотходы, представляющие специфический вид отходов (в данной книге не рассматриваются).

Единая классификация, учитывающая абсолютно все аспекты отходов (происхождение, физические и химические свойства, состав, агрегатное состояние, санитарно-гигиенические характеристики, уровень экологической опасности, условия транспортировки, способы переработки и пр.), до сих пор не создана.

Наиболее полным приближением к такой единой классификации является Федеральный классификационный каталог отходов, имеющий пять уровней классификации, расположенных по иерархическому принципу: блоки, группы, подгруппы, позиции, субпозиции.

Высшим уровнем классификации являются **блоки**, сформированные по признаку происхождения отходов. Таких блоков в каталоге четыре, и они обозначены следующими цифрами 1 - отходы органические природного происхождения, 3 - отходы минерального происхождения, 5 - отходы химического происхождения, 9 - отходы коммунальные (включая бытовые). Цифры 2, 4, 6, 7, 8 оставлены для обозначения резервных блоков в принятой системе кодирования.

В основу выделения различных *групп* внутри блоков положен признак (а) - происхождение исходного сырья, *подгрупп* внутри групп – признак (б) - производственная (технологическая) принадлежность, *позиций* внутри подгрупп – признак (в) - химический состав и химические свойства, *субпозиций* внутри позиций – признак (г) - агрегатное состояние и другие свойства.

Иерархически переход от групп к субпозициям соответствует переходу от более общего к более конкретному и более подробному описанию характеристик и свойств данного отхода. Например, субпозиция должна содержать данные об экологической опасности отхода.

Принятые правила позволили ввести систему цифрового кодирования отходов с целью формализации их обозначений и удобства сбора, обработки и передачи информации о любых видах отходов. В такой

системе блок обозначается кодом с одной первой значащей цифрой, например, 100000, группа, соответственно, с двумя (например, 110000), подгруппа – с тремя (например, 111000), позиция – с четырьмя (например, 111100), позиция – с пятью (например, 111110) и субпозиция – с шестью значащими цифрами (например, 111111). Вместо цифры в шестом разряде (в субпозиции) могут быть представлены буквы, соответствующие особым, специфическим (например, особо опасным) видам отходов.

Учету отходов в Каталоге подлежат все виды отходов, за исключением радиоактивных и отходов, захороненных до 31 декабря 1997 года. Все работы, связанные с ведением Каталога, осуществляются уполномоченными на то организациями за счет и в пределах выделяемых им средств федерального и региональных бюджетов.

Следует отметить, что в ряде зарубежных стран помимо подробных научных каталогов отходов существуют и практические классификаторы, ориентирующие внимание технологов, работающих в области утилизации отходов, на наиболее значимые, масштабные, вредные или опасные отходы. Так в Канаде в конце прошлого века был принят каталог, в который вошли 10 категорий отходов: органические химикаты (растворители, масла, жиры и т.п.), кислоты, щелочи, металлы, пластмассы, ткани, кожи, резины, бумага и древесные отходы. В США подобный классификатор отражает региональный характер отходов и содержит около 115 наименований, из которых половина предлагается для утилизации, а остальные подлежат обезвреживанию и захоронению. Практически же большая часть отходов попадает в сферу так называемой отложенной переработки, образуя свалки, склады, полигоны, которые со временем превращаются в опасные техногенные объекты.

Настоящее пособие написано в соответствии с классификацией, предложенной Институтом генерального плана Москвы и включающей 13 категорий отходов: 1 – все отходы неорганического синтеза, включая осадки и шламы неорганических производств; 2 – все отходы органического синтеза, нефтепереработки, легковоспламеняющиеся и смазочно-охлаждающие жидкости, отходы производства лаков, красок, эмалей; 3 – все виды полимеров; 4 – все резинотехнические изделия; 5 – все отходы деревопереработки; 6 – вся макулатура; 7 – металлы, сплавы, лигатуры, припои; 8 – золы, шлаки, пески, пыли; 9 – пищевые отходы; 10 – отходы текстильной и легкой промышленности; 11 – стекла, эмали, фарфор, керамика; 12 – отходы строительной индустрии; 13 – осадки и примеси промышленных и бытовых сточных вод.

В заключение этого раздела 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**.

2. 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.

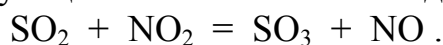
2.1. Минеральные кислоты

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.

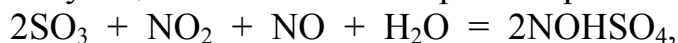
2.1.1. Серная кислота

Ее получают из сернистого газа двумя способами – нитрозным (25% от всего объема производства) и контактным (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 SO_2 , и 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 40°C внутрипроизводственной серной кислотой. Образовавшаяся нитроза перекачивается в продукционные башни на окисление свежих порций сернистого газа. В результате из первой

продукционной башни выходит кислота с минимальным содержанием оксидов азота, а из последней – газы, почти не содержащие SO_2 . Эти газы доокисляют, перекачивают в абсорбционные башни, после чего цикл продолжается.

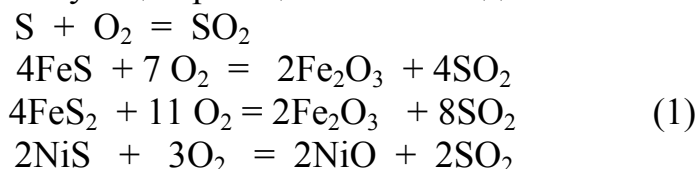
По второму способу получают большую часть серной кислоты, к которой предъявляются более высокие требования по концентрации и чистоте.

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



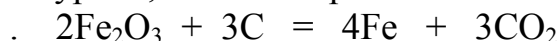
Сернистый газ получают по-разному: 1) из самородной серы (США), 2) из серного колчедана (Испания, Италия, Бразилия), 3) из пирита (Россия) и 4) из сульфидов тяжелых металлов (Канада).

Уравнения соответствующих реакций имеют вид:



2.1.1.1. 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 Cu_2S , ковеллит CuS , вюрцит ZnS , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит FeAsS_2 , а также изоморфные им соединения, в которых серу замещают

атомы селена Se и теллура Te. Кроме того, в составе огарков присутствуют в небольших количествах сульфиды Ni, Co, Ag, Au и Pt.

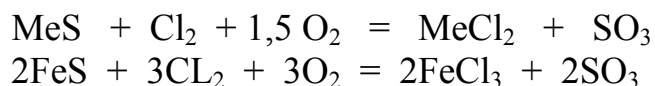
Третья причина “несостоятельности” отечественных огарков как сырья для черной металлургии – значительное содержание в них редких элементов даже в сравнении с цветными металлами. Цветных в российском сырье в 2 раза меньше, а редких – в 10 раз больше, чем в зарубежном! Вот почему проблема утилизации пиритных огарков имеет такое значение для России и является важной составной частью тематики ряда научных институтов, в частности, Института Металлургии 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:

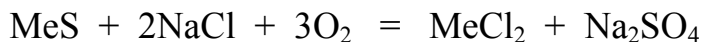


Смесь газообразных хлоридов и серного ангидрида поступает в конденсационные системы, в которых происходит конденсация солей по мере их охлаждения и достижения температур перехода в жидкое состояние. Жидкие хлориды по мере накопления сливаются в охлаждаемые приемники и затвердевают. Серный ангидрид на 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.

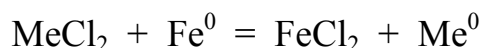
2 Хлорирующий обжиг.

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

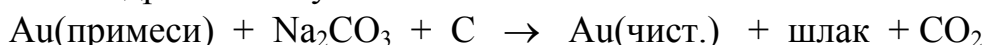


Разделение хлоридов производят также путем дробной конденсации, а сульфат при температуре хлорирования остается в твердом состоянии.

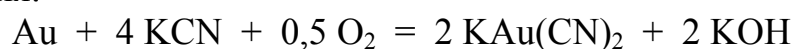
Ценные металлы выделяют либо электролизом, либо цементацией с помощью железного скрапа:



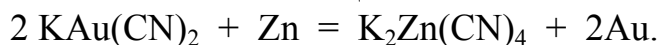
Преимущество цементации перед электролизом состоит в том, что при этом происходит разделение активных (кобальт, никель, свинец, цинк) и благородных (медь, золото, серебро, платина) металлов: благородные осаждаются, а активные остаются в растворе. Осадок благородных металлов обрабатывают концентрированной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



При невозможности переплавки шлак обрабатывают раствором цианистого калия:

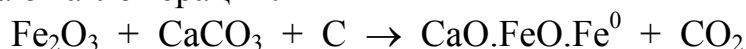


и осаждают золото металлическим цинком:



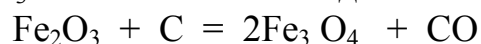
Образующиеся по этой технологии сульфаты растворяют, кристаллизуют и выделяют из раствора в виде чистых товарных продуктов.

Основным продуктом хлоридовозгонки является чистый Fe_2O_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.

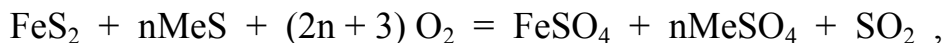
Несмотря на то, что описанные методы в достаточной степени разработаны и испытаны в полупромышленных масштабах, они до сих пор не внедрены, заводы не построены, ценное сырье не востребовано. В то же время, например, некоторые итальянские огарки (из колчеданов месторождения Маренма), содержащие очень мало цветных и редких металлов, направляют непосредственно на металлургические заводы, где подвергают предварительной очистке от небольшого количества немагнитных оксидов цветных металлов, ассоциированных с CaO , MgO и SiO_2 . Для этого гематит Fe_2O_3 восстанавливают до магнетита Fe_3O_4



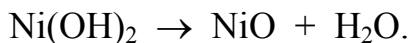
и отделяют его от немагнитных оксидов методом магнитной сепарации.

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 400°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 Fe^{3+} на аноде и осаждением гидроксида трехвалентного железа из раствора щелочью при рН = 3,6:



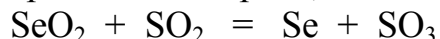
Гидроксид прокаливают, и полученный Fe_2O_3 используют, как описано выше.

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.

2.1.1.2. 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), используют в беспроявочной фотографии (полароид), а также в качестве катализатора.

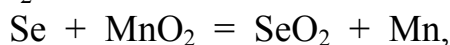
При обжиге селенидов селен ведет себя подобно сере, образуя SeO_2 (в колчеданах содержится до 0,02% FeSe), однако в присутствии избытка SO_2 , который имеет место при обжиге пирита, он восстанавливается:



и накапливается в системах пылегазоочистки, в огарках, а частично вместе с сернистым газом поступает в аппараты каталитического окисления. Но, в отличие от SO_2 , он в них не окисляется, а попадает в отстойники и сборники H_2SO_4 .

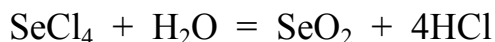
Таким образом, в сернокислотном производстве образуются три источника селена: 1) пыли газоочистки; 2) пиритные огарки; 3) сернокислотные шламы.

Из пылей он может быть частично выплавлен ($t_{\text{пл}}^0 = 220^\circ\text{C}$), а частично окислен пиролюзитом MnO_2 :



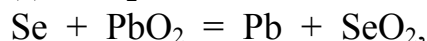
отогнан и восстановлен сернистым газом.

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_2 . При этом селен окислится и выделится в виде SeO_2 :



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_2 восстанавливают, как обычно, сернистым газом.

Проще всего селен извлекается из растворов серной кислоты, в которых он также присутствует в виде Se^0 . 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, перекристаллизировать и, охладив, выделить селен и регенерировать сульфит.

2.1.1.3. Утилизация сернистого газа и туманов серной кислоты

Следует отметить, что сернокислотные заводы по выбросам SO_2 стоят на последнем месте (0,5% от общемировых выбросов). Остальные источники располагаются в следующем порядке (%):

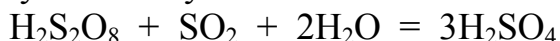
- электростанции - 50,
- металлургия - 25,
- транспорт - 20,
- нефтехимия - 3,
- другие - 1, 5

Существуют три основных метода утилизации SO_2 :

1. Мокрая адсорбция – поглощение водными растворами щелочных и щелочно-гидролизующих реагентов, таких, как NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_3 , суспензии CaCO_3 , 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:



2.1.2. 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 H_3PO_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

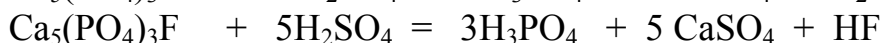
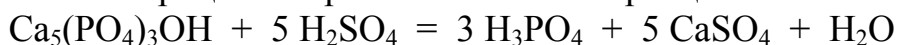
$$4\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 10 \text{C} + 21 \text{SiO}_2 = 6 \text{P}_2 + 20 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{SiF}_4,$$
 которую осуществляют в специальных печах при температуре 1600°C . При этих условиях образуется парообразный белый фосфор, который затем в восстановительной атмосфере конденсируют, охлаждают до 350° 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 P_2O_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 H_3PO_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.

2.1.2.1. Утилизация фтора

Это основной компонент отходящих газов, образующихся при использовании обоих способов получения фосфорной кислоты: при высокотемпературном он улетучивается в виде SiF_4 , а при экстракции – в виде фтористого водорода ($t_{\text{кип}}^0 = 19,5^\circ\text{C}$). Фтор широко используется в ядерной энергетике, в производстве полимерных материалов, фреонов, стекла и керамики. Из отходящих газов производства H_3PO_4 тетрафторид кремния и фтористый водород можно извлекать щелочной абсорбцией в насадочных, распылительных или циклонных абсорберах. При использовании извести абсорбция HF не вызывает затруднений:

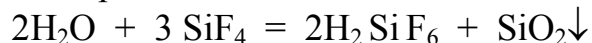


а тетрафторид, наряду с кристаллическим осадком гексафторосиликата кальция образует аморфный гидрат кремния

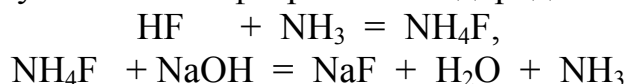


который налипает на стенки аппарата, забивает коммуникации, замедляет процессы разделения фаз.

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



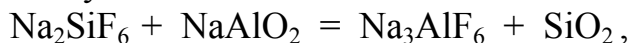
Наиболее удобна аммиачно-щелочная экстракция, которая опять же более применима для улавливания фтористого водорода:



Образующийся по второй реакции аммиак возвращается на обработку следующей порции 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.

2.1.2.2. 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.

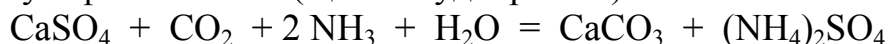
Перспективным направлением является извлечение серы и оксида кальция путем высокотемпературного восстановления:



но при этом мешают Р 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 (1600⁰, 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 SiO₂ можно получать силикагель и другие формы активного кремнезема, а из осветленных СВ извлекать на анионитах ионы SiF₆²⁻ и F⁻.

2.1.3. 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.

2.1.3.1. 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.):

NH_3 - 11,4; CH_4 - 13,6; $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ - 71,2; Ar - 3,8.

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 $\text{м}^3/\text{час}$. 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 $\text{м}^3/\text{час}$ - ионитная очистка; сорбция водой с централизованной денитрификацией; сорбция кислотами с централизованным улавливанием солей;

до 30 тысяч $\text{м}^3/\text{час}$ - сорбция водой и кислотами с получением товарного аммиака, аммиачной воды и солей аммония;

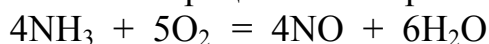
свыше 30 тысяч $\text{м}^3/\text{час}$ - круговой аммонийно-фосфатный метод, обеспечивающий получение ценных удобрений; сорбция кислотами при обеспечении сбыта солей.

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.

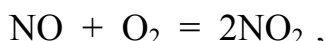
2.1.3.2. Азотная кислота

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.

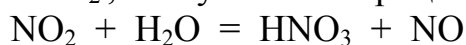
Основная технологическая операция – конверсия аммиака:



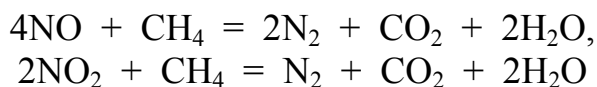
Она осуществляется при 900°C с выходом до 96%. Далее оксид азота (II) окисляется



и смесь газов, содержащая NO_2 , 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.

2.1.3.3. 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.

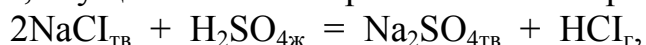
Продукционный хлор, насыщенный водяными парами, подвергают двухступенчатой осушке. На первой ступени пары воды конденсируют при 20 – 30⁰С, а на второй доизвлекают в башнях с насадкой, орошаемой купоросным маслом.

2.1.3.4. 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 - 550⁰ 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 получают 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 во второй части книги

2.2. 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_2O) 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_2 , 1,5 CaSO_4 , н.р. примеси 0,1 - 10.

2.2.1. 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 100⁰С:

Таблица 2

Растворимость галита и сильвина при различных температурах (г/л)

Температура, ⁰ С	Растворимость NaCl	Растворимость KCl
20	35	28
100	39	57

Руководствуясь этими данными, исходный раствор, содержащий приблизительно одинаковые количества обеих солей, нагревают до 100⁰ 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_4 – 2; MgCl_2 – 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_2CO_3) 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 (рис. 1)

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.

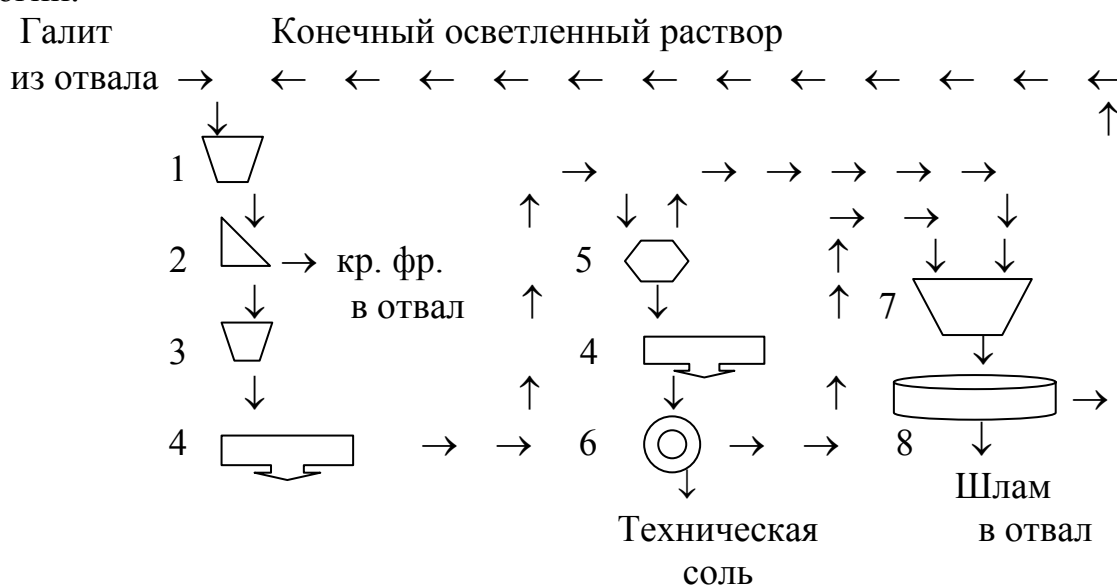


Рис. 1. Схема получения технической соли из галитовых отвалов 1 – головные сборники исходной пульпы и рассолов; 2 – грохота и решетки; 3 – вторичные сборники; 4 – транспортирующие шнеки-мешалки; 5 – сепараторы; 6 – центрифуги; 7 – конечные сборники растворов; 8 – отстойники.

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

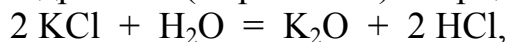
выветривания их периодически орошают глинистыми и полимерными растворами.

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:



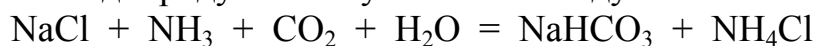
осуществляемого при 600⁰С в специальных печах, снабженных системами улавливания отходящих газообразных продуктов (HCl, SO₂, NO₂, CO₂, NO, CO, амины и др.) и пылей (сульфаты, силикаты, оксиды, сульфиды и пр.). Пыли и возгоны отделяют в пылевых камерах и циклонах, а газы поглощают в пенных абсорберах.

2.2.2. Отходы производства содопродуктов

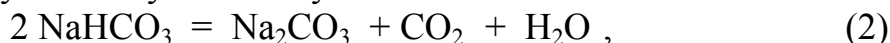
К содопродуктам относятся:

- кристаллическая сода Na₂CO₃·10H₂O;
- кальцинированная сода Na₂CO₃;
- питьевая сода NaHCO₃
- каустическая сода NaOH.

Карбонатные содопродукты получают по методу Сольве:

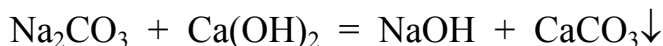


Этот изящный метод позволяет рекуперировать исходные вещества и получать товарную соляную кислоту:

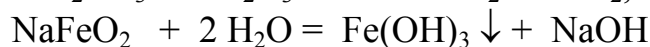
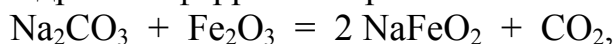


Производство каустической соды. Существуют три основных способа получения гидроксида натрия:

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



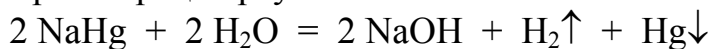
- химический (ферритный), в основе которого лежат реакции образования и гидролиза феррита натрия:



- 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 м³ 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.

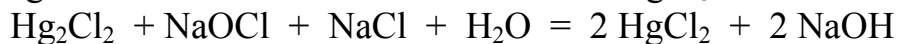
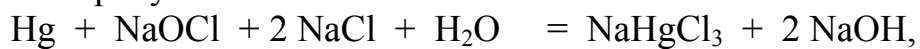
Технологические потери ртути по п.п. 1-3 составляют в среднем 150 г/тн.Cl₂, или, учитывая мировое производство хлора (около 4 млн.т/год), 600 т/год. В США принят индекс ПДК_{Hg} = 1 мкг/м³, что соответствует

допустимому выбросу предприятия средней мощности не более 2 – 3 кгHg/сут.

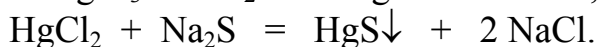
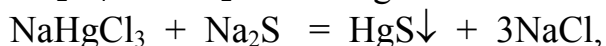
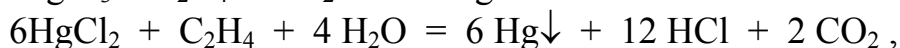
В последние годы порядковый номер ртути в списке наиболее ядовитых веществ существенно уменьшился из-за обнаруженной способности подавлять активность ферментов. При этом заметно возросла и ее дефицитность. Это активизировало разработку методов ее обезвреживания и утилизации. Рассмотрим эти методы в применении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

2.2.2.1. Ртутьсодержащие отходы

В шламах электролиза могут содержаться металл и малорастворимый хлорид одновалентной ртути. Выделить их в таком состоянии практически очень трудно, поэтому вначале их окисляют гипохлоритом в присутствии NaCl:



Затем шламы фильтруют, промывают на фильтре, фильтрат упаривают и осаждают из него либо металлическую ртуть, либо ее сульфид:



Очистка растворов от ртути. В сточных водах промывки ртуть может содержаться как в виде HgCl_2 , так и в виде хлоридных комплексов. Самый надежный способ очистки таких растворов – сульфидный. Однако предварительно необходимо окислить небольшое количество металла, которое может в них присутствовать:



Технологическая схема включает следующие стадии:

СВ, содерж. до 2% $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$



Окисление следов металла



Осаждение сульфида



Фильтрация через слой торфа



Отжим и сушка торфа



Сжигание торфа и отгонка ртути

Эффективность отгонки – 76%, однако золу можно передать в голову процесса, обеспечив таким образом, замкнутую систему обработки растворов. Содержание ртути в очищенном растворе не превышает 0,1 мкг/л.

Демеркуризация газообразных выбросов. Основное количество ртути (до 5 г/т Cl_2) увлекается потоком водорода. Очистку ведут в 2 стадии. Первая, физическая, предусматривает охлаждение газа от 125 до 5⁰С. При этом концентрация ртути снижается до 15 мг/м³. Вторая, физико-химическая стадия включает:

- 1) абсорбцию в тарельчатых и насадочных колоннах следующими абсорбентами –
 - растворами NaCl (250 г/л) и Cl_2 (1 г/л) при pH = 2 – 4, $C_{\text{Hg}} = 0,1$ мг/м³;
 - растворами NaCl и NaOCl при pH = 6 – 7, $C_{\text{Hg}} = 0,75$ мг/м³;
 - растворами KMnO_4 и H_2SO_4 при pH = 1 – 2, $C_{\text{Hg}} = 0,005$ мг/м³;
 - растворами щелочи и диэтилдитиокарбамата, pH = 11, $C_{\text{Hg}} = 4$ мкг/м³.
- 2) адсорбцию на активированных углях и цеолитах, пропитанных минеральными кислотами, серой, йодом, сульфидами, тиоцианатами, тио-семикарбазидами; остаточная концентрация ртути в газах не более 10 мкг/м³.

Мировые производители каустической соды применяют в основном сульфидные методы осаждения ртути, учитывая низкую растворимость ее сульфида ($\text{PP}_{\text{HgS}} = 10^{-52}$): канадская фирма Canadian Industry – осаждение HgS на песочных и доосаждение на угольных фильтрах, японская компания Коацу – осаждение сероводородом в присутствии извести, одна из американских фирм – осаждение на цеолитах, заряженных сульфидом и гидросульфидом натрия. Но самый перспективный метод – ионообменная анионитная очистка на смолах, заряженных группами SH^- и SO_3H^- , на носителях “Имак – ТМП”, заряженных тиоловыми (- COSH) или тионовыми (- CSOH) группами, а также на хелатообразующих ионитах с адсорбционной емкостью до 700 мг/г.

Использование перечисленных методов утилизации ртути из твердых, жидких и газообразных отходов производства щелочи путем электролиза с ртутным катодом привело к резкому (в ряде операций на несколько порядков) уменьшению концентрации ртути во всех видах продукции, выбросов и отходов (табл. 2)

Несмотря на столь впечатляющие успехи в снижении ртутного загрязнения , ртутный метод постепенно уходит из употребления и уступает место более прогрессивной мембранной технологии , основанной на применении мембран из перфторированных полимеров.

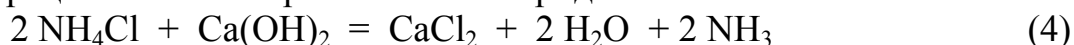
Таблица 3

Источники ртутного загрязнения и его снижение с 1970 по 1980 г
(г/т Cl₂)

№ п/п	Источник	Выбросы по годам	
		1970	1980
1	2	3	4
1	Рассолы	80	1
2	Вентвыбросы	15	5
3	Отх. газы	20	0,002
4	Хлор	0,1	0,02
5	Каустик	15	0,15
6	Водород	20	0,075
7	СВ	100	3
8	Шламы	10	0,01
9	ИТОГО	300	10

2.2.2.2. Отходы производства кальцинированной соды

Мировое производство Na₂CO₃ составляет 40 млн. т. Около 30% этого количества потребляет сама химическая промышленность на производство солей, удобрений, детергентов, стекла, пено- и стеклопластиков. Месторождения природной соды есть только в США. Львиную долю ее получают по методу Сольве с выходом 70 – 75%, что соответствует фактическому недоиспользованию 30% натрия и 100% хлора. По реакции (3) можно рекуперировать аммиак и утилизировать соляную кислоту, но в реальных условиях производства термическое разложение NH₄Cl не производят из-за трудностей, связанных с изоляцией соляной кислоты от аммиака, а используют более простой метод рекуперации аммиака – разложение хлорида аммония известью:



Таким образом, кальцинация пищевой соды (уравнение (2)), основная стадия технологического процесса, является одновременно и способом рекуперации CO₂, а возврат аммиака по реакции (4) приводит к образованию одного из самых масштабных и трудно утилизируемых выбросов во всей химической промышленности – *дистиллерной жидкости* (ДЖ).

2.2.2.3. Утилизация дистиллерной жидкости

Дистиллерная жидкость – это суспензия CaCO₃, CaSO₄, Ca(OH)₂ и ряда нерастворимых примесей (SiO₂, CaO, MgO, FeO и др.) в растворе CaCl₂ и NaCl. Это главный отход содопроизводства: на 1 тонну соды

образуется около 2 тонн ДЖ, которая непосредственно поступает в горизонтальные шламонакопители (вышеупомянутые «белые моря»), под которые отводятся сотни гектаров земель и строительство которых обходится в десятки миллионов рублей. Уфимский нефтяной НИИ провел исследования по заводнению малодебитных скважин Шкаповского нефтяного месторождения сточными водами Стерлитамакского содово-цементного комбината. При этом достигнут заметный технико-экономический эффект, поскольку ДЖ обладает предельной минерализацией, значительным высаливающим действием и, соответственно, высокой нефтевыталкивающей способностью.

Помимо ДЖ отходами являются также сопутствующие CO_2 газы обжига известняка CaCO_3 , непоглощенные газы карбонизационных колонн, карбонатная мелочь («недожог»), отходы гипса и др. , но они в настоящее время не утилизируются.

При утилизации ДЖ основными извлекаемыми компонентами являются дефицитный хлорид натрия и относительно недефицитный CaCl_2 . Технологические операции образуют следующую цепь:

Осветление ДЖ \rightarrow очистка от иона $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ упаривание до выпадения $\text{NaCl} \rightarrow$ упаривание до выпадения CaCl_2 . При необходимости конечный раствор хлорида кальция упаривают досуха, полученный хлорид расплавляют в собственной кристаллизационной воде при 260° , отделяют остаток кристаллического NaCl , расплав CaCl_2 нагревают до 790° и чешуируют на водоохлаждаемых стальных барабанах. Полученный таким образом хлорид хранят в герметичных железных бочках и используют в качестве осушителя, обеспыливателя дорожных покрытий, водоотнимающего средства, а также в цементной промышленности для понижения температуры обжига при производстве цементного клинкера .

Метод Сольве можно существенно модернизировать, если фильтровую жидкость после отделения основной массы NaHCO_3 подвергнуть упариванию и высаливанию остатка гидрокарбоната избытком NaCl . В результате после карбонизации NaHCO_3 получим сразу три ценных продукта – соду, хлорид аммония и хлорид натрия. Последний можно вернуть в процесс, а NH_4Cl соединить с сильвином (KCl) в соотношении 2 : 1 и получить ценное минеральное удобрение *потазот*.

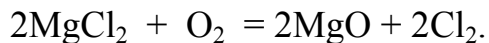
2.2.2.4. Хлорид аммония

Следует отметить, что хлорид аммония сам по себе достаточно ценный продукт, но в рамках описываемой технологии он подлежит не утилизации , а рекуперации. Иное дело, что последняя может быть совмещена с получением других ценных продуктов. Поэтому, помимо термодеструкции (реакция (3)) и известковой (реакция (4)) рекуперации NH_4Cl разработаны также методы, основанные на использовании оксида и гидроксида магния.

Первый метод основан на разложении хлорида аммония оксидом магния по реакции

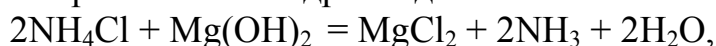


и последующем окислительном обжиге при 650° получившегося хлорида магния:



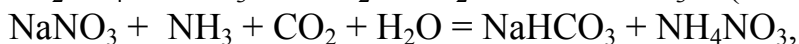
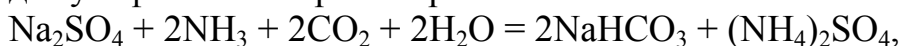
Как видим, этот метод представляет сочетание процессов рекуперации и утилизации.

По второму методу реакцию проводят при повышенных температурах с целью разложения гидроксида аммония



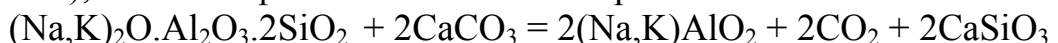
а раствор хлорида упаривают до выпадения кристаллов карналлита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который затем направляют на электролиз для получения металлического магния и хлора.

Если имеется избыток товарного аммиака, и нет необходимости его рекуперировать, метод Сольве можно модифицировать, используя вместо хлорида сульфат или нитрат натрия:

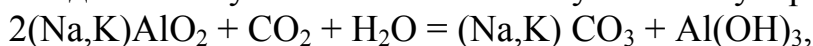


получая наряду с содой ценные аммонийные удобрения.

Нефелиновое направление содопроизводства. Для получения карбонатов натрия и калия можно также использовать нефелиновое сырье (месторождения на Урале, в Средней Азии, в Сибири, в Украине, в Армении), спекая нефелин с известняком при 1300° :



Соединяя полученные алюминат и улекислоту в растворе:



получаем соду, поташ, гидроксид алюминия и ценное сырье для производства цемента. Подобного рода комбинат был бы способен получать на 1 т товарного Na_2CO_3 также 1 т K_2CO_3 , 1 т Al_2O_3 и 10 т цементного сырья

2.3. Химические отходы нехимических производств

В самых общих случаях они подлежат смешиванию в соответствующих пропорциях и нейтрализации в специальных реакторах-нейтрализаторах. Полученные соли кондиционируют одним из известных способов – путем кристаллизации, экстракции, электрохимической или реагентной обработки.

Чисто кислотные и чисто щелочные стоки встречаются сравнительно редко. Чаще они включают набор тех или иных солей в небольших концентрациях, исключающих их рентабельное выделение. Если эти соли к тому же недороги и недефицитны, то наиболее приемлемой является реагентная обработка, которая сводится к добавлению гашеной извести

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, соды Na_2CO_3 , хлорного FeCl_3 или сернокислого $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ железа, а также сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Желательно при этом, чтобы все указанные реагенты представляли, в свою очередь, отходы соответствующих производств:

известь - строительного;
сода - содового;
хлорид железа - титано-магниевого;
сульфат железа – сернокислотного;
алюмосульфат – алюминиевого.

Обработку ведут на холоду, вследствие чего образуются объемистые осадки CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые захватывают (или окклюдируют) многочисленные механические и химические примеси. Эти процессы значительно активизируются при добавлении небольших (не более 0,1%) количеств флокулянтов, например, широко известного полиакриламида (ПАА), других поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также полиэлектролитов. Соотношение масс сухих извлекаемых примесей, основных реагентов-осадителей, флокулянтов и полиэлектролитов держат на следующем уровне: 100 : 10 : 1 : 0,1.

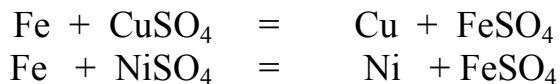
Отходы тяжелого неорганического синтеза (ТНС) достаточно специфичны. Их утилизация во многом определяется спецификой соответствующих технологий. Впрочем, надо сказать, что все отходы в той или иной степени несут на себе отпечаток тех производств, на которых они образовались. К тому же отходы ТНС весьма крупномасштабны, что порождает ряд особых проблем, связанных с их перемещением, складированием, долговременным хранением и т.п. Поэтому мы рассмотрим их несколько позже. А пока что следует более подробно изучить вопросы утилизации жидких отходов гальванических цехов.

2.3.1. Стоки гальванических цехов

Гальванические процессы используют для электрохимического нанесения защитных антикоррозионных, износостойких и декоративных покрытий на металлы, пластмассы и другие материалы. Технологически к гальваническим процессам примыкают также химические методы осаждения различных, в том числе и неметаллических, покрытий. Электрохимические процессы используют также для поверхностной и объемной обработки металлов - шлифования, полирования, резания и т.д. Рассмотрим жидкие отходы перечисленных процессов.

2.3.2. Отходы меднения и никелирования

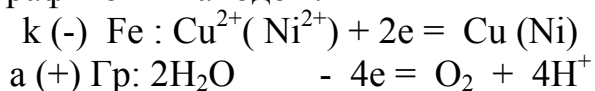
Химические методы меднения и никелирования приводят к накоплению в стоках больших количеств железа вследствие протекания реакций цементации:



Электрохимическое меднение и никелирование

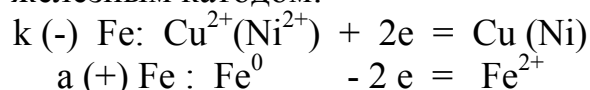
Его реализуют в двух вариантах.

1. Электролиз с графитовым анодом:

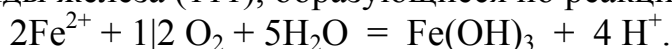


Как видим, в этом случае происходит постепенное закисление электролита, и его необходимо периодически обновлять, либо нейтрализовать, но до pH не выше 6, чтобы исключить выпадение гидроксидов.

3. Электролиз с железным катодом:



При использовании железного анода в электролите постепенно накапливается железо. Чтобы это предотвратить, через раствор продувают воздух, поддерживая pH в пределах 4 – 6, т.е. в условиях, при которых выпадают гидроксиды железа (111), образующиеся по реакции



Приведенные примеры обосновывают **правило**, согласно которому гальванические стоки машиностроительных, металлургических, химических, приборостроительных и других производств *нельзя сбрасывать в канализацию*, минуя специализированные очистные сооружения, позволяющие довести концентрацию примесей до значений, при которых возможно эффективное применение биохимической очистки.

В настоящее время в ГСВ ежегодно попадают тысячи тонн тяжелых металлов (ТМ) : Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, Zn, Sn, Mo, Co, Fe и др. Между тем от 30 до 50% предприятий – источников ТМ вообще не имеют никаких очистных сооружений, при том, что гигиенистам и экологами хорошо известны общетоксические, гонадотропные, эмбриотропные и мутагенные последствия не только острых отравлений, но и длительных воздействий совсем небольших доз ТМ. Последние, помимо перечисленных, оказывают также психо-, иммуно- и онкогенные воздействия на человека. Самое страшное – то, что ТМ могут **накапливаться** в различных тканях и органах растений, грибов, животных и рыб, способных усваивать микрограммовые количества этих веществ и переводить их к тому же в более токсичные формы, нарушающие функционирование центральной нервной системы, вызывающие изменение активности ферментов, блокирование ОН–групп белковых молекул, нарушение функции кольдумина.

Токсичность – первая, но не единственная причина, вызывающая необходимость утилизации и обезвреживания стоков гальванических цехов. Вторая заключается в том, что многие ТМ являются весьма ценными и редкими материалами, широко применяемыми в современной технике. Между тем годовой сброс многих из них часто сопоставим с природными запасами (например, сброс Sn, Ni, Cd, Bi, Cu). И, несмотря на это, объем регенерации ТМ в целом по России не достигает и 10%.

Третья причина, определяющая необходимость очистки гальванических стоков – обеспечение технического водооборота, осуществляемого, впрочем, не в форме утилизации, а в форме рекуперации воды.

2.3.3. Системы очистки гальванических стоков

Жидкие отходы гальванических цехов делятся на онцентрированные и разбавленные. Первые представляют собой отработанные электролиты, вторые – воды первой, второй и, в некоторых случаях, третьей промывок. Первые появляются периодически, по мере замены электролита, вторые – непрерывно.

По химическому составу ГСВ делятся на:

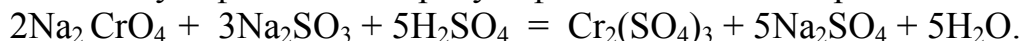
- металлосодержащие (хромовые, никелевые, цинковые и т.п.);
- солесодержащие (сульфатные, циановые, родановые и т.п.);
- кислотно-щелочные (растворы травления, обезжиривания и т.п.).

Методы их переработки зависят от концентрации, химического состава и конкретных условий производства.

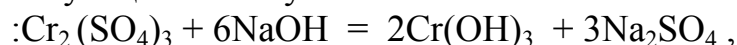
В качестве примера рассмотрим процессы обезвреживания, рекуперации и утилизации отходов электрохимического хромирования

Ввиду сравнительно небольшой дефицитности хрома, наиболее распространенными являются процессы обезвреживания хромовых стоков, основанные на реагентном или безреагентном восстановлении токсичного шестивалентного хрома до сравнительно менее вредного трехвалентного состояния.

Реагентный метод основан на использовании в качестве восстановителей сульфита или гидросульфита калия или натрия:



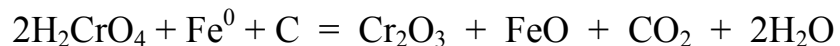
После восстановления раствор нейтрализуют известью, щелочью или содой, после чего в присутствии OH^- - ионов выпадает серо-синий осадок гидроксида трехвалентного хрома, который направляют на склад, в отвал или на переработку с целью получения зеленого пигмента – порошка Cr_2O_3



Выпадающий из раствора осадок гидроксида имеет на самом деле переменный состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ и легко дегидратируется при нагревании.

Безреагентный метод основан на восстановлении шестивалентного хрома под действием электрического тока в присутствии железной стружки и дробленого кокса во вращающемся барабанном электрокоагуляторе.

Упрощенная схема этого процесса может быть выражена уравнением:

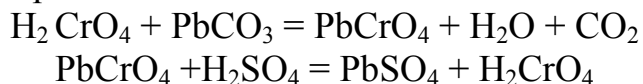


Общим недостатком этих методов является низкий уровень рекуперации и утилизации: оксид хрома(III), получаемый при восстановлении хромат-ионов, сравнительно дешев и недефицитен, является прямым отходом ряда производств (например, кожевенного) и может быть использован лишь в качестве дешевого пигмента или как добавка при производстве кирпича, керамической плитки и других изделий, получаемых в результате спекания и обжига.

3.3.4. Отработанные электролиты хромирования

Для сокращения расхода дефицитных хромовых электролитов был предложен метод, основанный на осаждении хромата свинца и последующем его разложении серной кислотой.

Разбавленный до определенной концентрации электролит нейтрализуют до pH = 4, осаждают и отфильтровывают выпавший осадок гидроксида железа (III), после чего добавляют соль свинца (отходы из отработавших аккумуляторов), осаждают хромат и затем разлагают его концентрированной серной кислотой:



Полученную хромовую кислоту возвращают на участок хромирования для повторного использования.

Ограничением этого прогрессивного метода является то, что при увеличении кратности рекуперации в электролите накапливаются посторонние примеси, осложняющие процесс хромирования, и часть электролита приходится выводить из процесса. В этом случае более приемлемым является утилизация хрома (VI), позволяющая получить из него товарный продукт.

Утилизация хромовых электролитов и промывных вод. Отработанные электролиты разбавляют промывными водами, очищают от железа и осаждают желтый, красный или лимонный свинцовые пигменты, называемые кронами. Эти пигменты позволяют получать очень дефицитные красители, применяемые для антикоррозийной защиты металлов, работающих в агрессивных средах, при динамических нагрузках и в условиях радиоактивного излучения.

2.3.5. Общие принципы утилизации тяжелых металлов

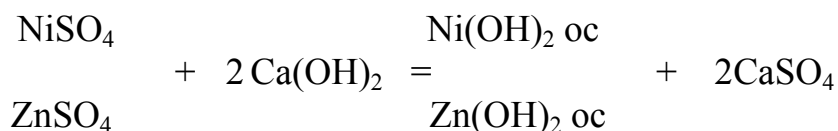
Разработанные до настоящего времени методы утилизации основаны на том факте, что все ТМ делятся на 2 большие группы: 1) основные – Ni, Co, Cu, Cd, Fe и др. и 2) амфотерные – Zn, Pb, Sn, Cr, Mo и др.

Поэтому технологические процессы сводятся к осаждению из совместных растворов обеих групп металлов соответствующих гидроксидов стехиометрическим количеством осадителя (чаще всего извести) и последующему растворению отфильтрованного осадка в избытке осадителя (обычно соды или щелочи), в результате чего гидроксиды основных металлов остаются в осадке, а амфотерных – растворяются в виде гидроксикомплексов. Это позволяет разделить металлы 1 и 2 групп.

Итак, предположим, что в растворе, которым мы располагаем, находятся все вышеперечисленные ТМ. Его обработку следует вести по следующей схеме:

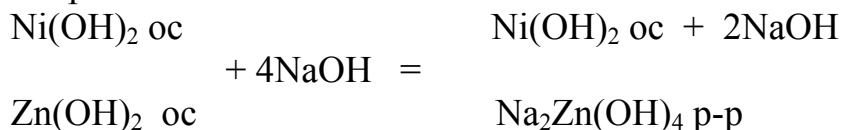
1. Раствор, содержащий катионы 1 и 2 групп + OH^- (стех.)
→ гидроксиды металлов 1 и 2 групп

Например:



2. Гидроксиды металлов 1 и 2 групп + OH^- (изб.) →
гидроксиды металлов 1 группы и
гидроксикомплексы металлов 2 группы

Например:



4. Остается отфильтровать осадок, содержащий гидроксиды металлов 1 группы от раствора, в котором находятся гидроксикомплексы металлов 2 группы. Если теперь осторожно нейтрализовать раствор металлов 2 группы кислотой, получим осадок, содержащий гидроксиды этих металлов.

Например:



5. В заключение отдельно растворяют осадки гидроксидов металлов 1 и 2 в серной кислоте, компоненты раствора 1 разделяют путем дробного осаждения гидроксидов меди, никеля, кобальта, кадмия и железа, от раствора 2 отделяют осадок сульфата свинца, а растворы сульфатов цинка и олова направляют на электролиз.

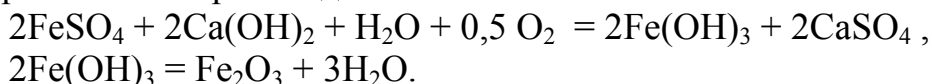
2.3.6. Утилизация отработанных кислот

Серная кислота. В большинстве производств, потребляющих серную кислоту, образуются отходы, представляющие собой соединения шестивалентной серы. Среди них крупнейшие:

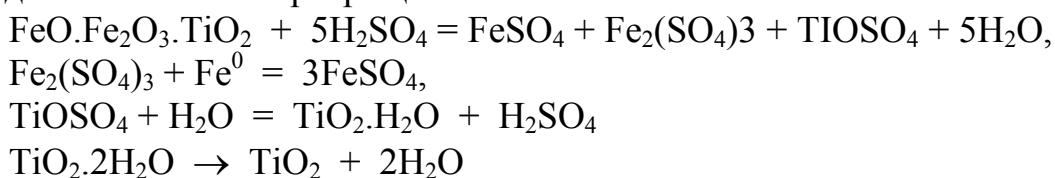
- 1) технология органического синтеза (сульфирование органических соединений);
- 2) черная металлургия (травление металлов);
- 3) цветная металлургия (сернокислотное разложение рудного сырья, электролиз сульфатных растворов).

В первой группе производств рекуперацию кислоты производят путем термического разложения сульфированных отходов.

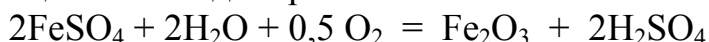
Во второй образующийся сульфат железа (II) обрабатывают известью, окисляют образовавшийся Fe(OH)_2 , продувая суспензию воздухом, термически разлагают Fe(OH)_3 в специальных печах и полученный Fe_2O_3 направляют на получение коричневого пигмента, а гипс – в строительное производство:



Наиболее полно разработаны методы утилизации серной кислоты в третьей группе технологических процессов. Рассмотрим в качестве примера утилизацию H_2SO_4 при сернокислотном разложении титаномагнетитов, которое может быть представлено следующей последовательностью превращений:



На 1 тонну товарной двуокиси титана по этой технологии получается до 15 тонн 15% -ной серной кислоты и практически столько же 5% ного FeSO_4 . Несмотря на столь огромные масштабы отходов, утилизация серной кислоты осуществляется сравнительно просто: объединенные растворы кислоты и сульфата упаривают в аппаратах с погружными газовыми горелками. Затем горелки выключают и продувают растворы кислородом, получая кристаллический осадок оксида и 85-ную кислоту, которую возвращают на стадию разложения ильменита:



Здесь следует указать на одно характерное осложнение, которое неизбежно возникает при функционировании любой технологии, в которой используется водо- или иной материалооборот: в системе постепенно накапливаются примеси, ухудшающие условия протекания процессов, работу аппаратов и качество продукции. Поэтому необходимо предусматривать операции, обеспечивающие периодическую очистку растворов, аппаратуры и коммуникаций.

Соляная кислота. Хлористоводородная кислота по масштабам получения и использования далеко уступает серной и азотной. Ниже приводится перечень важнейших областей ее применения в порядке увеличения расхода.

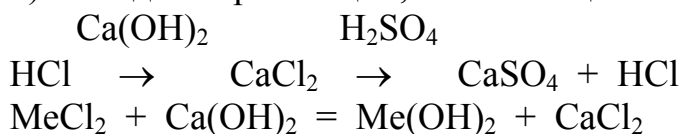
- 1) получение неорганических солей, в том числе хлоридов цинка и алюминия, используемых в качестве катализаторов;
- 2) регенерация ионитов;
- 3) промывка паровых котлов, теплообменников и водопаропроводных коммуникаций;
- 4) очистка забоев нефтяных скважин от карбонатных инкрустаций;
- 5) гидрометаллургия цветных и благородных металлов;
- 6) травление черных и цветных сплавов, главным образом сталей.

Кроме того газообразный хлористый водород используется для производства крупнотоннажных органических материалов – синтетических смол, каучуков, хлорвинила и других продуктов гидрохлорирования органических соединений, и в этих процессах имеет место достаточно высокий уровень рекуперации HCl. Это же можно сказать и о способах получения соляной кислоты – *косвенном синтезе* из хлористого натрия, *прямом синтезе* из водорода и хлора и *побочном синтезе* при производстве хлорорганических соединений.

2.3.7. Регенерация травильных растворов

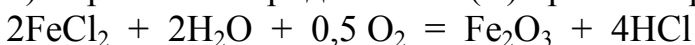
На травление металлов расходуется до 30% всей производимой соляной кислоты. Сброс травильных растворов еще сравнительно недавно представлял одну из острых экологических проблем. В настоящее время для очистки и обезвреживания подобных стоков применяют следующие методы:

- 1) метод нейтрализации, включающий следующие превращения:

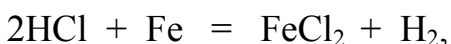


Гидроксид отфильтровывают, а хлорид кальция переводят в малорастворимый сульфат, выделяя соляную кислоту.

- 2) термолиз хлорида железа (II) при температурах 300 – 700°:



Этот метод наиболее приемлем, поскольку неизбежный избыток соляной кислоты в травильных растворах можно перевести в хлорид железа:



присоединить его к имеющемуся в растворе и затем уже весь FeCl₂ подвергнуть термолизу. Что касается газообразного водорода, то его можно соединить с хлором и получить хлористый водород.

Сорбция и экстракция не применяются для регенерации травильных растворов, но широко используются в технологии абгазной HCl (см. параграф 3.1.1.1)

3. ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Органический синтез и производство полимеров

Эта многочисленная категория отходов образуется в следующих производственных сферах:

1) органический синтез (получение органических продуктов на основе окиси углерода, метановых, этиленовых, ацетиленовых и ароматических углеводородов);

2) производство полимеров и материалов на их основе (целлюлоза, волокна, каучуки, лаки, краски, клеи, пластмассы, резинотехнические изделия);

Отходы органического синтеза не имеют такого значения, как отходы других органических производств. Причина проста: несмотря на то, что в отдельных случаях они достигают значительных объемов, выброс их за пределы предприятия остается минимальным, поскольку они подвергаются практически 100%-ной рекуперации и утилизации. Но это относится только к «штатным» предприятиям. Те же заводы и цеха, которые не производят, а только используют органические вещества, имеют намного меньший уровень использования органических отходов . К сожалению, до сих пор их обезвреживание сводится к сжиганию в непригодных для этого печах, т.е. в печах, не снабженных системами гарантированного дожига любой органики до CO_2 и H_2O (заметим, что даже и в таких приборах не исключено образование исключительно устойчивых диоксинов).

Отходы *производства* полимерных материалов - это чаще всего мономеры, которые стараются в максимальной степени рекуперировать. Что же касается *переработки* указанных материалов, то она связана с образованием как химических, так и механических отходов, которые необходимо утилизировать.

3.1.1. Отходы производства хлорированных углеводородов

Подавляющую часть производимого Cl_2 (около 80%) потребляет промышленность хлорорганического синтеза , причем из-за специфики реакций хлорирования органических соединений ($\text{RH} + \text{Cl}_2 = \text{RCl} + \text{HCl}$), коэффициент использования хлора на хлорирование органики не превышает 50% , остальной поступает в отходы в виде абгазной соляной кислоты. Последняя получается в таких количествах, что ее улавливание составляет не менее 10% от общего производства.

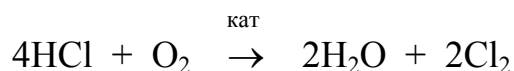
3.1.1.1. Утилизация абгазной соляной кислоты

Абгазная соляная кислота – это газообразный отход, содержащий, помимо HCl, также Cl₂, CO, CO₂, O₂, N₂, H₂ и пары летучих органических соединений.

Наиболее распространенными способами утилизации абгазной HCl являются:

- 1) абсорбция HCl водой или концентрированной кислотой;
- 2) абсорбция органики подходящими растворителями

Особое место в технологии утилизации абгазной HCl занимают методы ее окисления с целью рекуперации Cl₂. Это наиболее грамотный и экономичный подход, особенно в случае окисления в газовой фазе кислородом в присутствии катализатора (смесь FeCl₃ и KCl):



Можно использовать и пиролюзит по реакции



при условии регенерации марганца и соляной кислоты:



Регенерированная абгазная кислота полностью соответствует требованиям ГОСТа на техническую HCl, но для целей электролиза она не годится из-за повышенного содержания органики и применяется только для получения хлорорганических соединений, в основном, хлоралканов, для разложения фосфоритов и для обработки бедных руд и шламов.

3.1.1.2. Обезвреживание сточных вод производства поливинилацетата

Исходным сырьем служит винилацетат CH₃COOCH=CH₂, полимеризацию которого ведут в растворах метанола, этанола и ацетона в присутствии инициатора (перекиси бензоила). При этом развивается высокая температура, и для охлаждения полученного полимера и его промывки используется вода. В результате промывная вода аккумулирует исходный мономер, растворители и некоторое количество продукта (поливинилацетата). Это так называемая технологическая вода. Частично её можно использовать для получения водных дисперсий ПВА, используемых для получения клеящих веществ, -в производстве красителей.

Но большую часть СВ необходимо рекуперировать и вернуть промежуточные продукты в производство. И здесь возникает проблема улавливания ценных продуктов, связанная с необходимостью разделения полимера и воды. Последнее представляет весьма сложную задачу, связанную с необходимостью преодоления противоречия между стремлением технологов получить максимально устойчивые дисперсии и стремлением экологов их разделить. Эту задачу решают путем нагревания

СВ и добавления электролитов. После отделения полимера в воде остаются спирты, растворители, мономеры, уксусная кислота. Все эти соединения обезвреживаются в проточных аэротенках, комбинированных с вторичными отстойниками. В результате аэробного окисления образуются многочисленные органические кислоты – конечные продукты жидкофазного окисления органических примесей. Их нейтрализуют известью при $\text{pH}=11$, полученные соли коагулируют и отделяют от раствора. Иногда СВ подвергают прямой дистилляции или ректификации, но кубовые остатки при этом приходится растворять, разбавлять и затем очищать биохимически.

При получении поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) часто используют поливиниловый спирт (ПВС, CH_2CHOH_n). Он делает дисперсии настолько устойчивыми, что они не разделяются даже при многократном разбавлении. В этом случае в СВ добавляют коагулянты (FeCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) в количестве 100 – 200 мг/л, доводят pH до 7, отделяют коагулят, определяют величину химического поглощения кислорода (ХПК), которая не должна быть выше 500 мг/л, и направляют воду на биологические очистные сооружения. В настоящее время выпускаются суперустойчивые ПВАД, полученные с помощью стабилизаторов типа С-10. В этих случаях схема утилизации полимеров и рекуперации воды оказывается сложнее:

Исх. СВ → усреднение → нейтрализация → (СВ) → нагрев → добавление коагулянтов → коррекция pH → добавление полиакриламида (ПАА) → флокуляция → отстаивание → верхний слив → активированный уголь → регенерация угля → выделение органической фазы. Нижний продукт отстойников направляют на шламовое поле, а очищенную воду – на БОС.*

3.1.1.3. Отходы производства поливинилового спирта

Поливиниловый спирт – продукт омыления ПВА в спиртовых растворах в присутствии щелочных или кислотных катализаторов. Получаемые при этом СВ содержат от 500 до 3000 мг ПВС/л, в то время, как на БОС можно направлять растворы с концентрацией не более 50 – 70 мг/л, а ПДК_{ПВС} для открытых водоемов составляет 0,5 мг/л.

Лучший способ обезвреживания подобных СВ – высаливание какой-либо неорганической, например, глауберовой солью $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или бишофитом $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующая коагуляция боратами щелочных и щелочноземельных металлов. При этом достигается практически 100% - ная очистка, и воду можно использовать повторно. Однако возникает проблема существенных потерь ПВС, извлечь который из шлама весьма сложно. Поэтому иногда выгодно ограничиться высаливанием, собрать органическую фазу и направить ее на получение ПВАД.

Пенный способ извлечения ПВС из СВ. Технология сводится к продувке СВ подходящим газом и удалению пены, в которую переходит до 90% всего ПВС. Образующаяся в результате такой «самофлотации» пена довольно устойчива, и для ее разрушения необходимо добавлять небольшое количество исходной воды и коагулянт. Очищенная по этому способу СВ даже в одгоступенчатом варианте содержит не более 50 – 70 мг/л ПВС и может направляться непосредственно на БОС или в заводскую систему локальных очистных сооружений, включающую аэротенки, работающие на базе соответствующих бактериальных штаммов при температуре 20 – 37⁰, pH 6 – 8 и очищающие единичный объем СВ за 3 – 7 суток.

3.1.1.4. Отходы производства полистирола

Процесс полимеризации стирола протекает в водной среде, и готовый полимер подвергается водной промывке, поэтому основными отходами-загрязнителями являются маточные растворы и промывные воды. Суммарные СВ представляют собой молочно-белые коллоидные растворы, содержащие, помимо частиц полимера, также смешанный реагент $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ – стабилизатор суспензии ПС. Технология очистки и обезвреживания подобных СВ сравнительно проста:

Исх.СВ → усреднение → нейтрализация до pH 10 - 11 → добавление 0,1% ПАА → отстаивание (осадок нейтрализуют до pH 7 и направляют в отвал) → верхний слив → нейтрализация → флокуляция → фильтрация (осадок в отвал) → фильтрат на БОС.

Время аэрации СВ для аэротенков-смесителей до 50, для вытеснителей – до 5 часов.

Более сложные технологии предполагают использование методов флотации, электрофлотации и электрокоагуляции, что позволяет организовать водооборот до кратности, равной 10. Последняя ограничена накоплением в СВ неорганических ионов, главным образом, натрия и хлора. При этом отмечено, что накапливающиеся Ca^{2+} и SO_4^{2-} не только не вредят, но и полезны для протекания основного технологического процесса. Кстати, и удалить их намного проще, чем Na^+ и Cl^- . Последние можно эффективно удалить только с помощью мембранных технологий.

3.1.1.5. Обезвреживание атмосферных выбросов производства пластмасс

Наиболее уязвимой перед воздействием атмосферных загрязнителей является тропосфера, которая простирается на 20 км над поверхностью Земли и составляет 85% всей массы атмосферы. Лишь немногие, в основном, наиболее легкие элементы и соединения попадают в более высокие слои, подвергаясь в них различным превращениям, связанным с воздействием космического излучения. В табл. 4 приводятся данные о макросоставе тропосферы, который изменяется медленно и незначительно.

Таблица 4

Макросостав тропосферы, %об.								
Компонент	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	He	Kr	Xe
Содержание	78,1	20,1	0,93	0,03	0,002	0,0005	0,0001	0,00001

В отличие от макросостава тропосферы, ее микросостав, во-первых отличается огромным разнообразием, во-вторых, изменяется с заметной скоростью и, в-третьих, не столь стабилен и зависит от региональных техногенных условий (табл 5).

Таблица 5

Среднее содержание основных микропримесей в тропосфере, мг/м³

Компонент	CH ₄	H ₂	N ₂ O	CO	O ₃	NO + NO ₂	NH ₃	Др. углеводороды
Содержание	1,5	1,0	0,25	0,2	0,05	0,003	0,02	0,01

Причинами загрязнения атмосферы выбросами газовойывделяющих производств являются:

- неполный выход основного продукта;
- образование побочных газообразных веществ;
- выброс части сырья, содержащего газообразные компоненты;
- потери вспомогательных газообразных и легколетучих веществ (чаще всего растворителей);
- выделение продуктов горения, окисления, гниения, разложения;
- малое и большое дыхание неполногерметичной аппаратуры (малое – потери за счет разности давлений внутри и снаружи реактора, большое – выбросы во время опорожнения и заполнения реактора жидкими летучими компонентами);
- потери при протекании периодических процессов или отдельных стадий;
- потери за счет переналадки, переоснащения, профилактики и ремонта аппаратуры;

По степени токсичности, выражаемой уровнем ПДК в рабочей зоне (ПДК_{р.з.}) газовые выбросы делятся на 4 категории:

- чрезвычайно токсичные – ПДК_{р.з.} < 1 мг/м³;
- высоко токсичные - 1 < ПДК_{р.з.} < 10;
- умеренно токсичные - 10 < ПДК_{р.з.} < 100;
- малотоксичные - ПДК_{р.з.} > 100;

В промышленности пластмасс наиболее токсичными являются выбросы фтористых соединений, стирола, нитрила акриловой кислоты, бензола, этилбензола, винилхлорида, фенола, формальдегида, метанола, винилацетата и др.

3.1.1.5.1. Методы утилизации газовых выбросов

Исходным набором данных, определяющим применимость того или иного метода улавливания, являются физические и химические свойства газа, его токсичность, роль в данном технологическом процессе, а также дефицитность, стоимость и некоторые другие показатели.

1. Рассеяние. Это метод пассивного обезвреживания, преследующий цель снижения средней концентрации газа до безопасного уровня, определяемого величиной его ПДК. Основной прибор, обеспечивающий рассеяние – труба с естественным или принудительным газопотоком.

Высота трубы, позволяющая осуществить рассеяние, определяется расчетом на основе соответствующих исходных данных и условий (постоянство агрегатного состояния, химическая инертность, постоянная входная концентрация, постоянная фоновая концентрация, двумерность зоны рассеяния и др.). К сожалению, рассеяние часто применяют, не считаясь с необходимостью выполнения всех этих условий, и это дискредитирует простой, надежный и дешевый метод..

2. Обеспыливание. Сухое производится в пылевых камерах, акустических пылеуловителях (частота 3 – 5 кГц), мокрое – в полых и насадочных скрубберах и в циклонах с пристеночной водяной пленкой. Применимость этого метода определяется в основном теми же условиями, что и в случае использования метода рассеяния. Однако, поскольку метод предполагает наличие достаточно сложной и дорогой аппаратуры, то обеспыливание стремятся совместить с операциями очистки и обезвреживания газа.

3. Абсорбция. Ее применяют на заключительных стадиях очистки, используя абсорбенты, заряженные подходящими активными группировками.

4. Адсорбция. Применяется для финишной очистки обеспыленных и очищенных от наиболее активных компонентов газовых выбросов. Речь идет об удалении таких относительно менее реакционноспособных молекулах, как низшие оксиды азота, СО, метановые углеводороды и т.п. Для этого применяют большой набор регенерируемых и нерегенерируемых адсорбентов, таких, как уголь, силикагели, алюмогели, цеолиты, кокс, глины, торф, бокситы, пеностекло, пеношлакоситаллы, смолы, а также синтетические неорганические сорбенты на основе оксидов кремния, алюминия и циркония.

В наиболее развитом варианте технологическая схема процесса адсорбционной очистки газа включает узел адсорции и десорбции (могут

осуществляться как в одном и том же, так и в разных аппаратах) и узел переработки десорбата, включающий аппаратуру для отстаивания, вакуумной отгонки, дистилляции, ректификации и экстракции.

Если адсорбент и адсорбат недефицитны, то их подвергают огневому рафинированию, которое, однако, имеет известные ограничения. Если же они являются ценными компонентами, то десорбцию совмещают с регенерацией адсорбента и ведут либо с помощью водяного пара, парообразного или жидкого органического растворителя, либо даже в токе инертного газа.

3.1.1.6. Некоторые особенности абсорбционной очистки газов

Улавливание растворимых газов и паров жидкостями подчиняется известному закону Генри:

$$c_{\Gamma} = k \cdot P_{\Gamma},$$

где c_{Γ} - концентрация газа в смеси, кг/м³; k - постоянная, зависящая от температуры, а также от свойств газа и жидкости ; P_{Γ} - парциальное давление газа, МПа.

От растворимости данного газа зависит расход поглотительной жидкости.

В основе расчета технологического процесса абсорбции лежит уравнение материального баланса газа:

$$Q (Y_{\text{н}}^* - Y_{\text{в}}^*) = L (X_{\text{н}}^* - X_{\text{в}}^*),$$

где Q - расход поглощаемого газа, кг/с;
 $Y_{\text{н}}^*$ и $Y_{\text{в}}^*$ - концентрации поглощаемого газа в газовом потоке в нижней и верхней точках аппарата, кг/м³;

$X_{\text{н}}^*$ и $X_{\text{в}}^*$ - концентрации поглощаемого газа в поглощающей жидкости в нижней и верхней точках аппарата, кг/м³.

В качестве абсорбента может быть использована любая жидкость, в которой данный газ достаточно хорошо растворим. Но для эффективного использования в конкретном технологическом процессе поглотитель должен обладать следующим набором качеств:

- высокая поглотительная способность;
- селективность действия по отношению к данному газу (абсорбтиву);
- устойчивость к термическому разложению;
- химическая устойчивость;
- низкая летучесть при данных технологических условиях;

- низкая вязкость;
- низкая коррозионная активность;
- хорошая способность к регенерации;
- низкая стоимость по сравнению с извлекаемым компонентом;
- низкая токсичность, а по возможности – безвредность.

Этим условиям в оптимальной степени соответствуют вода и водные растворы кислот, солей, щелочей, окислителей, восстановителей, комплексообразователей, а также некоторых органических водорастворимых жидкостей, таких, как спирты, ацетон, диметилсульфоксид и др.

Основной недостаток абсорбционных методов – образование шламов, забивающих аппаратуру и обвязку. Чтобы этого избежать, абсорбции должны предшествовать более дешевые методы очистки газа.

3.1.1.7. Твердые отходы производства пластмасс

Производство пластика в мире удваивается каждые 5 лет, в то время, как период удвоения производства других материалов составляет 10, 15 и даже 20 лет. Отсюда катастрофический рост объема твердых отходов в развитых странах, который, несмотря на все усилия, не снижается за пределы 1% от объема производства и составляет в США - 6, в Японии - 4, в Германии - 1,5, в Англии - 1 и в остальных странах 0,5 млн. тн.

В целом отходы пластмасс четко подразделяются на 4 вида:

- 1) отходы производства;
- 2) отходы переработки;
- 3) отходы промышленного потребления;
- 4) отходы бытового потребления.

Доля каждого вида в общем объеме возрастает от 1 к 4, например, в Японии первая позиция составляет 5, вторая - 10, третья - 20, четвертая - 65%. Парадоксально, но объемы утилизации в большинстве стран-производителей пластика возрастают, наоборот, от 4 к 1, что еще больше усиливает крутизну кривой роста в прямом направлении. Основная проблема здесь состоит в том, что чем глубже степень переработки, тем сложнее процессы утилизации. Здесь правомерно говорить о качестве отходов с точки зрения их способности к утилизации и признать, что отходы пластмасс с этой точки зрения самые сложные. Поэтому в настоящее время развиваются два технологических направления, призванных разрешить проблему отходов пластмасс:

- совершенствование технологии производства и переработки пластмасс, обеспечивающее минимизацию отходов;
- совершенствование технологии переработки отходов полимерных материалов.

Эти направления развиваются в основном в применении пластмасс производственного назначения, которые в меньшей степени подвергаются рассеянию. Степень рассеяния отходов пластмасс бытового потребления обратно пропорционально числу людей в данной местности, сконцентрировать их намного труднее. К тому же и качественные показатели их сильно различаются из-за стремления фирм повысить их декоративность, привлекательность, что связано с введением добавок, затрудняющих утилизацию.

Поэтому в отношении пластмасс бытового назначения развиваются методы производства фото-, хемо-, био- и радиоразрушаемых пластмасс, срок службы которых ограничивается сроком их использования.

3.1.1.7.1. Измельчение отходов пластмасс

В технологии утилизации отходов пластмасс есть один сложный аспект, связанный с операцией, которая предшествует любому последующему процессу их переработки. Речь идет об их измельчении, и сложность здесь в том, пластмассы в большинстве своем – вязкие, вязко-упругие, пластичные, мягкие, часто пеноподобные, волокнистые или пленочные материалы.

Для их измельчения чаще всего используют ножевые дробилки, снабженные устройствами для охлаждения материала и деталей аппарата и позволяющие получить минимальный размер до 2 мм.

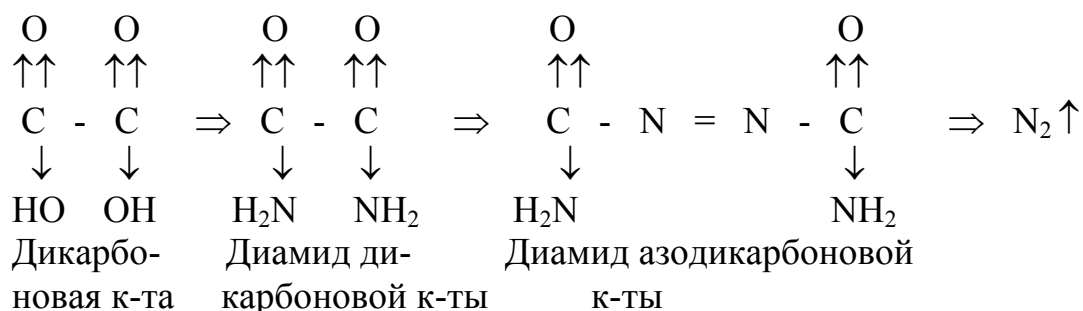
По измельчаемости полимеры располагаются в следующий ряд:

Полистирол(ПС)>Полиэтилен низкого давления(ПЭн.д.)>Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)> Полипропилен (ПП)> Полиамид (ПА)>Полиэтилен высокого давления (ПЭв.д.)>Полиуретан (ПУ)>Политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Особое место среди способов измельчения пластмасс занимают криогенные технологии, применяемые для дробления и измельчения трудноизмельчаемых пластиков – ПУ и ПТФЭ в среде жидкого азота ($T_{кип}=77\text{ K}$).

В отдельных случаях измельчение удастся исключить. Например, индивидуальные (однородные) отходы термопластичных полимеров перерабатывают на типовом оборудовании в изделия менее ответственного назначения. Коллективные отходы подвергают гидроэкструзии (выдавливанию через узкие отверстия), при которой наблюдается саморегулирование вязкостных характеристик отдельных типов полимеров. Используется также двухканальная гидроэкструзия, при которой внутренние слои полимера представляют собой отходы, а тонкий наружный слой формируется из первичного высококачественного пластика.

Значительную часть отходов пластмасс перерабатывают в пеноизделия, используя для вспенивания смеси карбонатов с лимонной кислотой. Часто совмещают литье и вспенивание расплавов с диамидом азодикарбоновой кислоты, который получают по следующей схеме:



В целом необходимо учитывать, что механические характеристики вторичных изделий, как правило, хуже, чем первичных, но все же экономичность вторичной переработки остается достаточно высокой из-за улучшения экологических показателей среды, дешевизны сырья, простоты технологии и экономии энергии. Кроме того благодаря дешевизне вторичных материалов из них можно изготавливать малые архитектурные и строительные формы, герметичные емкости и контейнеры для захоронения ядовитых веществ.

Наименее квалифицированное применение твердые отходы пластмасс находят в строительстве в качестве заменителей битумов, но их можно также использовать для производства плит, погонажа и других полимердревесных изделий.

Совершенно иное направление утилизации твердых отходов пластмасс складывается на основе процессов термодеструкции полимеров, позволяющих получить низкомолекулярные полимеры, а также газообразные и жидкие продукты глубокого пиролиза.

3.2. Отходы резинотехнических изделий

В зависимости от количества введенной при вулканизации серы резины можно разделить на *мягкие* (2 – 8% S), *полумягкие* (8 – 12%), *полутвердые* (12 – 20%) и *твердые* (25 – 30%).

Отходы резинотехнических изделий (РТИ) , как и пластмасс, образуются в 4 основных сферах: первичное производство полимеров; производство РТИ; промышленное потребление; бытовое использование.

Основная масса РТИ потребляется в сфере промышленного производства. Важнейшие виды РТИ – это *автомобильные покрышки и другие формовые изделия, конвейерные ленты, приводные ремни, шестерни, различные детали трения, половые и кровельные покрытия, сырая резина, прорезиненные ткани, техническая пластина, футеровочные и гидроизоляционные материалы* .

Отходы РТИ делятся на невулканизированные и вулканизированные. Первые могут быть возвращены в первичное производство, вторые подвергают механической или химической переработке. Вторичная механическая переработка позволяет получить ряд

ценных изделий и материалов: плиты, шифер, антивибрационные, гидро- и электроизоляционные прокладки, блоки для окантовки дамб, причалов, волнорезов, противооползневых ограждений. Кроме того, во всех случаях из отходов вулканизированных резин могут быть получены наполнители для изготовления многих видов первичных изделий.

3.2.1. Отходы шинной промышленности

Шины – один из самых многообразных и многочисленных видов РТИ. Масса 1 покрышки колеблется от 1 до 1000 кг. Эффективная переработка покрышек – дело будущего. А пока что *это один из самых крупномасштабных видов твердых отходов мирового производства искусственных материалов.*

Механическая переработка шин мало чем отличается от переработки других вулканизированных материалов и связана с решением ряда проблем сбора, сортировки, измельчения, хранения, транспортировки – проблем, которые в ряде случаев делают механическую переработку нерентабельной. Некоторые страны в этом вопросе пошли по пути так называемого отложенного спроса, предоставив потомкам решать эту сложную технологическую задачу. В результате возникли хранилища и склады, в которых скопились миллионы покрышек.

Химическая переработка шин включает следующие методы:

1) водная термохимическая автоклавная девулканизация, которая включает измельчение, обработку водой при температуре 180° и давлении 0,5 Мпа в течение 6 – 8 часов и последующее использование образовавшегося девулканизата для получения вторичных РТИ;

2) щелочная эмульгационная девулканизация с получением водных дисперсий, пригодных для изготовления пленок, пропиток, покрытий, кровельных и футеровочных материалов и др.

3) высоко- и низкотемпературный пиролиз.

Способы 1 и 2 – это скорее рекуперация, нежели утилизация, поскольку они предусматривают получение девулканизатов – латексов и сырых резин, которые возвращаются в первичное производство. Третий способ представляет классический пример утилизации, т.е. совокупности технологий, позволяющих получить на базе отходов новые продукты, в данном случае целую гамму новых ценных веществ.

3.2.1.1. Технология высокотемпературного пиролиза покрышек

Пиролиз, или сухая перегонка органических веществ, возник как один из методов переработки природных жидких и твердых топлив. Он осуществляется путем нагревания продуктов в закрытых аппаратах без доступа или с ограниченным поступлением воздуха. При этом могут протекать : а) физические и б) физико-химические процессы разделения компонентов по температурам плавления и кипения и в) химические

процессы деструкции сложных веществ с образованием более простых, низкомолекулярных жидких и газообразных продуктов.

Реакционный аппарат представляет вертикальную печь с верхней загрузкой, отапливаемую горючими газами самого процесса пиролиза и продуваемую горячим воздухом. Покрышки через шлюзовой затвор загружаются в верхнюю часть аппарата, подвергаются первоначальному нагреву, подсушиваются отходящими газами и продвигаются в зону нагрева и далее в реакционную зону, в которой и происходит основной процесс пиролиза. Летучие продукты пиролиза и пиролизные газы, содержащие 50% H_2 , 25% CH_4 и 25% высококипящих веществ, поступают в аппарат для отделения сажи и далее в ректификационную колонну, в которой происходит окончательное разделение продуктов на горючие газы, а также на легкую, среднюю и тяжелую фракции, представляющие собой смеси жидких и твердых при обычной температуре продуктов. При этом на 100 тонн покрышек получают 40 тонн дефицитной зажи, возвращаемой на шинные заводы и на производство пластмасс, 25 тонн масел высокого качества, 25 тонн горючих газов и 10 тонн стали. Производительность аппарата может достигать 10 тыс. тонн покрышек в год.

Для пиролиза смесей более мелких фракций РТИ, а также органических составляющих мусора применяют барабанные вращающиеся печи типа цементных, недостатком которых являются значительные выбросы газообразных веществ в атмосферу из-за невозможности надежной герметизации загрузочных и разгрузочных узлов.

3.3. Утилизация нефтеотходов

В 2000 году добыча нефти составила около 5 млрд. тонн. Ее уровень определяется не техническими возможностями, а экономическими интересами основных стран-производителей. По пути к местам переработки часть ее неизбежно теряется, попадая в разряд *транспортных* потерь (испарение, утечки, проливы, неполносливы, обводнение, аварийные сбросы и т.п.). Эти отходы трудно даже учесть, не говоря об утилизации.

Прочие нефтеотходы (НО) подразделяются на 2 группы – отходы переработки и отходы потребления. Первые – топлива, масла, смазки, растворители – обычно относят к *механическим* отходам, подвергают механической рекуперации и присоединяют к соответствующим видам продукции непосредственно в ходе технологических процессов. Вторые – отходы и выбросы соответствующих отработанных нефтепродуктов – теряются или утилизируются в ходе эксплуатации соответствующих машин и агрегатов. Их можно назвать *эксплуатационными* отходами. Отношение масс транспортных, механических и эксплуатационных отходов в США равно 1 : 1 : 15. Можно полагать, что и среднемировой баланс нефтеотходов мало отличается от этого соотношения.

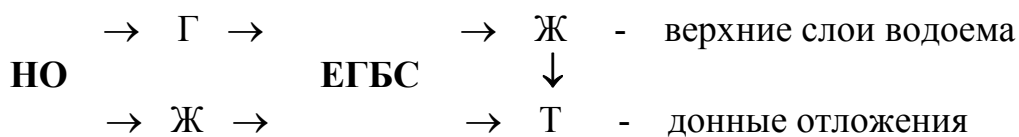
Соответственно распределяются и резервы повышения коэффициента использования НО: он определяется, в основном, уровнем утилизации эксплуатационных отходов. При этом необходимо разделить все виды эксплуатационных потерь на *неизбежные* при данном уровне развития технологии и на те, которых можно избежать за счет ее усовершенствования. Например, угар топлива и масел в двигателях внутреннего сгорания неизбежны, хотя и могут быть минимизированы, но мойка и обезжирка замасленных деталей растворителями должны быть категорически запрещены. Только за счет замены этих жидкостей эффективными и пожаробезопасными моющими средствами можно сохранить для более квалифицированного использования около 1 млн. тн. нефтепродуктов, что составляет, однако, не более 10% от возможной экономии этих материалов только по России.

Нефтеотходы загрязняют все три агрегатных составляющих биосферы, но все же большая часть их попадает в водную среду, уровень загрязнения которой непрерывно растет и для промышленных зон может колебаться от 0,1 до 100 мг/л. Это не удивительно, если учесть, что до 25% чистой водопроводной воды в России пиратски используется на технические нужды, а на большинстве предприятий сети технического водопровода вообще отсутствуют.

Расчетные исходные нормы загрязнения нефтеотходами воды, поступающей на очистные сооружения, составляет для производственных СВ 800, а для ливневых – 200 мг/л (СНиП - II – 93 – 74).

Следует, однако, отметить, что небольшие количества НО довольно легко поглощаются *естественной гидробиологической средой* (ЕГБС), не загрязненной другими отходами, подавляющими развитие бактерий.

ЕГБС очень своеобразно усваивает нефтеотходы:



На схеме показано, что все виды газообразных и жидких НО в конечном итоге образуют *донные отложения* водоемов, биопревращения которых протекают намного медленнее из-за уменьшения концентрации кислорода. В результате накопления донных отложений фон загрязнения воды может достигать 2 мг/л. Особенно страдают северные водоемы, в которых дополнительными аккумуляторами нефтезагрязнений являются снег и лед (содержание НО в них составляет 0,3 – 0,6 кг/м³), при таянии которых наблюдаются пики содержания НО в воде.

3.3.1. Классификация отходов нефтепереработки

Основную часть НО составляют токсичные промышленные отходы органического типа с минеральными и дисперсными металлическими примесями. Номенклатура НО включает 5 типов:

- автомобильные и энергетические топлива;
- смазочные и охлаждающие масла;
- топливные и смазочные присадки;
- растворители и разжижители;
- смазочно-охлаждающие жидкости.

В среднем отходы всех этих пяти типов НО составляют около 10% от объема продукции нефтепереработки. Утилизация их, как правило, не вызывает затруднений, Некоторые виды НО принимаются на переработку заводами-изготовителями. Однако, существует проблема, ограничивающая масштабы развития квалифицированных технологий утилизации, - смешивание различных видов НО. Поэтому необходимо различать виды и группы НО, их фазовые состояния и способы переработки (табл. 5, принятые сокращения: НССВ – нефтесодержащие сточные воды; Т – твердое; Ж – жидкое, ПЖ – полужидкое, П – пастообразное, ВЛ – влажность, М – маслообразное, С – суспензия, Э – эмульсия, ОС – осадки, ШЛ – шламы, СЛ – сливы, ЛОС – локальные очистные сооружения, КОС – кустовые очистные сооружения, КОК – крупные очистные комплексы, НПЗ – нефтеперерабатывающие заводы, СОЖ – смазочно-охлаждающие жидкости, Р – растворители, ПРЖ – промывочные жидкости, ФК – флотоконцентраты, КГ – кислые гудроны, ПАВ – поверхностно-активные вещества).

3.3.2.1. Пассивное и активное обезвоживание нефтеотходов

Пассивное обезвоживание осуществляют в прудах-испарителях, в полях-шламонакопителях и в резервуарах-уплотнителях , активное – в сгустителях, фильтрах, циклонах и центрифугах. Пассивные, без механического воздействия, методы обезвоживания требуют для своей реализации значительные площади и затраты на поддержание режима подачи разделяемых материалов. Обезвоженные этими методами шламы направляют на окончательную обработку с целью выделения и очистки нефтяных фракций.

Более эффективными разделителями фаз являются отстойники. Но скорости отстаивания отдельных категорий НССВ резко различаются, и в целом остаются весьма невысокими. При этом конечные продукты отстаивания (ШЛ) содержат значительны количества воды. Остаточная влага составляет, 60 - 80% (сказывается отрицательное влияние нефтеглинистых фракций). Поэтому для их разделения необходимо применять интенсивные методы обезвоживания, прежде всего фильтрацию

с предшествующей коагуляцией. Нефтепесковые смеси отстаиваются хорошо, и осадки содержат не более 30% остаточной влаги.

Таблица 5

Происхождение и способы переработки нефтеотходов

Вид	Происхождение	Исходное состояние	Способ переработки
Отходы без-реагентной ботки НССВ	ОС ЛОС, КОС и КОК СЛ ЛОС, КОС и КОК ШЛ НПЗ СЛ НПЗ Нефтеосадки ЛОС	ПЖ, ВЛ 90% Ж ПЖ, ВЛ 75% Ж ПЖ, ВЛ 85%	Мех. разделение фаз Фильтрация Отстаивание Фильтрация Фильтрация
Отходы реагентной обработки НССВ	Обводненные НО из ЛОС, КОС, и КОК	Ж	Реагентная нейтрализация, коагуляция, отстаивание
Отходы ЛВЖ, их смесей с маслами и продуктами на их основе	Р, ПРЖ (бензин, керосин, толуол, соляровое масло) Отходы лаков, красок, эмалей, дисперсий, эмульсий	Ж, ВЛ от 0 до 50% ПЖ или П, ВЛ до 10%	Адсорбция на твердых адсорбентах Жидкостная экстракция, абсорбция
Отходы трудноразделяемых Э, С и П	СОЖ, технологии обработки жидких систем с помощью ПАВ Флотоконцентраты и отходы их переработки	Ж, ВЛ от 10 до 50% С, Э, ВЛ до 50%	Коагуляция, флокуляция, фильтрация Коагуляция, фильтрация
Смеси различных НО	Не принимаемые в переработку смеси органических и неорганических веществ Вязкие жировые отходы	ПЖ, ВЛ 75% ПЖ, П, ВЛ до 10%	Сжигание Добавление в асфальтобетонные смеси
Прочие НО: КГ, битумы, парафины	Пиролиз Ж и Т НО, кислотная мойка масел	Т, вл до 5%	Добавление в дорожно-строительные смеси в качестве связующих

Примерная схема обработки нефтесодержащего шлама

Шлам → усреднение → добавление золы-уноса (100 кг/м^3) → добавление угольного порошка (10 кг/м^3) → добавление реагентов, ускоряющих фильтрацию ($0,5 \text{ кг/м}^3$) → фильтрация (фильтрат - на стадию тонкой очистки, осадок - на сжигание в смеси с твердым топливом)

Тонкая очистка фильтратов, производимая в центрифугах и гидроциклонах, позволяет получить осадки с остаточной влажностью 20% и разделять органические жидкости и воду с эффективностью 99% (практическое обезвоживание). Однако при длительной работе этих аппаратов в жидкой фазе накапливаются ультратонкие фракции твердых веществ, постепенно замедляющие процесс разделения. Чтобы исключить вредное влияние циркулирующих взвесей, приходится добавлять в пульпу ПАВ.

3.3.2.2. Сжигание жидких концентрированных нефтеотходов

При соблюдении ряда необходимых условий сжигание НО может быть достаточно эффективным процессом, обеспечивающим, в основном, автотермический перевод сложной гаммы горючих небезвредных веществ в относительно безопасные для среды газообразные продукты. В случае присутствия в НО или иных подобных отходах особо токсичных соединений сжигание приходится вести в специальных аппаратах, обеспечивающих максимальное обезвреживание исходных материалов. Однако сжигание НО как метод их обезвреживания имеет ряд существенных недостатков.

Первый недостаток, из-за которого отношение экологов к этому процессу является в основном негативным, заключается в том, что в отходящих печных газах обнаружены термоустойчивые и весьма токсичные соединения из группы *полиароматических углеводородов (ПАУВ)* и супертоксичные вещества из группы *диоксинов (Д)*. Следует сразу же отметить, что в группе ПАУВ, насчитывающей десятки веществ, лишь единицы являются токсичными, а из группы Д, включающей сотни, лишь два-три десятка принадлежат к супертоксинам. ПДК для последних не имеют практического смысла, будь они даже на десятки порядков ниже, чем для самых опасных токсинов. Д-токсины токсичны при любых, даже самых малых концентрациях. Пока что для них во всем мире принят единственный критерий — онкотоксичность, выражаемый величиной *допустимой суточной дозы — ДСД*. Относительно неопасная величина ДСД принята равной 10^{-11} г Д на кг веса в день. Это соответствует поступлению в организм $2 \cdot 10^{-2}$ мг Д за 70 лет жизни. Не случайно, видимо, Д-токсикацию определяют как «химический СПИД». Супертоксичные Д, действуя на

генетическом уровне, ускоряют синтез одного из обычных ферментов цепи окисления в организмах – монооксигеназы, образуя с ним комплекс, который запускает свободнорадикальный механизм окисления, приводящий к катастрофическим последствиям.

Однако, помимо прямого существуют и десятки косвенных опасных воздействий на организмы, характерные для Д. Это прежде всего явления *синергизма* - многократного усиления вредного влияния ряда других отрицательных факторов среды, действующих в сочетании с Д (Д + радиация; Д + нитраты; Д + тяжелые металлы; Д + другие хлоропроизводные углеводородов и др.). Самое печальное заключается в том, что пока не освоены ни химические, ни биологические методы борьбы с диоксинами. Надежду внушает лишь относительная неустойчивость Д к УФ-составляющей солнечного спектра.

Тем не менее продолжают попытки решить проблему Д, содержащихся в отходящих газах мусоросжигательных заводов. Одна из таких попыток предпринята в Институте технической химии Исследовательского центра в Карлсруэ (Германия), где синтезированы смолы, поглощающие Д при низких (порядка 60⁰) и отдающие при более высоких (около 130⁰) температурах. Согласно сообщению, эффективность разработанного метода составляет 99%.

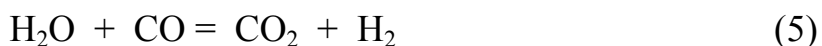
Вторым недостатком метода огневого рафинирования НО является то, что сам процесс сжигания является непродуктивным с точки зрения утилизации ценных компонентов и тепловой энергии. Мало того, из-за низкой теплотворной способности НО сжигание приходится при добавлении мазута или природного газа. Тем не менее, при отсутствии больших количеств хлоридов сжигание НО в малых масштабах может быть выгодным способом их обезвреживания.

Третий недостаток огневого обезвреживания НО – рассеяние в атмосфере значительных количеств тяжелых металлов, и прежде всего свинца, кадмия, ртути, ванадия и других, входящих в состав сжигаемых продуктов.

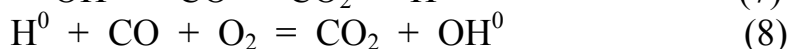
3.3.2.2.1. Химизм процесса горения

Согласно современной теории горение – это самоподдерживающийся процесс, представляющий совокупность цепных реакций, в которых участвуют молекулы углеводородов, кислорода, углекислого газа, воды и продукты их распада. Последние представлены свободными радикалами и другими активными частицами, обеспечивающими автотермическое протекание процесса.

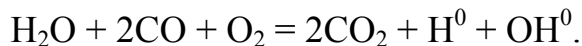
Особую роль в процессе горения играет вода, которая участвует в основной реакции *дегидратации* топлива, активизирующей процесс:



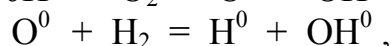
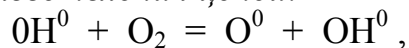
Она же открывает и первую фазу цикла *развития цепей*:



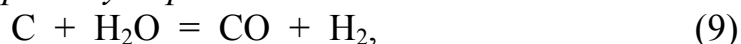
Сумма (5) – (7) дает:



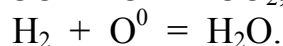
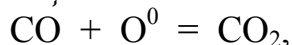
Далее следуют цикл *разветвления цепей*:



и фаза *неполного сгорания углерода*:



сопровождаемая продуцированием малоактивных молекул, участвующих в реакциях *обрыва цепей*



Последние соответствуют началу цикла *затухания* процесса горения.

Уравнения (5), (6) и (9) свидетельствуют о решающей роли воды, которая на первой стадии *зарождает* а на заключительном этапе *прекращает* процесс горения. Вот почему в меру обводненные НО горят более интенсивно, чем необводненные.

Для сжигания жидких НО применяют шахтные печи с насадкой, многоподовые с перегреванием, барабанные вращающиеся, а также печи с кипящим слоем. Последний создают, смешивая НО с инертным дисперсным материалом, чаще всего с песком. Нагрев слоя осуществляют с помощью газовых или нефтяных форсуночных горелок, *завешивание* – нагнетанием горячего (не холодного!) воздуха. Сжигание НО в кипящем или во взвешенном слое – процесс активный, но очень капризный. Следует опасаться *ококсования* песковых агломератов, *схлопывания* кипящего слоя, *выдува* пылевидных частиц.

Многоподовые печи с механическим перегреванием наиболее просты и удобны. Они позволяют вести процесс в режиме низкотемпературного пиролиза. Дериватография нагреваемых НО показала, что свободная вода удаляется при 110°, связанная – при 180°, деструкция органики начинается в интервале 150 – 180° и в основном завершается при 420°. При этой температуре не достигается полное обезвреживание НО, но зато исключается образование супертоксичных диоксинов. Однако многоподовые печи громоздки и рассчитаны на непрерывную подачу больших количеств НО и топлива.

В отдельных случаях для обезвреживания НО применяют отслужившие свой ресурс реактивные двигатели.

3.3.2.3. Физико-химические методы утилизации нефтевыбросов

Нефтесодержащие продукты отстойников и отплавников (нефтеловушек) после добавления ПАВ обрабатывают негашеной известью, в результате компоненты НО соединяются с гидроксидом кальция и образуют сухой, сильно гидрофобный порошок, пригодный для изготовления строительных материалов. Обычно используют следующее соотношение компонентов:

190 кг усл. сухих НО + 80 л H_2O + 190 кг порошка CaO + 1% ПАВ к массе предыдущих + 0,1% диизооктилсульфосукцината натрия к общей массе → выдержка 30 мин. → сушка при 100^0 → продукт (сухой сыпучий порошок).

Для всех видов НО (аварийные проливы, нефтешламы, битумы, кислые гудроны, эмульсии) обработка при соотношении органика : известь : вода : ПАВ = 2 : 2 : 1 : 0,05 дает строительный материал с хорошими теплоизоляционными и гидрофобными свойствами. Особенно выгодно обрабатывать таким способом загрязненные земельные площади, которые при этом не только рекультивируются, но и раскисляются, и обогащаются органикой. При содержании в почве до 10% НО практически найденное соотношение почва : известь : вода : ПАВ равно 10 : 1 : 0,5 : 0,01.

Разливы нефти на воде ликвидируют с помощью эмульгаторов или магнитных жидкостей. Последние получают в виде коллоидных растворов ультрадисперсных ферромагнетиков в смесях жидких углеводородов (керосин) или фторированных минеральных масел, кремнийорганических соединений и ПАВ. Смеси, распыляемые над загрязненными акваториями, аккумулируют нефтяные пленки, после чего образовавшиеся агрегаты собирают специальными магнитными сетями.

3.3.2.4. Биохимическая обработка почв, загрязненных НО

Эти мероприятия осуществляются без применения специальных аппаратов и оборудования непосредственно в полевых условиях. Биопревращения в системах НО – микроштамм – O_2 – подкормка протекают значительно медленнее, чем химические (от 1 до 2 лет) и требуют постоянного контроля температуры, рН среды, концентрации кислорода, влажности и присутствия биологических ядов. Известно около 140 достаточно эффективных штаммов, и для каждого из них соотношение почва – субстрат строго индивидуально. Высота буртов не должна превышать 1 м, длина и ширина определяются способами и условиями укладки. Сверху бурты прикрывают соломой. Развивающаяся в буртах температура обеспечивает круглогодичное функционирование бактерий.

Загрязненными считаются почвы с содержанием НО более 1 г/кг почвы. Готовые биопрепараты представляют собой порошки с влажностью не более 10%, содержащие не менее 10^{11} микроорганизмов в 1 г сухого

материала, а также азотно-фосфорную подкормку. В аварийных случаях суспензии биопрепаратов распыляют ранней весной непосредственно над загрязненными почвами. К осени на них, как правило, восстанавливается растительный покров.

3.3.2.5. Утилизация нефтеотходов в производстве строительных материалов

Пески отстойников и отплавников могут быть использованы для производства кирпича, поскольку после прокалики их состав (%) приближается к составу кирпичной массы (табл. 6)

Таблица 6

Состав прокаленных песков после механического разделения нефтеотходов

Потери при температурах прокаливания, %				Содержание важнейших оксидов (SiO ₂ -остальное), %					
200 ⁰	450 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
10,0	6,0	8,0	13,0	2,0	6,5	3,5	40,0	3,0	2,0

Верхние продукты из нефтеловушек:

- используют в качестве смазки неответственных механизмов и изделий (цепи, тихоходные шестерни, поддоны, формы для изготовления бетонных изделий и т.п.);
- добавляют в смеси для получения керамзита (вспучиватели);
- подмешивают в асфальтосмеси;
- используют для смачивания сыпучих при транспортировке на открытых платформах (для уменьшения сдува и выветривания);
- применяют в качестве антифrostов при перевозке кусковых материалов;
- используют для покрытия дна каналов, арыков и других открытых водоводов с целью уменьшения водопроницаемости;
- применяют для отверждения пылевидных материалов и отходов.

3.3.2.6. Утилизация отработанных масел

Отработанные масла могут быть легко утилизированы одним из способов, описанных в предыдущем разделе. Однако следует учитывать, что они являются самыми дорогими, элитными продуктами нефтепереработки, и лучшая судьба для них — вернуться в результате утилизации в то состояние, в котором они находились до использования

в двигателях. Это вполне возможно при соответствующей организации дела.

Всего в мире производится свыше 30 млн.тн.минеральных масел. Учитывая характер эксплуатации, при оптимальных условиях сбора и сдачи на переработку, их возврат в повторное использование мог бы составить не менее 80% . На самом деле в переработку попадает лишь каждая вторая тонна производимого масла, а треть, недостающая до оптимальных 80%, попросту теряется. В результате на долю отходов минеральных масел приходится свыше 60% всех *эксплуатационных* НО (см. разд. 3.3.1).

Отходы минеральных масел гостированы и составляют 3 основные группы:

- ММО - масла моторные отработанные;
- МИО - масла индивидуальные отработанные;
- СНО - смеси нефтяные отработанные.

ММО и МИО подлежат обязательной утилизации и повторному использованию. Их переработка производится на специализированных предприятиях или в специальных цехах НПЗ с применением всего комплекса физико-механических, физико-химических и химических методов и приемов (отстаивание, центрифугирование, фильтрация, перегонка, адсорбция, обработка ПАВ, очистка пропаном, фенолом и др.). К химическим методам относятся кислотная и щелочная мойка. При кислотной обработке масло окончательно очищается, и при этом образуются так называемые кислые гудроны, являющиеся самостоятельным видом отходов нефтепереработки (см. разд. 3.3.2.7.1)

Сильно загрязненные, ожоженные и обводненные отработанные масла подвергают длительному отстаиванию в специальных резервуарах, после чего подмешивают (в количестве не более 1%) к сырой нефти, поступающей на переработку.

Основная проблема утилизации отработанных масел – наличие присадок, применяемых для улучшения их эксплуатационных качеств. В моторных маслах присадки составляют 15, а в обычных – до 6%. Присадки очень дороги, их доля в стоимости отдельных масел может достигать 50 – 70%. Их необходимо извлекать перед утилизацией самих масел не только в связи с дороговизной, но и потому, что они придают маслам свойства, осложняющие процесс утилизации – термостойкость, химическую устойчивость, вязкость.

3.3.2.7. Отходы заключительных стадий очистки нефтепродуктов
Моторные топлива и смазочные масла, получаемые при перегонке и крекинге нефтепродуктов, содержат ряд веществ, сильно ухудшающих их эксплуатационные, экологические и гигиенические характеристики. Это олефины, сернистые, кислородные, азотистые и другие соединения

соединения. Для их удаления используют химические (реагентные) и физико-химические (сорбционные) методы.

Химическая обработка реализуется в двух вариантах: а) кислотная мойка и б) водородная очистка.

Первый метод заключается в смешивании продуктов на холоду с небольшими количествами концентрированной серной кислоты. В этих условиях серная кислота почти не затрагивает ценные компоненты топлив и смазок – парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, но зато активно реагирует с олефинами, образуя эфиры, с диолефинами, вызывая их полимеризацию, со смолами и асфальтенами, давая с ними смолистые осадки.

Удаление сернистых, азотистых и кислородных соединений при кислотной мойке происходит не полностью, что порождает соответствующие экологические проблемы при эксплуатации автомобилей. Основной отход кислотной мойки - кислый гудрон. Он представляет смесь смолистых продуктов с серной кислотой и подлежит утилизации с целью выделения смол и кислоты. Как и всякая реагентная очистка, кислотная мойка требует больших затрат реагентов, вспомогательных материалов и связана с образованием трудноутилизируемых отходов. В частности, после отделения гудрона продукт нуждается в глубокой очистке от остатков серной кислоты, которую удаляют щелочью. В результате образуются сульфаты, которые трудно утилизировать, поскольку они загрязнены примесями смолистых веществ.

Водородная очистка – это, по существу, каталитическая гидрогенизация, которая, естественно, не затрагивает парафины и направлена на сернистые, азотистые и кислородные соединения. Кроме того, при гидроочистке происходит и гидрирование диенов, которое улучшает стабильность продуктов и уменьшает смолообразование при длительном хранении. Гидроочистка происходит при температурах 250 – 420° и давлениях от 3 до 70 ат и позволяет использовать высокосернистые нефти типа астраханской. Однако, и в этом случае остается задача утилизации газообразных продуктов – сероводорода и аммиака

Физико-химические методы включают адсорбцию и абсорбцию, т.е. поверхностное и объемное поглощение вредных примесей, содержащихся в конечных нефтепродуктах.. В первом случае используют так называемые отбеливающие глины, которые адсорбируют все виды вышеперечисленных примесей и вдобавок способствуют полимеризации углеводородов. По убывающей склонности к полимеризации и, соответственно, к адсорбции в этих условиях углеводороды располагаются в ряд:

диолефины → олефины → ароматические → нафтеновые → парафиновые.

В этом ряду только относительно вредные нафтенy занимают неудачное с точки зрения полноты очистки положение.

Абсорбция более селективна, но связана с применением дорогостоящих и небезвредных растворителей – нитробензола, фурфурола, жидкого сернистого ангидрида, дихлорэтилового эфира. Она более применима для очистки элитных сортов моторных масел.

Следует отметить, что после финишной очистки нефтепродукты остаются неустойчивыми к действию окислителей и нуждаются в добавлении ингибиторов.

3.3.2.7.1. Утилизация кислых гудронов

Это один из многотоннажных отходов утилизации моторных и смазочных масел. Они содержат значительное количество свободной серной кислоты. Существуют несколько направлений их утилизации.

1) Термическая обработка, в результате которой происходит гомолитическая диссоциация серной кислоты. Продукт диссоциации серной кислоты SO_3 удаляется и поглощается водой в отдельных аппаратах.

2) Получение высокосернистого кокса, преработка которого позволяет полностью утилизировать серную кислоту.

3) Извлечение битумов многоцелевого назначения, используемых как в сыром виде, так и после переработки в электротехнической, кожевенной, полиграфической, бумажной, текстильной, лакокрасочной промышленности, а также в литейном производстве.

3.3.2.8. Шламы нефтеперерабатывающих заводов

Это в основном нижние продукты очистных сооружений, представляющие собой сложные смеси песков, илов и захваченных ими неотделяемых механическими методами органических остатков. Их сушат и обрабатывают негашеной известью или сжигают с избытком активных илов.

Иногда в нижних продуктах отстойников образуются осевшие обводненные эмульсии. Их откачивают, либо сливают, смешивают со шламами и обрабатывают совместно.

Твердые отходы - многочисленная и разнообразная группа отходов, включающая остатки смол, отработанных ионитов, тяжелых металлов, солей, оксидов, кубовых остатков. По мере накопления эти отходы подвергают сжиганию или озолению в специальных печах.

3.4. Отходы деревопереработки

Как и любые отходы твердых органических материалов, они утилизируются двумя способами: а) физико-механическим и б) физико-химическим.

Древесные отходы образуются на всех стадиях лесопользования – от рубки до механической или химической стадий переработки. Их классифицируют по основным специфическим «древесным» признакам. Одна из схем классификации приведена ниже (рис. 2)

<i>Сортамент</i>			<i>Породы</i>			<i>Структура</i>			<i>Влажность</i>		
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Рис.2. Твердые отходы деревопереработки. Цифрами обозначены: 1 – пиловочник; 2 – фанера; 3 – древоплита; 4 – сосна; 5 – ель; 6 – береза; 7 – кусок; 8 – щепа; 9 – опил; 10 – сухие (15%); 11 – полусухие (20%); 12 – влажные (30%).

Основное направление физико-механической переработки отходов древесины – получение искусственных деревосодержащих материалов и изделий. Среди них наиболее массовыми являются следующие.

1. Древесностружечные плиты (ДСП), получаемые прессованием стружки, смешанной со связующими – мочевино- или фенолоформальдегидными смолами.

2. Древесноволокнистые плиты (ДВП), в состав которых входят волокнистые фракции, полученные путем гидролитического обработки отходов, и связующие материалы, количество которых, однако, намного меньше, чем в ДСП.

3. Изделия на основе древесноволокнистых материалов, получаемые штамповкой или прессованием.

4. Дребрикетты топливного назначения (теплотворная способность свыше 15 тыс. кДж/кг).

5. Древесноцементные материалы (ДЦМ).

5.1. *Ксилолит* представляет собой смесь древесной муки, опилок, стружки, асбеста, затворяемую при определенном водоцементном отношении.

5.2. *Фибролит* готовят на основе древесной ваты с добавлением костры льна и других волокнистых растений. Связующее – магнезиальный цемент.

5.3. *Арболит* имеет аналогичный состав, но в качестве связующего служит смесь подходящего полимера и цемента.

6. Экструзионные материалы, получаемые из опилок или дробленой древесины путем высокотемпературной механической экструзии.

7. Фильтровальные материалы на основе древесных волокон.

8. Вспучиватели и вспениватели для производства керамзита и других пористых материалов и изделий, получаемых путем обжига.

3.4.1. Отходы картона и бумаги

Исходные материалы – бумага (до 250 г/м²) и картон (выше 250 г/м²), изготавливаются преимущественно из целлюлозы, главного строительного материала клеточных структур высших растений. Выделение целлюлозы основано на использовании реагентов, растворяющих нецеллюлозные компоненты растений – растворов щелочи (щелочная варка), сернистого газа (сульфитная варка), солей щелочных металлов (гидротропная варка). Целлюлоза является основным компонентом бумажной массы, в которую добавляют также тонкоизмельченные асбест, стеклянные и синтетические волокна и ряд веществ, придающих бумаге необходимые свойства – клеи, наполнители, красители, добавки, снижающие набухаемость, армирующие нити и др. Полученная масса подается на движущуюся сетку для формирования бумажного полотна и его последовательной обработки: прессования, обезвоживания, сушки, уплотнения и пропитки.

Использованные бумага и картон представляют один из наиболее ценных видов вторичного сырья и получили специальное название – *макулатура*. Из 1 тонны макулатуры получают 0,7 т бумаги или картона и экономят при этом около 4 т древесины, 500 м³ воды, 300 кВт-ч электроэнергии и 100 чел.час. трудозатрат.

Однако высокосортную бумажную продукцию из макулатуры получить нельзя. Но зато можно изготовить многочисленные виды тарного картона, упаковочных материалов, строительных плит, гидроизоляционных прокладок и наполнителей для пластмасс.

Причина невозможности возврата макулатуры на производство высокосортной бумаги состоит в том, что макулатура содержит многочисленные инородные примеси органического и неорганического происхождения, добавляемые при производстве бумаги с целью управления качеством. К ним относятся:

- полимерные упрочняющие добавки;
- типографские краски;
- отбеливатели;
- минеральные абразивные материалы.

Тем не менее, возможна так называемая глубокая переработка макулатуры, при которой удастся избавиться от подавляющей части примесей и направить очищенную массу на производство бумаги первого и высшего сортов. Например, в США при годовом производстве бумаги около 50 млн. тн. 30% бумажных фабрик работают на макулатуре, имея стабильный уровень производства продукции высшего сорта.. Правда, следует отметить, что и качество макулатуры в США намного выше, поскольку, наряду с бумагой и картоном, в ход идут многочисленные виды хлопчатобумажных и полимерных отходов. Однако, если даже ограничиться воспроизводством дефицитнейшего тарного картона (а его

рециклинг может достигать 50%), переработка макулатуры остается одним из самых экономичных видов переработки вторичного сырья.

Первое место в этой области занимает Германия , в которой сбор и переработка макулатуры являются частью государственной политики в области использования вторичных ресурсов. Кстати, Германия до сих пор остается единственной страной в мире, осуществляющей массовый *импорт* макулатуры (так же, как, впрочем, и высокосортной бумаги) – свыше 300 тыс. т/год, И это не случайно, если учесть, что она не располагает сколько-нибудь значительными запасами древесины.

В противоположность Германии, наша страна, стоящая на 2 месте в мире по запасам лесного сырья, импортирует до 70% потребляемой бумаги, «производит» свыше 1,5 млн.т макулатуры (один только Московский регион дает ежегодно до 600 тыс т) и экспортирует огромные количества круглого леса.

3.4.2. Химическая и энергохимическая переработка отходов древесины

и твердых органических материалов

Она осуществляется двумя методами : гидрохимическим (водная, щелочная и кислотная обработка при умеренных температурах и давлениях) и термохимическим (высоко- и низкотемпературный пиролиз и энергохимическая переработка).

Основным гидрохимическим методом утилизации древесины является каталитический гидролиз полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы растительных тканей) и получение водорастворимых сахаров, на базе которых производят ряд пищевых, кормовых и технических продуктов. Последние имеют особенно важное значение как сырье для тяжелого органического синтеза. В частности, из гидролизатов можно получить:

- кристаллизацией растворимых моноз – глюкозу пищевую и ксилозу техническую;
- гидрированием – ксилит и сорбит;
- дегидратацией – фурфурол;
- гидрогенолизом – глицерин, этиленгликоль;
- окислением – органические кислоты;
- брожением – спирты, ацетон, белково-витаминные дрожжи, антибиотики.

3.4.3. Утилизация лигнина

Одним из многотоннажных отходов химической деревопереработки является лигнин, получаемый при гидролизе древесины.

Технический лигнин представляет собой смесь трудногидролизуемых полисахаридов, смол, гуминовых кислот и

минеральных включений. Основной компонент этой смеси, лигнин – нерегулярно построенный природный полимер сложной структуры, в котором, помимо преобладающих ароматических, присутствуют также линейные и разветвленные макромолекулы. Несмотря на ярко выраженную вещественную индивидуальность, химическим соединением его назвать нельзя: его свойства зависят и от вида древесины, и от ее возраста, и от способа выделения.

Основная масса отходов лигнина образуется в гидролизной промышленности и на предприятиях по производству бумаги. Последние поставляют лигнин в виде смеси кальциевых солей лигносульфоновых кислот, образующихся при сульфитной варке древесины. Крупномасштабные промышленные способы утилизации громадных (сотни тысяч тонн в год) отходов лигнина до сих пор не разработаны.

Из гидролизного лигнина можно получить:

- термолизом – активированные угли, уксусную кислоту, фенол;
- водной обработкой – наполнители для пресспорошков;
- химической обработкой – щавелевую кислоту;
- прессованием – строительные и изоляционные лигноплиты.

Кроме того, лигнин может служить в качестве связующего при получении древесностружечных и древеснослоистых плит и погонажных изделий. Крупным потребителем лигнина может стать резиновая промышленность, где он используется в качестве активного усилителя синтетических каучуков (белая сажа) взамен газовой сажи, получаемой при дегидрогенизации природного газа.

Важным термохимическим методом утилизации древесных отходов является пиролиз, но этот метод сравнительно дорог в применении к отходам. Поэтому основное место в этой области занимает простой, экономичный и совершенный с технологической точки зрения метод газификации отходов древесины и других твердых органических материалов (ТОМ).

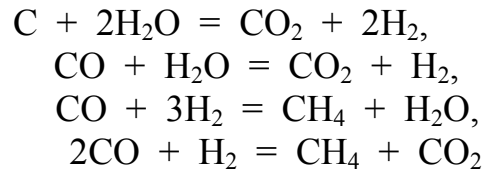
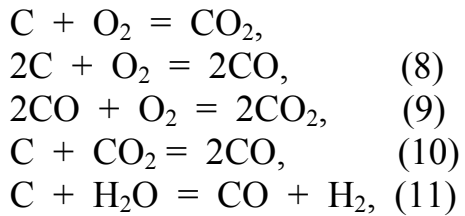
3.4.4. Газификация отходов твердых органических материалов

Газификация включает ряд термохимических процессов превращения ТОМ в горючие газы путем окисления воздухом, кислородом, водяным паром или углекислым газом. В отличие от пиролиза, газификация, как это следует из названия метода, не предусматривает образование каких-либо других компонентов, кроме газообразных (исключение – небольшое количество твердых или жидких шлаков, получаемых из неорганических составляющих ТОМ). Поскольку процесс газификации протекает в специальных колоннах, называемых *генераторами*, все газы, получаемые при газификации, называют генераторными газами.

Газогенерация включает четыре стадии: ТОМ, находящиеся непосредственно под загрузочным отверстием в верхней части аппарата при

100 - 150⁰, подвергаются *нагреву*; ниже располагается зона *сушки* (150 - 200⁰), еще ниже, при 250 - 550⁰ начинаются и при 800⁰ заканчиваются реакции *сухой перегонки*.

И, наконец, в средней и нижней зонах генератора при 1000 - 1500⁰ протекают основные реакции. *газификации*:



3.4.4.1. Способы получения генераторных газов

Воздушный газ (целевой компонент – CO) получают при чисто воздушном дутье и при протекании реакций (8, 10, 11), а также (9), которая при 1500⁰ практически смещена в сторону образования CO.

Кислородный газ образуется при чисто кислородном дутье, содержит 95 – 97% CO и используется в качестве реагента и для создания восстановительной среды.

Парокислородный газ получается при использовании парокислородного дутья и на 95 – 97% состоит из CO и H₂, соотношение которых задают, варьируя состав дутья.

Паровоздушный газ образуется при продувке генератора соответствующей смесью и является самым распространенным и дешевым видом газообразного топлива.

Водяной газ содержит до 86% смеси CO и H₂, которую используют для синтеза аммиака, метанола, этанола, детергентов, жидких топлив и парафина. Эту смесь называют синтез-газом.

Полуводяной газ, содержащий CO + (H₂ : N₂ = 3) используется непосредственно для получения аммиака.

Газификация кусковых ТОМ – достаточно производительный процесс. Мощность генератора средних размеров (высота 10 и диаметр 3м) составляет 30 тыс. нм³/час. В настоящее время применяются газогенераторы для пылевидных ТОМ, производительность которых в несколько раз выше, а также аппараты, в которых сочетаются газификация и выработка электроэнергии в количестве 1 кВт.час на 1 кг ТОМ. Весьма интересными и перспективными являются методы обработки объединенных твердых органических и неорганических отходов шлаковыми расплавами доменных и сталеплавильных печей при температурах 1400 - 1700⁰, позволяющие получать металлические сплавы, горючие газы и пористые шлаки.

4. УТИЛИЗАЦИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Это весьма большая категория отходов, образующихся на предприятиях четырех отраслей индустрии – металлургической, металлообрабатывающей, строительной и энергетической. Их объединяют высокие температуры плавления, низкая растворимость в воде, сравнительно невысокая (за малыми исключениями) стоимость, широкая распространенность и большие масштабы производства.

4.1. Шлаки и золы.

По своему происхождению они делятся на два вида – металлургические и топливные. Объем топливных шлаков за предыдущие 30 – 40 лет непрерывно уменьшался из-за перевода большинства крупных ТЭС и ТЭЦ с торфа, угля и мазута на газ, однако проблема их утилизации остается актуальной из-за необходимости утилизировать старые запасы, накопившиеся за более ранний период. К тому же в последние годы из-за стремительного роста цен на газ наблюдается тенденция возвращения к использованию в энергетике твердых и жидких топлив, что приведет к возобновлению роста шлаковых и золовых отвалов.

4.1.1. Утилизация шлаков

В этой области перед технологией стоят 4 важные задачи:

- 1) утилизация так называемых «богатых шлаков», содержащих ценные компоненты;
- 2) переработка шлаков с получением строительных материалов;
- 3) разборка шлакоотвалов с целью освобождения территорий;
- 4) использование шлаков в промышленном и дорожном строительстве.

Металлургические шлаки подразделяют на 4 категории в зависимости от характера целевых продуктов, получаемых в основных производствах.

А – шлаки черной металлургии (производство чугуна, сталей и сплавов).

Б – шлаки цветной металлургии (производство тяжелых и легких металлов и их сплавов).

В – шлаки металлургии редких металлов.

Г – шлаки металлургии благородных металлов.

Для сегодняшнего состояния производства ориентировочные стоимости отходов **А, Б, В, Г** составляют, соответственно, 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 руб/т, а масштабы производства – 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 руб/т. Отношения O стоимостей этих материалов C , руб/т к величинам их производства Π , т/год в среднем равны для **А** – 0,001; **Б** – 0,1; **В** – 10; **Г** – 1000,

Эти числа в известной степени условны: в редкометальных шлаках могут содержаться компоненты, стоимость которых во много раз выше стоимости золота, но их содержание намного меньше, чем золота в шлаках категории Г. С другой стороны, в шлаках А иногда присутствуют ценные легирующие компоненты, как это имеет место при выплавке специальных сталей, и тогда стоимость их возрастает. В целом же приведенные соотношения позволяют сделать вывод: чем больше величина $O = C/P$, тем рентабельнее утилизация шлака.

4.1.1.1. Шлаки черной металлургии

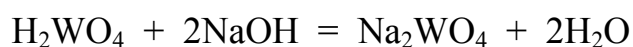
В целом категория А содержит ценные компоненты в количествах, исключающих возможность их рентабельного извлечения, и их либо направляют в отвал, либо подвергают неглубокой, в основном, механической обработке с целью получения строительных материалов. Наиболее квалифицированное использование шлаки А находят в производстве цемента.

Технологический выход шлаков А составляет 0,6 т/т чугуна, 0,5 т/т стали и 0,4 т/т специальных сплавов, т.е. соизмерим с объемами производства этих материалов (десятки млн. т/год).

Шлаки А – это жидкие оксидные продукты высокотемпературных металлургических реакций, покрывающие выплавленный металл после завершения плавки. При охлаждении они превращаются в твердые стекловидные хрупкие материалы, сохраняющие аморфное строение, характерное для жидких тел.

Состав равновесных конечных шлаков строго постоянен. Правильно сваренный шлак обеспечивает получение металла заданного состава. Шлаки состоят из оксидов кальция, магния, алюминия, титана, кремния, фосфора и металлов-примесей. Подавляющая часть этих шлаков не служат сырьем для извлечения ценных компонентов.

Исключение составляют шлаки, получающиеся при выплавке специальных легированных сталей. Масштабы производства этого вида шлаков А невелики, но они содержат значительные количества титана, ванадия, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, которые необходимо утилизировать. С этой целью их измельчают и разваривают азотной кислотой. При этом никель, кобальт, хром, железо переходят в раствор в виде нитратов, а вольфрам, молибден, титан, цирконий – в осадок в виде нерастворимых кислот. Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают раствором щелочи, соды или аммиака для получения растворимых солей:



Бедные шлаки категории А образуют 3 основные группы:

1. *Основные*, содержащие в преимущественно оксиды кальция, магния и алюминия в количествах : $\text{CaO} > 50\%$, $\text{SiO}_2 < 30\%$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$ (Украина).

2. *Амфотерные*, содержащие оксиды титана , а также основные компоненты в количествах: $\text{CaO} - 50\%$, $\text{SiO}_2 - 30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%$ (Центр России).

3. *Кислотные*, в состав которых входит оксид P_2O_5 и основные составляющие: $\text{CaO} < 50\%$, $\text{SiO}_2 > 30\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 10\%$ (Урал, Сибирь).

При $1600 - 1700^\circ$ все шлаки образуют жидкотекучие расплавы, вязкость которых приближается к вязкости воды. Лишь для очень кислых шлаков увеличивается интервал температур, в котором они остаются довольно вязкими (аналогия со стеклами).

Металлургические заводы России выпускают ежегодно около 40 млн. т. доменных и 15 млн. т. сталеплавильных шлаков, а количество накопленных шлаковых отвалов составляет более 300 млн. т. В настоящее время объемы утилизации шлаков несколько снизились. Между тем оптимальные масштабы переработки их на стройматериалы должны составлять 80-90, а использование сырых шлаков в дорожном строительстве и рекультивационных работах – 30-40% от годового выпуска (с учетом разработки старых отвалов).

Основным потребителем доменных шлаков является цементная промышленность, которая ежегодно использует около 20 млн.т гранулированных шлаков, входящих в состав шихты наряду с известняком (CaCO_3), доломитом ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), мергелем (CaCO_3), мелом (CaCO_3) и глиной ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Использование шлаков позволяет увеличить выпуск цемента в 2 раза, уменьшить расход топлива на 40 и себестоимость продукции на 25 –30% при заметном повышении качества цемента.

Второе направление утилизации шлаков А – это получение пористых материалов для производства легких бетонов. Применение вспенивателей при этом несколько затруднительно, поскольку необходимо подобрать такие вещества, которые выделяют газообразные компоненты при температурах перехода шлаков в жидкое состояние и в то же время не остаются в материале в качестве вредного балласта. Таким веществом является обычный известняк.

Технология вспенивания сравнительно проста. В емкость с измельченным и нагретым до 800° карбонатом осторожно вливают расплавленный шлак, который «вскипает» за счет выделяющегося углекислого газа. Второй способ получения пеношлака сводится к измельчению шлака до размеров зерна 1 – 2 мм и последующему спеканию порошка при температуре 1000° .

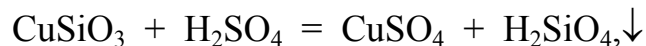
Третье направление использования шлаков черной металлургии – синтез шлакоситаллов, высокопрочных кристаллических материалов, получаемых из аморфных шлаков в присутствии катализаторов. Протекание

процессов кристаллизации обеспечивается добавлением небольших количеств других оксидов. Так, например, в состав одного из видов шлакоситаллов входят, помимо обычных, также и оксиды цинка, хрома и никеля. В качестве катализаторов используют сульфиды меди, марганца и железа. По современным представлениям шлакоситаллы - это неорганические полимеры, каркас которых образован соединенными между собой тетраэдрами SiO_4^{4-} .

4.1.1.2 Шлаки цветной металлургии

Шлаки **Б** более дорогие, и при достаточном содержании ценных компонентов могут быть использованы в качестве вторичного сырья для получения цветных металлов. Проблема здесь, однако, состоит в том, что эти металлы содержатся в шлаках в виде труднорастворимых солей – силикатов, фосфатов, боратов, алюминатов и других подобных соединений, и для их извлечения необходимо применять сравнительно дорогие реагенты.

Например:



При этом получают достаточно концентрированные растворы меди, цинка, никеля, кобальта, однако кремниевая и другие нерастворимые кислоты могут осложнять процессы фильтрации. Поэтому для извлечения ценных компонентов из таких сравнительно бедных отходов применяют методы кучного или перколяционного выщелачивания, которые сводятся к просачиванию слабых растворов кислот через слой измельченного материала.

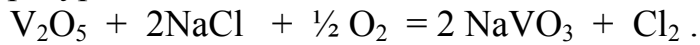
Количество шлаков **Б** на 1 т соответствующих металлов во много раз больше, чем для шлаков **А**. Для последних оно составляет 0,6 т/т (для спецметаллов – 1,2 т/т), а для первых - от 10 до 150 т/т. И при этом, помимо цветных металлов, они содержат значительные количества железа, которое извлекают после растворения цветных металлов. Остатки после выделения железа направляют в строительную индустрию для получения керамических материалов и бетонов автоклавного твердения.

4.1.1.3. Шлаки металлургии редких металлов

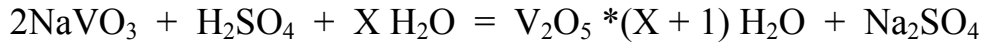
Шлаки **В** представляют весьма разнообразное и ценное сырье и фактически не относятся к отходам производства. Мало того, шлаки, содержащие редкие металлы, не всегда являются продуктами непосредственно металлургии редких металлов. В качестве примеров рассмотрим наиболее распространенные ванадиевые и титановые шлаки.

Переработка ванадиевых шлаков. При доменной плавке ванадийсодержащих железных руд, например, уральских титаномагнетитов (1% V) ванадий практически полностью переходит в чугун, а при получении из него стали – в шлак, содержащий до 15% V_2O_5 . Последний и служит исходным сырьем для получения чистой пятиокиси ванадия.

Технология включает пирометаллургическую и дрометаллургическую стадии. Вначале шлак измельчают, смешивают с хлоридом натрия и подвергают окислительному обжигу во вращающихся печах при температуре 850⁰:



Затем растворяют метаванадат натрия в воде и осаждают гидратированную пятиокись, обрабатывая раствор серной кислотой:

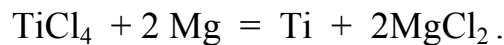


Полученную пятиокись сушат, переплавляют и используют при выплавке фторованадия – основного легирующего компонента для производства холоднокатанного стального листа, из которого штампуют кузова автомобилей.

Утилизация титановых шлаков. При пирометаллургической переработке титаномагнетитов титан, в отличие от ванадия, концентрируется в доменных шлаках (плавка по методу акад. М.А.Павлова в присутствии избытка доломита, содержание титана до 37 – 42%). Шлак измельчают в присутствии углерода, брикетируют и подвергают хлорированию: в шахтных электропечах при 800⁰:



Тетрахлорид титана восстанавливают расплавленным магнием в атмосфере аргона:



Побочный продукт этой реакции, хлорид магния, используют для электролитического получения металла, вследствие чего титановые заводы функционируют как титано-магниевые комбинаты (г.Запорожье).

4.1.1.4. Шлаки и шламы благородных металлов

Шлаки категории Г – это по преимуществу бедные продукты, поскольку благородные металлы в шлак почти не переходят. Наоборот, при выплавке цветных металлов они концентрируются в металлах-коллекторах - меди, никеле и кобальте. При электролитическом рафинировании последних, в частности, меди они образуют шламы, содержащие значительные количества золота и платиновых металлов и подвергаемые специальной обработке на аффинажных заводах.

4.1.1.5. Зола и шлаки ТЭЦ, ТЭС и крупных котельных

Золошлаковые отходы (ЗШО) образуются при сжигании различных топлив в следующих количествах (%):

- природный газ 0,001 – 0,01;
- мазут 0,15 - 0,20;
- дрова 0,5 - 1,5 ;
- антрацит 2,0 - 30,0;
- бурый уголь 10,0 - 30,0;

- каменный уголь 3,0 - 40,0;
- торф 2,0 - 30,0;
- сланцы 50,0 - 80,0.

Твердые топлива сжигают в пылевидном состоянии при 1600°C . При сжигании в топках с твердым золоудалением доля (%) в ЗШО *зола-уноса* составляет 85 и *золошлаковых конгломератов* (шлака) - 15, для топок с жидким золоудалением это соотношение составляет 80 – 60 и 20 – 40, а для циклонных 10 – 15 и 90 – 85.

ЗШО – весьма ценные материалы, особенно зола-унос - пористая, легкая, тонкодисперсная, однородная по размерам частиц, а также (для данного вида топлива) по химическому и рациональному составу, активная, содержащая до 5 – 6% углерода. К сожалению, она трудноуловима, чувствительна к влаге, имеет кислую реакцию. Шлаки также являются в большинстве кислыми или нейтральными продуктами, в которых велика доля SiO_2 и Al_2O_3 . Исключение составляют шлаки бурых углей и сланцев, в которых преобладают основные компоненты CaO и MgO .

Отваливание зол и шлаков требует огромных затрат, вызывает отчуждение сотен и тысяч гектаров наиболее ценных пригородных земель, вызывает загрязнение всех трех сред биосферы. На средней ТЭЦ мощностью 1 млн. квт образуется в день до 1000 т. шлака, для складирования которого в гряду высотой 8 м требуется 1 га земли. Особую опасность представляют радиоактивные элементы, которые концентрируются в золе (средний фон достигает 20 микрорентген в час).

Вместе с тем использование ЗШО значительно расширяет сырьевую базу строительной индустрии и позволяет без значительных затрат получать следующие материалы: цемент; заполнители для бетонов; шлакоблоки; гидравлические добавки; газобетон; керамзит; заполнители для известково- и гипсовяжущих материалов; золоситаллы и шлакоситаллы.

Уровень утилизации ЗШО отражает в определенной степени не только развитость экономики, но и наличие в данной стране природных минеральных богатств. Например, в Германии степень утилизации ЗШО (%) составляет 76, во Франции – 62, в США – 20, в России – 5.

4.1.1.6.. Горелые земли литейных производств

Горелые земли – это отработанный материал использованных литейных форм, которые изготавливают путем прессования или штамповки так называемых формовочных смесей. Последние готовят из песка, глины, пылевидных фракций угля, кокса с добавлением выгорающих добавок, например, опилок, целлюлозы, пластмасс. В смесь этих материалов добавляют в определенных пропорциях воду, щелочь, жидкое стекло, асбест, шлак, золу-унос и небольшие количества тонкодисперсных ферросплавов. Смесью тщательно перемешивают, и из полученной пластичной массы штампуют емкости сложных конфигураций, пользуясь

разъемными деревянными или пластмассовыми моделями. Эти емкости называются литейными формами. Большинство форм используют однократно. После отливки деталей проконтактировавшая с раскаленным металлом форма превращается в непригодную для дальнейшего использования в литейном производстве спекшуюся массу. В ней содержатся ценные компоненты, которые подлежат обязательной рекуперации, – песок, глина, асбест, ферросплавы.

Технология рекуперации проста: землю дробят, измельчают, взмучивают в воде и разделяют песковую и глинистую составляющие. Затем из глинистой фракции выделяют асбест и несгоревший уголь, а из песковой – шлак и ферросплавы. Полученные компоненты направляют на приготовление новых порций формовочной смеси.

Что касается утилизации горелой земли, то ее можно использовать в производстве стройматериалов как заменитель кварцевого песка. Примерный состав горелой земли дает некоторое представление о других возможностях ее использования (%):

песок	– 94,
жидкое стекло	– 5,5
асбест	– 4,0
уголь	– 3,0
феррохром	– 2,5,
едкий натр	– 0,5.

4.2. Утилизация отходов производства силикатных материалов

Силикатная промышленность включает ряд следующих самостоятельных отраслей производства:

- керамика и огнеупоры;
 - вяжущие вещества;
- стекло и стекловидные материалы.

Физико-химической основой этих производств является присущая кремнию неспособность, в отличие от углерода, формировать гомоцепные структуры типа $\text{Si} - \text{Si} - \text{Si}$ – и стремление его к образованию связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ –, на основе которых строятся молекулы, состоящие из структурных элементов $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Эти элементы придают большинству силикатов высокую твердость, тугоплавкость, огнеупорность, жаростойкость и химическую устойчивость в кислотной области. Результатом изучения физико-химии силикатов явилась разработка теоретических основ получения перечисленных искусственных материалов и изделий из них.

Сырье для получения силикатных материалов широко распространено в природе в виде глин, мергелей, известняков, мела, мрамора, доломита, туфа, трепела, кварцита, шпатов, нефелина и др. Кроме природного сырья для получения силикатов широко используют продукты и отходы

химических и металлургических производств – соду, буру, соли натрия, соли и оксиды других металлов, золы, шлаки, шламы и другие отходы.

К технологии силикатов относят также получение многих других силикатоподобных материалов (исходя не из состава, а из аналогии производства и структуры получающихся продуктов) – огнеупоров на основе Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , BeO , Cr_2O_3 и др., воздушных вяжущих типа гипса, извести, магнезиальных компонентов и даже металло-графитовых и металло-оксидных композиций.

Технологические схемы производства силикатных и силикатоподобных композиций включают следующие однотипные стадии: механическую (дробление, измельчение, смешивание), физико-химическую (высокотемпературное спекание) и повторную механическую, обеспечивающую получение дисперсных смесей для формования изделий путем плавки (стекла), спекания (керамика), гидратационного (бетон) или термовлажностного (силикатный кирпич) отверждения.

Отходы керамических и бетонных изделий обычно не находят квалифицированное применение, в отличие от стекла, которое может быть использовано многократно путем повторной переплавки.

4.2.1. Утилизация стеклоотходов

Ресурсы стеклоотходов в мире составляют десятки миллионов тонн. Они складываются из строительного стеклобоя, отходов стекловарения и производства стекловолокна и отходов тарного стекла. С внедрением пластиковой бутылочной тары доля стеклянных емкостей снизилась, но все же остается достаточно высокой (ресурсы в России составляют 600 тыс. т.). Основным методом утилизации стеклоотходов – повторное стекловарение. В России этим методом перерабатывают 100% отходов. Основная операция состоит в отделении инородных материалов: металлов, бумаги, дерева, пластмасс и др.

Технологическая схема включает следующие операции: выделение инородных фракций, дробление, измельчение, смешивание с содой, известью и красителями, подача в варочную печь и формование.

Утилизация стеклоотходов позволяет экономить до 50% сырья и до 40% электроэнергии.

Менее квалифицированные виды утилизации отходов производства стекольной продукции – использование стеклобоя в качестве подсыпки, дренажа, заполнителя и для изготовления строительных изделий. Например, отходы стекловолокна заметно улучшают качество силикатного кирпича, увеличивая его прочность.

4.3. Утилизация металлов и сплавов

Лом и отходы черных, цветных и редких металлов образуются при обработке деталей, в результате нарушения целостности, технического или

морального износа и других причин выхода из строя изделий и конструкций. Часть металлов рассеивается по технологическим причинам ((покрытия, детали конструкций боевого назначения и космических аппаратов, аналитические реактивы и пр.) и в результате механических потерь. Это наиболее ценный из всех видов отходов, поскольку является конечным продуктом сложных технологий и содержит максимальную долю овеществленного труда. Он получил специальное название «вторичные металлы». Переработкой вторичных металлов занимаются четыре мощных организации – Вторчермет, Вторцветмет, Вторредмет и Втордрагмет. Для многих металлов утилизация осуществляется в форме использования в материнских металлургических процессах.

Особенность утилизации металлов состоит в том, что она преследует цель получить их в исходной форме и использовать по прежнему назначению. Это в данном конкретном случае сближает утилизацию с рекуперацией, но, поскольку вторичная металлургия не есть ни то, ни другое, ее часто называют *рециклизацией*. Последняя исключительно выгодна, поскольку сочетает в себе экономические преимущества и утилизации, и рекуперации.

Например, отходы черных металлов – это не просто вторсырье. Это в полной мере ценный и совершенно необходимый компонент, без которого невозможно выплавить новый металл. Использование черного металлолома резко снижает расход других шихтовых материалов, уменьшает энерго- и трудозатраты и увеличивает съем металлы с 1 м² пода печи. При этом себестоимость металла снижается за счет исключения затрат на осуществление предшествующих операций подготовки сырья и выплавки металла. В целом капиталоемкость получения металла из вторсырья на порядок ниже, чем из руд.

Экономия энергии при производстве металлов приобретает особое значение в условиях энергетического кризиса, поскольку большинство металлов получают с использованием энергоемких пирометаллургических или электрохимических процессов. За счет использования металлолома она составляет (%): при получении алюминия – 94, меди – 83, цинка – 78, стали – 74, свинца – 64.

В настоящее время практически 100% стали, цинка, свинца, магния, меди, серебра, золота и от 30 до 60% других металлов перерабатывают предприятия Втормета.

Учитывая несовершенство технологии в отраслях, использующих и перерабатывающих металлы, сырьевая база Втормета будет устойчивой еще долгие годы.

Как отмечено выше, повторное использование металлов и сплавов можно определить как *рециркуляцию*, поскольку практически один и тот же металл может быть использован в данной сфере производства не два-три, а двадцать-тридцать, а то и 100 раз. Это при том, что на металлургических

предприятиях развита и прямая рекуперация, т.е. возврат металлов на переработку в пределах цеха, участка, завода. Таким образом, рециклизация и рециркуляция реализуются в виде круговорота металлов в цикле производство – потребление – производство.

Существуют три формы потребления металлов: чистые металлы, металлические сплавы и химические соединения. Первые используют для покрытий, для получения эталонов металлов и сплавов, вторые представляют основную форму производственного и бытового потребления, третьи широко используются в различных областях науки, техники и производства.

Производство сплавов преследует цель придания материалам таких уникальных качеств, как тугоплавкость, термостойкость, жаропрочность, твердость, коррозионная стойкость и др. Это сильно осложняет задачи утилизации подобных сплавов, поскольку их, соответственно, трудно расплавить, растворить, окислить, подвергнуть механической обработке. Проблема еще и в том, что многие металлические материалы подвергаются не только техногенному рассеянию, но и тому, что можно было бы назвать *конструкционной капсуляцией* – сосредоточению ценных металлов внутри трудноразрушаемых конструкций (ракеты, снаряды, капсулы, зонды, приборы и т.п.), поступающих на утилизацию.

Утилизация чистых металлов. Чистые металлы производят и используют в сравнительно небольших количествах, и они пока что в малой степени теряются за счет рассеяния или механических потерь. К ним относятся платина, золото, вольфрам, молибден, рений и некоторые другие. Классический пример – золото, производство которого за весь исторический период составило 100 тыс. тонн, и почти столько же находится на учете в настоящее время (в последние годы в связи с развитием электронной, космической и военной техники наблюдается незначительная убыль).

4.3.1. Сплавы цветных металлов

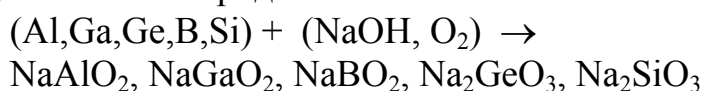
В отечественной литературе под *цветными* металлами подразумевают в основном медь, цинк, кадмий, никель, кобальт и ртуть. Отдельно от цветных числятся *легкие* – натрий, калий, магний, кальций и алюминий. Особую группу составляют *благородные* – золото, серебро и платиноиды. В число *редких* включают многие d-металлы – титан, цирконий, тантал, ниобий, ванадий, многие из которых в настоящее время перестали оправдывать свое название (титан, ванадий). Группу *рассеянных* элементов образуют галлий, индий, таллий и некоторые f-металлы, к *радиоактивным* относятся природные радий, уран, торий и сравнительно недавно полученные техногенные d- и f-элементы. Кстати, число *техногенных* элементов стремительно растет, и они тоже претендуют на выделение в особую группу.

Зарубежные авторы делят металлы на две большие группы *железные* и *нежелезные* (*ferrous metals* и *nonferrous metals*). Такого рода деление затушевывает элементы классификации и систематики, но зато оно отражает крайнюю степень *смешанности* металлов, которые используются в большинстве случаев в виде сплавов

При изложении последующего материала мы пользуемся и той, и другой системой, но в основном исходим из реальных составов различных видов металлических отходов.

Алюминий и его сплавы. На основе легких металлов (кроме перечисленных к ним относят также литий, бериллий, скандий и галлий) в сочетании с кремнием и бором получают твердые конструкционные, подшипниковые сплавы и жидкие сплавы – растворители и теплоносители.

Первым этапом их утилизации является разделение кислотных и амфотерных компонентов путем обработки расплавом щелочи в присутствии кислорода:



Более легкие и легкоплавкие щелочные и щелочноземельные металлы скачивают с поверхности ванны и выделяют из расплава электролизом, а соли растворяют в горячей воде, нейтрализуют раствор углекислым газом, отфильтровывают осажденные в результате гидролиза кислоты, после чего фильтрат направляют на упаривание и регенерацию щелочи, а осадок сушат и перерабатывают методами металлотермии.

Вмещающим компонентом большинства легких сплавов является алюминий. Остальные элементы содержатся в следующих количествах (табл. 7).

Таблица 7
Состав алюминиевых сплавов (% , ост. – алюминий)

Компонент Сплав	Медь	Железо	Магний	Марганец	Кремний
Дюралюминий	2,5 – 5,0	-	0,5 – 2,0	0,5 – 1,2	0,2 – 1,0
Магналий	-	-	10 – 30	-	-
Силумин	-	-	-	-	12 - 14
Склерон	3,0	до 0,5	-	0,6	до 0,5

Рост производства алюминия приводит к двух-трехкратному увеличению вторичных ресурсов из-за роста отходов обработки и широкого использования сплавов в быту и для изготовления тары. В настоящее время вторичный алюминий составляет 20% от объема

производства. Основные вторичные ресурсы – это тара, провода, стружка и вышедшие из строя детали, побочные красные шламы (основа – железистые шпинели алюминия), горные глинистые отходы, золы, шлаки и некоторые породоотвалы.

Основной процесс утилизации алюминиевых отходов – плавка в горизонтальной ванной печи с подачей лома непосредственно в расплав и погружением его с помощью прижимных валков во избежание переокисления. Однако проблема не только в окислении, а в том, что лом имеет сложный, разнообразный и непостоянный состав. Помимо обычных компонентов алюминиевых сплавов лом может содержать значительные количества никеля, хрома, кальция и титана. Иногда он содержит и неметаллы – фосфор, серу, мышьяк и сурьму. Все это вызывает необходимость его предварительной разделки (ручной, механической, магнитной и электродинамической). Эти операции не только позволяют повысить содержание алюминия в ломе с 70 до 99%, но и удалить примеси, мешающие его последующей обработке и снижающие качество вторичного металла.

Следует отметить, что чисто алюминиевые материалы используются только в электротехнике, а остальной алюминиевый лом – это сплавы или механические сочетания с большим или меньшим содержанием железа. Поэтому основная проблема утилизации алюминия – это отделение черных сплавов. Значительная часть их отделяется во время предварительной плавки.

Рафинирование алюминия производят в два этапа. На первом металл расплавляют на поверхности искусственного тяжелого расплава (например, сульфида никеля, плотность которого $5,5 \text{ кг/дм}^3$, температура плавления 800°C), затем сливают расплав в конвертор, продувая кислород для удаления неметаллов и добавляя раскислители-шлакообразователи (Mg, B, Si) для восстановления остаточного Al_2O_3 .

Медь и ее сплавы

Важнейшим среди тяжелых металлов по праву считается медь. Как и алюминий, она является весьма энергоемким металлом. Большая часть ее используется в электротехнике, где требуется материал высокой степени чистоты, который может быть получен только электролитическим путем. Соответственно, и отходы ее отличаются высокой чистотой. Поэтому утилизация металлической меди очень выгодна экономически.

Процесс состоит из трех стадий – разборка, черновая плавка и рафинирование. Первая стадия преследует цель отделения попутных металлов и неметаллических, в том числе полимерных, компонентов, вторая позволяет получить металл 99%-ной чистоты, третья – очистить до 99,99%.

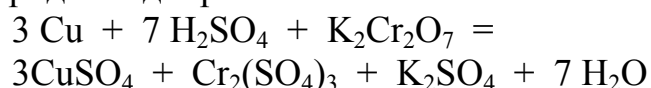
Основной источник вторичной меди – отходы обработки сплавов (табл 8).

Таблица 8

Состав важнейших сплавов меди

Компоненты								
Сплавы	Cu	Sn	Be	Al	Si	Zn	Ni	Mn
<i>Бронзы:</i>								
Колокольная	80	20	-	-	-	-	-	-
Фосфористая	91	9	-	-	-	-	-	-
Бериллиевая	94	-	6	-	-	-	-	-
Алюминиевая	80	20	-	-	-	-	-	-
Кремнистая	98	-	-	-	2	-	-	-
<i>Латуни</i>								
Красная	80	-	-	-	-	20	-	-
Желтая	50	-	-	-	-	50	-	-
Белая	20	-	-	-	-	80	-	-
<i>Прочие</i>								
Константан	60	-	-	-	-	-	40	-
Никелин	56	-	-	-	-	13	31	-
Манганин	84	-	-	-	-	-	4	-
Нейзильбер	50	-	-	-	-	40	10	-
Монельметалл	30	-	-	-	-	-	70	-

Большинство вторичных сплавов обрабатывают гидрометаллургическим методом, переводя в раствор все основные компоненты сплава и затем выделяя их путем электролиза. Для растворения чаще всего используют серную кислоту, а в качестве окислителей - кислород или дихромат калия :



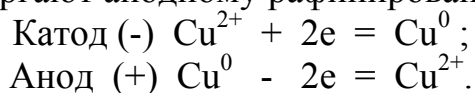
Недостатком этого метода является отсутствие селективности при растворении компонентов сплава , достоинством — высокая скорость реакций и возможность использовать электролиз как на стадиях выделения металлов, так и для регенерации хрома (6+).

Более приемлемым является селективный метод, при котором растворение вначале ведут без окислителя, переводя в раствор менее благородные компоненты сплава (цинк, олово, никель, марганец, бериллий, алюминий), а затем отфильтрованный осадок, содержащий медь, обрабатывают свежим раствором кислоты в присутствии дихромата. Далее

медь выделяют из раствора электролизом на медном катоде, после чего заменяют катод, и обезмеженный раствор снова подвергают электролизу с целью регенерации хрома.

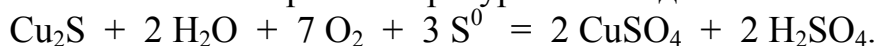
Другими источниками вторичной меди являются электропровода, автомобильный лом, отработанные катализаторы, травильные растворы, анодные шламы и плавильные шлаки. Каждый из этих видов отходов перерабатывают отдельно, по особой технологии. Смешивание различных видов медного сырья резко осложняет переработку. Напротив, для каждого существует свой метод предварительной, чаще всего механической, разделки.

Медь из лома проводов. Текстильную изоляцию выжигают при 400° в закрытых печах, чтобы предотвратить окисление, полимерную удаляют путем глубокого охлаждения (криогенная обработка). Оголенные и неизолированные провода прессуют и направляют в переплавку. Полученные слитки подвергают анодному рафинированию:

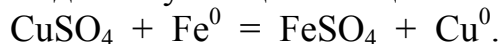


Медь из гидроксидных осадков. Гидроксид меди растворяют в серной кислоте. Полученный раствор сульфата упаривают и направляют на электролиз.

Медь из пылей шахтной плавки. Тонкодисперсный материал, содержащий серу и сульфидную медь, подвергают водному выщелачиванию в автоклавах при температуре 150° и давлении 2 мПа :



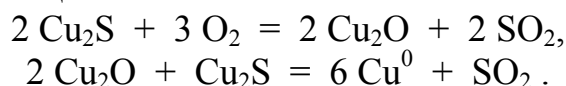
Медь из раствора осаждают путем цементации на железной стружке:



Медь из шлаков шахтных печей. В расплавленный шлак добавляют расчетное количество железного колчедана:

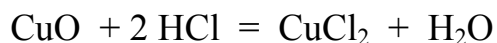


Полученный штейн (расплав сульфида меди) отделяют от более легкого шлака и сливают в кислородный конвертор, в котором протекают две взаимосвязанные реакции:

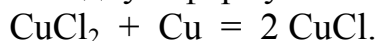


После того как расплав перестает «кипеть» за счет выделения сернистого ангидрида, черновую медь разливают в изложницы и направляют на электролитическое рафинирование.

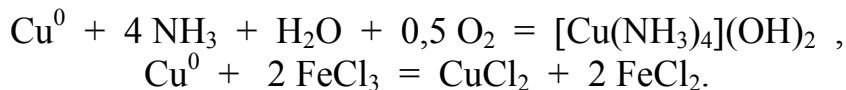
Медь из отработанных катализаторов. Основная операция – медленный (1% в час) обжиг при 400° с целью удаления органики и озоления катализатора. В результате получают оксиды меди, хорошо растворимые в кислотах:



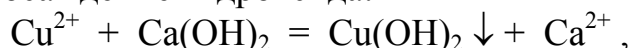
В полученный раствор хлорида двухвалентной меди добавляют медный порошок и получают исходную форму катализатора:



Медь из травильных растворов. После нанесения электронных схем медные платы обрабатывают травильными растворами для удаления остатков медного покрытия. В состав растворов входят аммиак и трехвалентное железо:



Самый примитивный и распространенный способ утилизации растворенной меди – осаждение гидроксида:

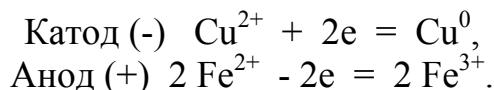


с которым поступают, как описано выше.

Недостаток этого метода – безвозвратные потери травителей.

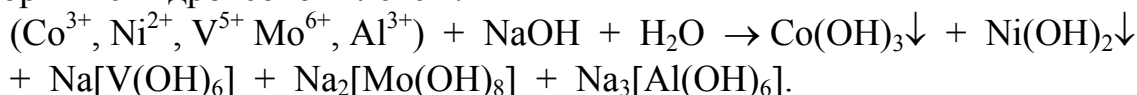
Более современный способ – электрохимическое выделение меди с одновременной регенерацией реагентов-травителей.

Например:



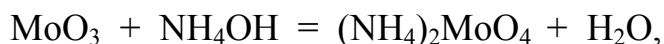
4.3.2. Сплавы цветных и редких металлов

Сплавы кобальта, никеля, ванадия, молибдена и алюминия. Их вначале растворяют в серной кислоте, а затем в раствор добавляют горячую щелочь. При этом основные металлы (кобальт и никель) образуют выпадающие в осадок гидроксиды, а амфотерные (ванадий, молибден, алюминий) – растворимые гидроксокомплексы:

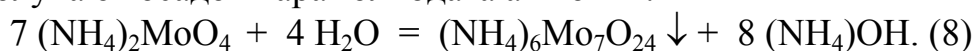


Далее следует фильтрация, после чего промытый осадок растворяют в серной кислоте, и раствор сульфатов направляют на электролиз, а раствор осторожно нейтрализуют кислотой, выделяя и отфильтровывая последовательно осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

Молибден из отходов производства. Проволоку и другие изделия окисляют в токе кислорода при 900° , полученный загрязненный MoO_3 растворяют в аммиаке:



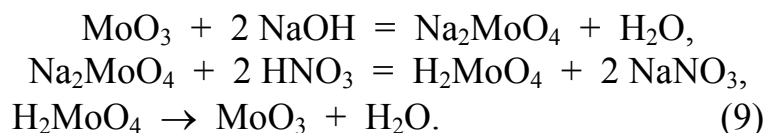
отфильтровывают раствор молибдата и постепенным выпариванием аммиака получают осадок парамолибдата аммония:



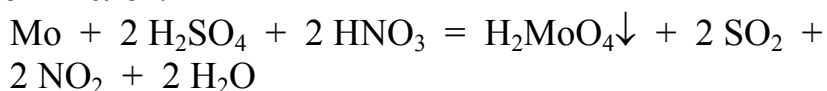
Для получения чистой трехокси молибдена, пригодной для восстановления металла, парамолибдат прокалывают при 500° :



Рассмотренный метод достаточно сложен и пригоден для получения очень чистого продукта. Если требования к чистоте трехокси не высоки, то полученный в результате окисления оксид растворяют в щелочи, молибдат разлагают азотной кислотой, отфильтровывают образовавшуюся H_2MoO_4 и подвергают ее термическому разложению. Соответствующие уравнения имеют вид:

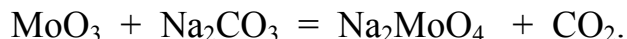


Молибден из ламп накаливания. Из него изготавливают держатели вольфрамовых нитей. Дробленые отходы обрабатывают смесью серной и азотной кислот:

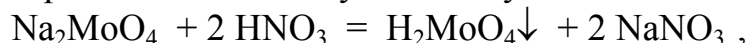


Осадок молибденовой кислоты вместе со шламом отфильтровывают и обрабатывают аммиаком, переводя молибден в раствор в виде простого молибдата аммония. Затем молибденсодержащий раствор отфильтровывают от шлама, промывают шлам водой и из полученного раствора осаждают парамолибдат, который затем подвергают термическому разложению по реакции (8).

Молибден из катализаторов. В зависимости от назначения катализаторы могут содержать либо оксид, либо сульфид молибдена (IV). Оксидные отработанные катализаторы сушат, осторожно удаляют основную часть органики и остаток спекают с содой:

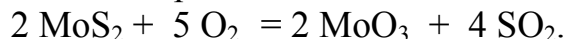


Затем в раствор добавляют азотную кислоту:



и выделившийся осадок обрабатывают, как указано выше (реакция (9)).

Сульфидные катализаторы после сушки и удаления органики осторожно обжигают в токе кислорода:



Утилизация никеля и кобальта. Основная доля этих металлов расходуется на легирование сталей и получение химических и электрохимических покрытий.

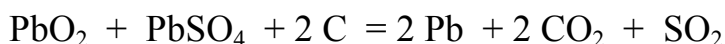
Никель и кобальт из лома нержавеющей сталей. Лом возвращают на металлургические заводы.

Утилизация галлия, германия и гадолиния. Галлий, германий, гадолиний из элементов запоминающих устройств. Из этих трех металлов два (галлий и германий) амфотерны, и их оксиды реагируют с расплавленными щелочами, образуя галлаты и германаты. Последние растворяются в воде с образованием растворимых гидросокомплексов, а

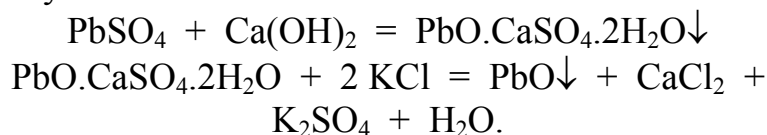
оксид гадолиния остается в осадке. Его отфильтровывают, промывают водой, растворяют в серной кислоте и переосаждают гидроксид, из которого прокаливанием получают целевой продукт – оксид гадолиния Gd_2O_3 . Оксиды галлия и германия получают, осторожно нейтрализуя гексагидроксокомплексы. При этом вначале выпадает гидроксид галлия, из которого получают оксид Ga_2O_3 , а фильтрат упаривают и к раствору прибавляют кислоту до выпадения гидратированного оксида $GeO_2 \cdot x H_2O$.

Утилизация свинца. Глобальная проблема этого дорогого и очень токсичного металла состоит в том, что огромные количества его расходуются и, к сожалению, безвозвратно теряются при работе бензиновых двигателей. Прочие виды свинцовых выбросов достаточно легко могут быть утилизированы и обезврежены.

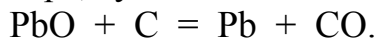
Свинец из лома аккумуляторов. В отработавших свой срок аккумуляторах свинец содержится в трех формах – Pb , PbO_2 и $PbSO_4$. Все они достаточно эффективно могут быть переработаны путем плавки с восстановителем:



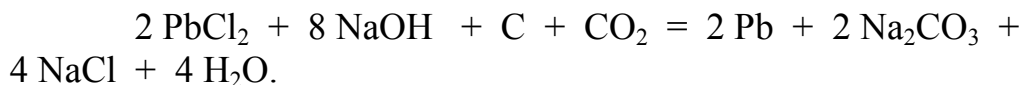
Сульфат, однако, может быть переработан и более экономичным гидрохимическим путем:



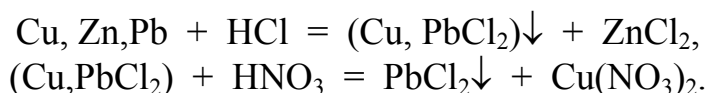
Оксид отделяют от раствора, сушат и восстанавливают углем:



Свинец из припоя. В состав припоя входят растворимые хлориды аммония, цинка и нерастворимый – свинца. Его выщелачивают водой, отделяют от раствора, сушат и спекают со щелочью в присутствии угля и углекислого газа:



Свинец из стрелбищных почв. Гильзы и пули достаточно легко разделить механически. Далее следует механическое разделение почвы и металлов в гидромеханических разделителях типа лотков или отсадочных машин. Полученные концентраты плавят или подвергают гидрохимической обработке азотной и соляной кислотами:



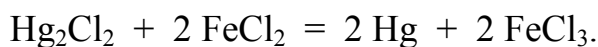
Полученные соли направляют на электролиз для последовательного выделения цинка, свинца и меди.

Утилизация ртути. При амальгамации, при электролизе натрия и в ряде других производств ртуть подвергается рекуперации (см. раздел 2.2.2.1) с параллельной демеркуризацией выбросов. Использование ртути

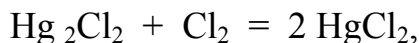
для производства промышленных и бытовых приборов приводит к распылению ртути и к необходимости ее утилизации.

Ртуть из скрапа. Под ртутьсодержащим скрапом следует понимать лом промышленных и бытовых приборов, содержащий металлическую ртуть (термометры, барометры, батарейки, ртутные выпрямители, переключатели, люминесцентные лампы и т. п.). Такого рода материалы измельчают под водой и отмывают ртуть, собирая ее в специальных углублениях промывных емкостей. Небольшое количество ртути, содержащееся в растворе, осаждают в виде сульфида.

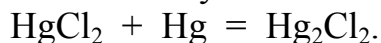
Ртуть из катализаторов. При получении многих органических соединений, например, уксусной кислоты используют катализаторы на основе каломели Hg_2Cl_2 , которая легко восстанавливается при обычных условиях мягкими восстановителями:



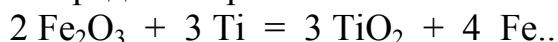
В случае необходимости ее можно и окислить:



отмыть растворимую сулему и снова получить каломель:

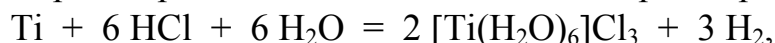


Утилизация титана. Титан из нержавеющей стали и лома Стали обычно направляют в переплавку, а лом – либо на получение ферротитана, либо в металлургический передел на раскисление металла:

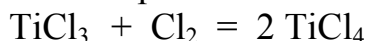


Последнее сопровождается образованием титановых шлаков (см. раздел 4.1.1.3).

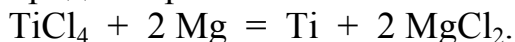
При необходимости титан можно утилизировать в форме ценных химических соединений. Для этого используют гидрохимический метод переработки лома – растворение его в соляной кислоте при нагревании:



окисление трехвалентного титана хлором:

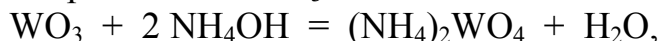


и восстановление тетрахлорида натрием или магнием:

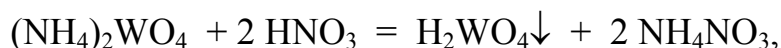


Утилизация вольфрама. Это важнейший компонент большинства тугоплавких и жаростойких сплавов. В чистом виде используется для изготовления нитей ламп накаливания.

Вольфрам из проволоки и скрапа. Металл окисляют в токе кислорода при 800° , растворяют загрязненный WO_3 в аммиаке:



отделяют раствор от нерастворимых примесей, упаривают, нейтрализуют азотной кислотой:



отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты, подвергают его термическому разложению и получают чистый вольфрамовый ангидрид, пригодный для восстановления металла водородом.

Вольфрам из карбидов. Их подвергают окислительному обжигу при 1700⁰ и с полученным ангидридом поступают, как описано выше.

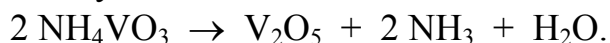
Утилизация ванадия. Все вторичные ванадийсодержащие материалы можно использовать для легирования стали (необходимо, однако, помнить, что часть ванадия при окислительной плавке неизбежно попадает в шлак (см. раздел 4.1.1.3).

Исключение составляют отходы катализаторов, содержащие нежелательные при плавке компоненты.

Ванадий из катализаторов. Отработанные катализаторы сушат и хлорируют четыреххлористым углеродом при 200⁰ (можно сухим хлором при 700⁰). Полученный VOCl₃ перегоняют при 130⁰ и подвергают гидролизу:



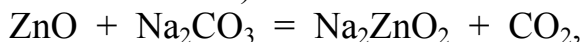
Затем гидратированную пятиокись растворяют в аммиаке, отделяют нерастворенные примеси, а фильтрат, содержащий метаванадат аммония, упаривают до выпадения соли, после чего соль кристаллизуют, сушат и термически разлагают с получением чистой пятиокиси ванадия:



Утилизация цинка. Основная проблема утилизации цинка – техногенное рассеяние в связи с широкой распространенностью цинкования черных металлов и низкими температурами возгонки металла и его соединений.

Цинк из цинкового лома Лом – это чаще всего отходы цинкового производства, которые подвергают переплавке в закрытых печах при температуре чуть выше точки плавления (419,5⁰).

Цинк из окисных съёмов с расплавленной латуни. Оксид цинка снимают с поверхности ванны и спекают с избытком соды при температурах 500 – 600⁰ (при 700⁰ он заметно возгоняется):

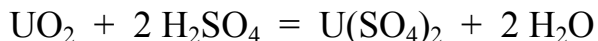


Спек обрабатывают серной кислотой, и раствор сульфата цинка подвергают электролизу.

Цинк из отработанных электролитов и растворов цинкования. С помощью хлорида натрия переводят сульфат в хлоридный комплекс и выделяют цинк на подходящем анионите.

Цинк из отработанных катализаторов. Хлорид осторожно возгоняют в токе кислорода, окисляя присутствующие в массе катализатора примеси углерода, серы, аммиака и другие, а затем конденсируют хлорид в специальных камерах.

Утилизация урана. Уран из скрапа после обработки ядерного топлива. Уран находится в нем в виде UO_2 , который растворяют в серной кислоте:



и осаждают уран на катионитах.

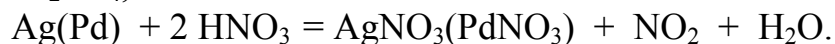
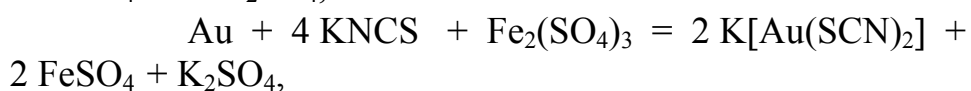
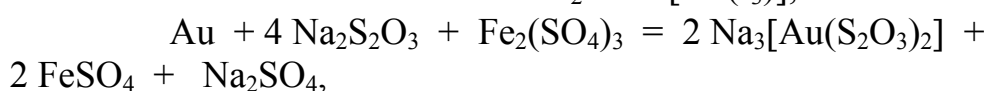
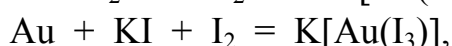
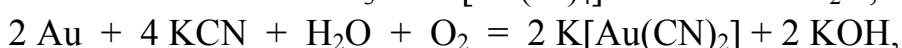
Уран из сточных вод гидрометаллургического производства. В сточных водах уран присутствует в виде параураната аммония и может быть непосредственно извлечен с помощью анионообменных смол.

Уран из ветоши, одежды, рукавиц, масел и других материалов. Эти отходы осторожно озоляют, растворяют получившийся UO_2 в серной кислоте и экстрагируют трибутилфосфатом.

4.3.3. Отходы золота, серебра и платиновых металлов

Существует несколько основных источников вторичного золота, но все они делятся на две большие группы: металлургические отходы и отходы других производств. Первые – это отвалы после извлечения цветных и редких металлов, шламы электролиза меди, никеля, кобальта, некоторые виды шлаков, сточные воды шахт и рудников. Вторые включают металлические отходы и лом машиностроительной, электронной и полиграфической промышленности, предприятий ВПК и ювелирных заводов. Независимо от происхождения, богатое сырье подвергают плавке и царскowodочному растворению, а бедное – цианированию или выщелачиванию растворами других комплексообразователей (тиоцианатов, тиосульфатов, тиомочевины, аммиака, йода и др.).

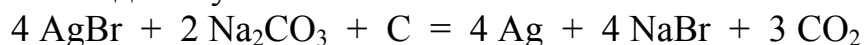
Уравнения соответствующих реакций имеют вид:



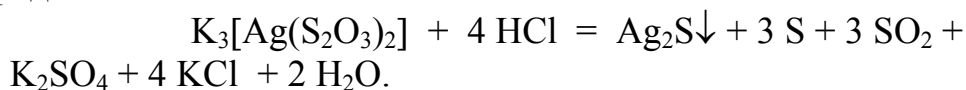
Из шламов (смесей меди, золота, серебра и платиноидов) вначале выделяют медь, серебро, палладий и другие металлы, растворимые в азотной кислоте, а остаток плавят или цианируют.

Шламы рафинирования меди разваривают концентрированной серной кислотой, растворимые сульфаты меди, серебра, палладия направляют на электролиз, а осадок сушат и сплавляют с глетом, содой, углем и бурой.

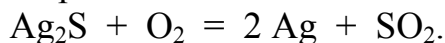
Серебро из фотоматериалов. В мире на фотоцели расходуется ежегодно около 5000 т серебра. После экспонирования и обработки 50% остается на пленке, а 50 идет в раствор. Пленку сжигают в специальных печах, золу плавят содой и углем:



С фоторастворами дело обстоит намного сложнее. Дело в том, что мелкие потребители их как правило выливают, средние – осаждают сульфид:



Сульфид можно отфильтровать и обжечь под вытяжкой:



Что же касается фильтра, то сливать его в канализацию нельзя, а нужно сначала упарить, затем осадить сульфат кальция, который захватит серу и часть солей, и направить его на полигон ТБО.

Крупные потребители имеют возможность подвергнуть отходы фиксажа электролизу, выделив серебро на катоде. Отработанный электролит можно нейтрализовать известью, как указано выше.

Как видим, утилизация серебра проще, чем золота, а осуществляется во всем мире намного хуже. Между тем, серебро не только дорогой, но и весьма вредный металл, по токсичности близкий к хрому, свинцу, мышьяку, никелю и меди (положительное бактерицидное действие его проявляется при ничтожных концентрациях). Поэтому его утилизация преследует как экономические, так и токсикологические цели.

Серебро из лома самолетов. Детали помещают в корзины из пластика и заряжают анодно, подвергая растворению все неблагородные металлы, а серебро восстанавливают на катоде (электролит – водный раствор нитратов меди и серебра).

5. УТИЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Структура данного пособия в основном соответствует практической номенклатуре промышленных и бытовых отходов, в которой сточные воды занимают вторую позицию, что полностью соответствует и массе, и экономическому значению этого вида отходов. Поэтому изложение вопросов его утилизации в конце книги может вызвать недоумение. Однако причина, по которой это сделано, станет ясной, если учесть фундаментальное свойство сточных вод – их всеобъемлющий характер.

5.1. Промышленные стоки как универсальный вид отходов

Сточные воды сопутствуют любому процессу, любой технологии и любому производству. И не просто сопутствуют, а отражают его специфику, становятся носителями, а порой и концентраторами значительной части производственных выбросов и, соответственно, проблем производства.

Мало того, и в процессах утилизации отходов различных производств сточные воды играют столь же важную роль, как и в основных технологических процессах.

Вот почему мы сочли целесообразным вначале рассмотреть общие вопросы утилизации отходов основных отраслей промышленности и лишь затем обратиться к технологии извлечения ценных и нейтрализации вредных примесей из сточных вод. важнейших производств.

По водопотреблению, измеряемому в м³ воды на 1 тонну продукции, все производства можно разделить на три группы:

маловодоемкие (до 10 м³/т),
средневодоемкие (от 10 до 100)
 и *многоводоемкие* (свыше 100).

К первым относятся производства золота, аммиака, кирпича, керамзита, алкогольных и безалкогольных напитков, сахара, молока и др. Ко второй группе принадлежат заводы по производству полимеров для пластмасс (кроме капрона) и резин, шахты и рудники, НПЗ, лесозаготовительные предприятия и производители изделий из отходов деревопереработки. В третьей группе выделяются химфармзаводы, потребляющие свыше 5000, и железнодорожный транспорт (до 150000), остальные потребители, такие, как черная и цветная металлургия, лакокрасочные, крахмальные заводы и производство капрона, не превышают уровень 100 – 200.

Необходимо отметить, что объем водоотходов не всегда соответствует количеству выбрасываемых с ними загрязнителей. Так, например, шахтные и рудничные воды, воды карьеров и водовыбросы железнодорожного транспорта сравнительно чистые, в то время, как небольшие по объему стоки органических производств нуждаются в специальных многоступенчатых методах очистки.

Еще совсем недавно такие стоки многократно разбавляли перед сбросом в водоемы (на ЦБК – в 5000, на НПЗ – в 30000, а на газогенераторных станциях даже в 300000 раз). В настоящее время это запрещено, поскольку признано, что последствия загрязнения водоемов обходятся дороже, чем самые дорогие способы очистки СВ. Тем не менее и сейчас очистке подвергаются только самые вредные малообъемные стоки, составляющие около 0,2 км³/год при общем годовом сбросе с учетом уменьшения числа предприятий и падения уровня производства в России порядка 50 км³/год..

Несомненно, рентабельность этого вида экологической технологии в дальнейшем будет возрастать из-за увеличивающихся дефицита очищенной воды и стоимости извлекаемых компонентов (уже сейчас из возвращаемых в техническое и сельскохозяйственное использование стоков извлекается около 200 тонн продуктов на сумму порядка 1 млрд. рублей). Благодаря этому большинство очистных сооружений будет переведено на самоокупаемость, несмотря на то, что стоимость очистки 1 м³ СВ может составить 1 – 2 рубля. В результате утилизация воды и твердых отходов СВ превратится в особую отрасль промышленности, развитие которой позволит

уменьшить экологические и экономические трудности современного производства.

Переходя к основному материалу данной главы, отметим, что некоторые вопросы утилизации сточных вод рассмотрены в предыдущих разделах и не нуждаются в подробном изложении.

Характеристика сточных вод важнейших производств приведена в таблице 9.

Таблица 9

Характеристика сточных вод различных производств

Производство, цех, операция, установка	Выход СВ м ³ /т продукции	Содержание мех. взвесей г/дм ³	Плотность г/дм ³	Состав шламов
1	2	3	4	5
Обогащение углей	5,0	250	1,8	Уголь, глина, песок
Обогащение нерудных материалов	5,0	100	2,3	Глина, песок, остаток материала
Обогащение марганцевых руд	4,5	120	3,0	Песок, глина, соединения марганца
Производство огнеупоров	8,0	50	2,3	Глина, кварц, магнезит пылевидные
Мех. обработка металлов	1,0	2,0	2,8	Окислы, соли, песок
Водосливы рудников	0,8	100	2,4	Глина, песок, частицы руды
Рудопромывка	8,5	200	3,7	Глина, песок, порода
Коксохимия	0,7	200	2,2	Кокс-пыль, смолы, органика
Металлопрокат	15	3	4,5	Оксиды железа, песок
Промывка котлоагрегатов	300 на 1 м ³ объема	180	4,0	Оксиды железа, шихтовый унос

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
Агломерационные фабрики	0,6	30	3,5	Пылевидные кокс, руда, известь
Доменные цеха пылеулавливание	2,2	20	4,5	Мелочь агломерата, руды, кокса
Доменные цеха –охлаждение гарнисажа	150	4	2,5	Оксиды железа
Очистка доменного газа, м ³ /10 м ³	6	7	4,5	Оксиды железа, пыль
Очистка газа электропечей, м ³ /10 м ³	4,5	2	4,5	Оксиды железа,пыль, окалина
Очистка конверторного газа, м ³ /10 м ³	4,5	8	4,5	Оксиды железа,кремния, ванадия
Литейное производство	10	70	2,4	Песок, глина, шлак
Травильные цеха	1	0,6	4,7	Оксиды и соли железа
Установки непрерывной разливки стали (УНРС)	До 20 м ³ /г на каждый ручей	7	4,5	Оксиды железа, окалина
Охлаждение и гидравлическая очистка изложниц УНРС	До 450 м ³ /г на весь агрегат	2	3,5	Шлак,окалина, известь
Газогенераторные станции	До 1 м ³ на тонну газифицированного топлива	1,5	1,8	Частицы топлива, смолы, органика
Производство целлюлозы	9	1,8	1,5	Мех. примеси, органика

Окончание таблицы 9

1	2	3	4	5
Хлопчатобу- мажная про- мышленность	280	1,7	1,6	Мин.приме- си, хлопковая пыль,орга- ника, красители
Мыловаренная	80			Жиры
Маргариновая	25			
Другие пищевые производства	4 – 5			

5.2. Сточные воды предприятий по производству и обработке металлов

При производстве 1 млн. т./год черных металлов образуется около 200 млн. м³ сточных вод, уносящих с собой свыше 100 тыс. т. железа. В расчете на общую годовую производительность всех металлургических заводов России потери металлов составляют около 10 млн. т., т.е. не менее 10% годового производства. Значительная часть этого гигантского количества металла уносится со шламами мокрой газоочистки, которые могут быть отфильтрованы, подсушены и возвращены в производство. При этом стоимость возвращаемого материала в 4 – 5 раз ниже, чем стоимость основного сырья (при сравнимом содержании железа). К тому же и фильтраты оказываются достаточно чистыми для технического использования.

Сточные воды предприятий по обработке цветных металлов могут содержать соединения р-элементов (кремния, германия, олова, свинца, алюминия, галлия, висмута), d-элементов (меди, никеля, цинка, кадмия, ртути, хрома) и s-элементов (натрия, калия магния, кальция). Первые используют для получения полупроводников, а также легких и паяльно-лудильных сплавов, вторые – в качестве легирующих компонентов и покрытий, третьи – для производства сверхлегких сплавов и теплоносителей. При извлечении и утилизации этих металлов стоимость очистки 1 м³ СВ снижается в 3 – 4 раза.

Однако при этом необходимо учитывать, что реагентные методы, обеспечивающие извлечение ценных компонентов, не решают проблему утилизации воды – проблему, которая становится все более актуальной, поскольку вместо извлекаемого металла в воду переходит металл реагента.

Поэтому в последние годы все чаще используют более дорогие и менее производительные мембранные и ионообменные процессы, позволяющие получить чистую и сверхчистую воду, используемую в ряде отраслей современной техники.

Здесь необходимо также отметить, что извлечение примесей из СВ более экономично, чем утилизация тех же компонентов из твердой и газовой фазы, поскольку в большинстве случаев их все равно приходится переводить в раствор, что связано со значительными затратами.

Рассмотрим некоторые из разработанных технологий.

В институте ВОДГЕО разработан метод регенерации хромовой кислоты из отработанных концентрированных растворов, образующихся при хромовокислотном травлении стальных, латунных и медных изделий (см. также раздел 2.3.4.).

На аккумуляторных заводах средней мощности образуется до 2500 м³/сут. сточных вод, содержащих соли свинца в количестве 15 – 20 мг/л. Осаждение труднорастворимых солей из таких растворов нецелесообразно, поэтому свинец извлекают селективно с помощью активированного угля. При этом экономия может достигать 300 тыс. рублей в год.

Сточные воды ртутных комбинатов можно очищать путем осаждения оксида щелочными компонентами, получаемыми при пылегазоочистке выбросов трубчатых обжиговых печей (см. также раздел 2.2.2.1).

На радиозаводах при производстве фольгированных плат образуются СВ, содержащие хлорид меди(2+) и хлориды железа(2+) и (3+). Утилизацию этих стоков осуществляют путем цементации меди на железной стружке, а образующееся двухвалентное железо используют для восстановления шестивалентного хрома из СВ отделения хромирования.

При переработке ванадиевых шлако на одном из заводов доизвлекают пятиокись ванадия из СВ путем подкисления их отходящими газами обжиговых печей, что позволяет осуществить девятикратный водооборот.

Сотрудниками института ВОДГЕО разработан метод регенерации алюминатных растворов, получаемых при щелочном травлении деталей из алюминиевых сплавов. 1 м³ отработанного травильного раствора содержит 30 кг алюминия и 144 кг щелочи. При нейтрализации суточного количества СВ извлекается 3 т гидроокиси алюминия с влажностью 80%. Щелочь частично регенерируют с помощью извести, а осадки сульфата и алюмината кальция используют для производства глиноземистого цемента. .

5.3. Сточные воды химической промышленности

На долю химической промышленности приходится около 25% воды, потребляемой всеми отраслями промышленности и на 2 – 3% больше сточных вод, чем сбрасывают остальные отрасли. На некоторых предприятиях в соответствии с требованиями технологии очистка воды и сброс стоков осуществляются уже на стадии начального потребления и на

промежуточных стадиях технологических процессов. В прошлом это приводило к необратимому загрязнению подземных и поверхностных вод промышленных районов, а попытки очищать сбросы – к значительным затратам и отчуждению огромных территорий.

В настоящее время общепринятым направлением в области утилизации стоков химических предприятий являются локальная очистка и создание систем водооборота. Благодаря этому химическая промышленность, долгие годы удерживавшая первенство среди отраслей-загрязнителей гидросферы, отодвинулась в этом отношении на одно из последних мест.

Фенольные стоки. Одной из проблем утилизации СВ в химической промышленности является очистка фенолосодержащих стоков. Так, например, СВ производства фенольных смол содержат до 1% фенола, 2% метилового, 3% бутилового спиртов и до 4% минеральных солей, т.е. десятки килограммов ценных продуктов на 1 м³ стока. Между тем фенол можно практически нацело извлечь экстракцией, спирты – ректификацией, соли выпарить, а воду вернуть в производство.

При получении фенола в качестве отхода получается смола в количестве 0,15 т/т конечного продукта, из которой можно получить неионогенные ПАВ, феноло-формальдегидные смолы новолачного типа, пригодные для модификации резин с целью повышения их устойчивости к действию масел, бензина и других растворителей и для создания пресспорошков, обладающих теми же свойствами.

Имеется опыт использования разбавленных фенольных вод для сельскохозяйственного орошения. Такие воды образуются на коксохимических заводах в количествах от 1 до 20 м³ на 1 тонну сухого кокса. Однако прямое их использование для этих целей невозможно, т.к. они содержат другие примеси, являющиеся дефолиантами (правда, при значительных концентрациях).

Если опасность фенолов для растений является предметом дискуссий, то их вредоносное влияние на водную фауну несомненно, и в этом причина низких значений ПДК фенола в очищаемых СВ. Вот почему столь широк арсенал методов очистки СВ от фенола (табл. 10).

Роданистые стоки. Роданиды (общее название тиоцианатов и изотиоцианатов) – важные химические продукты, которые могут быть использованы при извлечении золота и серебра из рудного и вторичного сырья. Большую часть их получают при обезвреживании цианистых соединений, содержащихся в коксовом газе.

Для этого газ пропускают через раствор дисульфидов калия, натрия или аммония. Цианиды реагируют с указанными соединениями, образуя нетоксичные тиоцианат- (SCN⁻) или изотиоцианат- (NCS⁻) ионы :



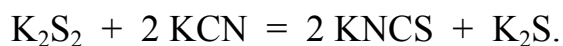


Таблица 10

Эффективность и стоимость обесфеноливания сточных вод

Метод обработки СВ	Содержание фенола, мг/л		Стоимость извлечения 1 кг, долларов
	Начальное	Конечное	
Экстракция	2000	40	1,8
Адсорбция на угле	200	20	1,53
Ионный обмен	4200	42	0,3
Пеноулавливание	50	7	0,2
Электродиализ	2000	100	5,5
Аэрация	1000	150	0,02
Перхлорация	5 – 150	0	0,3
Озонирование	100 – 2000	0 – 20	0,79
Сжигание	5000	0	0,86

При этом образуются СВ, содержащие от 8 до 12% роданидов аммония или калия. Полученные растворы упаривают, соли перекристаллизовывают и продают в качестве товарных продуктов. В частности, они могут быть использованы в качестве дефолиантов. Например, путем орошения 5%-ным раствором осуществляется предуборочное удаление листьев хлопчатника. При поливе 9%-ным раствором роданидов в количестве 1 л на 1 м² плотного травянистого покрова полное разрушение растений наступает через 15 – 20 дней.

Стоки органических производств. Стоки производства диметилацетамида подвергают щелочному гидролизу, возвращая в производство до 35 тонн диметиламина на каждую тысячу кубометров СВ.

Из СВ производства нитрокрезола можно регенерировать уксусную кислоту, из стоков производства синтетических жирных кислот – водорастворимые низкомолекулярные кислоты (НМК). Они же образуются при окислении парафиновых углеводородов в количестве 130 т на тонну парафина. В Волгодонском филиале института ВНИИСинЖ производят концентрат этих кислот, применяемый для обработки забоев и предзабойных зон газовых и нефтяных скважин. Особенно интересными являются исследования, показавшие, что эти кислоты являются интенсификаторами помола цементных клинкеров, высаливателями при деминерализации нефтей, реагентами для гидролиза древесины. Из концентратов НМК можно получать индивидуальные кислоты (C₁ – C₄) –

муравьиную (HCOOH), уксусную (CH_3COOH), пропионовую ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) и масляную ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$)

Стоки производства синтетических каучуков. Немногие виды стоков органических производств содержат такие количества ионов цинка, магния, железа, алюминия, титана, хрома и ванадия. Индивидуализация этих отходов нерентабельна, однако сухой коллективный концентрат оксидов этих металлов нашел применение при изготовлении наполнителей для шпаклевочных и красочных составов, резко улучшающих их эксплуатационные качества (удобнонаносимость, безугадочность, водостойкость, атмосферостойкость и др.).

Наибольшее количество осадков образуется при производстве вязких волокон – до $2000 \text{ м}^3/\text{сут}$ при влажности 98 – 99%. Эти осадки могут быть использованы для изготовления строительных блоков, теплоизоляции плит и других материалов. Из сточных вод производства искусственных волокон можно извлекать цинк и сероуглерод.

Оросительные системы на базе использования СВ. Сточные воды, не имеющие токсических соединений и содержащие полезные для растений компоненты, могут быть использованы для орошения сельскохозяйственных угодий. Особенно эффективным оказался опыт полива косточковых и ягодных культур. В связи с этим многие химические комбинаты Юга России и Украины на свои средства строят оросительные системы для близлежащих сельскохозяйственных предприятий.

5.4. Сточные воды нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности

Ввиду относительной простоты разделения органической и водной фаз положение с очисткой СВ в указанных отраслях можно признать достаточно благополучным. К тому же 90% всех СВ утилизируют путем использования в системах заводнения выработанных и частично выработанных скважин. Благодаря этому обеспечивается замкнутый цикл водоснабжения, поддерживается чистота водоисточников, снижается объем потребления пресной воды и увеличивается нефтеотдача месторождений.

Однако и здесь не все так просто, как может показаться. Дело в том, что с возрастанием цен на нефть и нефтепродукты, увеличением дефицита пресной воды и возрастанием штрафов за сброс неочищенных стоков все более актуальными становятся разработка и внедрение методов глубокой очистки СВ от нефтепродуктов. Поэтому предприятия все чаще предпочитают выделять ценные составляющие нефтесточков, очищать СВ и сбрасывать их в водоемы, а заводнение выработанных пластов осуществлять за счет использования СВ соседних предприятий. неорганического профиля.

Таким образом, современная схема очистки нефтесточков должна включать системы выделения как органических, так и неорганических

компонентов и завершаться стадиями удаления микропримесей и получения опресненной воды.

5.5. Утилизация шахтных вод

Шахтные воды (ШВ) – своего рода «зеркало» конкретного горнорудного бассейна., отражающее состав породообразующих материалов и добываемого сырья. Так, например, ШВ Донбасса содержат примеси серы, кальция, натрия, магния, ртути, германия, ШВ Кузбасса – значительные количества тяжелых металлов, рудничные воды золотодобывающих предприятий Колымы, Забайкалья и Урала – золото, серебро, медь. В любых ШВ содержатся значительные количества железа, а многие (например, ШВ Нелидовского бурогоугольного месторождения) по своему составу приближаются к высококачественным минеральным водам.

Многие ШВ, не содержащие вредных примесей, а таких, по разным подсчетам, около 20%, широко используются в оросительных системах.

Системы очистки ШВ во многом напоминают обычные предприятия по водоподготовке и получению питьевых вод. Отходы этих систем представляют собой ценные продукты – хлориды натрия, кальция и магния, а также микроэлементы – бор, кобальт, марганец, цинк. К сожалению, ввиду малых содержаний, до сих пор не разработаны схемы получения индивидуальных соединений всех элементов, содержащихся в сточных водах, поэтому нередко концентраты примесей очищаемых ШВ направляют на шламовые поля или закачивают в поглощающие водоносные горизонты.

5.6. Примеси сточных вод текстильной и легкой промышленности

В настоящее время текстильная промышленность в значительной степени базируется на синтетических материалах. Технологии утилизации отходов этих производств описаны выше (см. раздел 3.1). Ниже рассмотрены вопросы утилизации СВ предприятий, использующих природное сырье – шерсть, шелк, хлопок, лен, кожу и целлюлозу.

Сточные воды предприятий по обработке шерсти содержат шерстяной жир, остатки шерсти, механические примеси растительного, органического и минерального происхождения, растворимые органические и неорганические соединения. Большая часть примесей – сильнейшие оксиды, стимуляторы вредной и подавители полезной флоры. К тому же они очень медленно осаждаются и обезвоживаются. Применение ПАВ позволяет осадить шлам, составляющий до 10% от общего объема стоков (влажность 85%, плотность 1,1 кг/дм³, зольность сухой массы – 75%). Выход жира при механическом отделении не превышает 50%, при экстракционном – 95%. Шерстяной жир применяется при изготовлении парфюмерных препаратов и высококачественных моющих средств. Выход жира и других компонентов растет с увеличением глубины и качества обработки шерсти. Так, при выработке грубой, полутонкой и тонкой шерсти

количество (кг/т) жира составляет 50, 200 и 350; потовых компонентов – 120, 160 и 170; механических примесей - 300, 500 и 700, волокон – 2, 4 и 6.

Отделочное хлопчатобумажное производство мощностью 130 т/сут по тканям сбрасывает в канализацию до 36 тыс.м³ СВ, содержащих 5,6 т нецеллюлозных хлопковых примесей, 12,4 т минеральных частиц, 2,0 т собственной и 2,0 т привнесенной органики, в основном ПАВ, отделочных, вспомогательных и красящих компонентов. Между тем стоки хлопчатобумажных фабрик могут быть с успехом использованы для полива пастбищных угодий. Это доказано работами ВНИИСВ. ЦНИИСВ и Тимирязевской сельскохозяйственной академии.

5.7. Сточные воды пищевой промышленности

Водоотведение большинства единичных пищевых предприятий сравнительно невелико (есть исключения, например, спиртовые заводы) , однако их количество в десятки и сотни раз превышает количество предприятий всех других отраслей. Отсюда огромная водоемкость пищевой промышленности в целом. Проблема усугубляется также и тем, что пищевые предприятия потребляют только питьевую, а в ряде производств – специально очищенную питьевую воду, не говоря уже о том, что многие из них ставятся на базе чистейших природных вод. Поэтому на пищевых заводах очень сложной является и проблема организации водооборота.

Следует учитывать также и специфичность отходов предприятий пищевой отрасли. В подавляющем большинстве случаев это компоненты, катастрофически влияющие на гидросферу и в то же время ценное биоорганическое сырье, для утилизации которого не требуются какие-либо сложные методы , а в качестве потребителей утилизаторов выступают родственные отрасли – растениеводство и кормопроизводство.

Так, например, барда из сточных вод спиртозаводов после сгущения или сушки используется как добавка к сочным кормам или травяной муке. На некоторых заводах из барды получают каротин, витамин В₁₂ и другие ценные соединения. Сброженные отходы пивоваренных заводов закачивают на иловые и компостные площадки и после кратковременной выдержки направляют на поля в качестве добавок, повышающих содержание гумуса, улучшающих структуру, увеличивающих влагоемкость, удерживающих химические удобрения в почвах .

Сахаросодержащие отходы, получаемые при производстве лимонной кислоты, спирта и фруктово-овощных консервов, используются для выращивания белковых кормовых дрожжей.

Особое место среди СВ пищевых производств занимают стоки мясо-молочных комбинатов вследствие высокого содержания трудноотделяемых жиров. На крупных колбасных заводах (производительностью свыше 100 т/сут) жиры и взвешенные вещества отделяют от воды методом флотации. На молочных комбинатах дело осложняется образованием большого

количества эмульсий, однако при этом все же могут быть использованы практически все компоненты молочного сырья. Тем не менее, в реальных условиях до 70% полезных продуктов, в том числе 99% сыворотки, попадают в сточные воды.

Так, например, предприятия молочной промышленности США ежегодно сбрасывают около 9 млрд. м³ сыворотки, содержащей до 0,5 млн. т. твердой фазы – ценнейшего протеинового сырья. Это при том, что сыворотка резко повышает фосфатное загрязнение водоемов и снижает эффективность работы очистных систем. Все в данном случае указывает на то, что очистка стоков такого рода предприятий *до* сброса намного экономичнее, чем *после* сброса в водоемы, когда получаемые рафинаты теряют от 50 до 90% своей первоначальной биологической ценности. К тому же после локальной очистки сточные воды могут быть направлены непосредственно на БОС для кондиционирования по индексу БПК или включены в цикл производственного водооборота.

Кстати, высокий индекс БПК – один из основных отрицательных показателей качества СВ пищевых предприятий. Он составляет в стоках консервных цехов – 1450, боен и молокозаводов – 1800, после обработки сельди – 7800, крахмальных заводов – 11000, производства белковых препаратов – 16000, при получении пивных дрожжей – 30000 мг/л. Снижение БПК до величин 600 – 3500 мг/л обеспечивается удалением протеинов, жиров, углеводов и низкомолекулярных органических соединений путем трехступенчатой очистки. Первая ступень служит для механического, вторая – для физико-химического и третья – для химического удаления указанных продуктов. Осадки после первой и второй стадий очистки содержат 45 – 70% протеинов и полипептидов и могут быть использованы на корм скоту.

Утилизация жировых компонентов СВ предприятий масложировой промышленности позволяет получить около 40000 т. жировых веществ из 200000 м³ стоков и обеспечить высококачественным сырьем кормопроизводство, мыловаренную отрасль, промышленность синтетических моющих средств, производство косметики, лакокрасочных материалов, взрывчатых веществ и др.

Сточные воды крахмальных и сахарных заводов также сильно загрязняют водоемы и в то же время без существенных затрат могут быть направлены на орошение и удобрение сельскохозяйственных культур, в том числе и тех, которые служат сырьем для получения крахмала и сахара – картофеля и свеклы, чрезвычайно требовательных к подкормке. В 1000 м³ подобных стоков содержатся десятки килограммов азота, калия, кальция и фосфора, почти все виды микроудобрений и витаминов.

5.8. Утилизация примесей бытовых сточных вод

Ранее было указано на два фундаментальных свойства бытовых отходов – высокую степень децентрализации и большое разнообразие форм. Здесь необходимо отметить, что это касается только так называемых *неканализуемых*, в основном твердых бытовых отходов. Жидкие отходы, основу которых составляют бытовые сточные воды (БСВ), в большей своей части поступают в канализацию и далее в локальные и городские очистные сооружения. И здесь следует учитывать не столько разнообразие форм, сколько различия в составе, хотя последние не столь велики, как у промышленных СВ и определяются в основном масштабами и поясным расположением мегаполисов.

Мировой опыт утилизации БСВ

За рубежом в малых поселениях практикуется совместное компостирование и прессование осадков канализации и органической части городского мусора и использование полученных брикетов в качестве топлива.

В мегаполисах осадки очистных сооружений находят более квалифицированное применение: их сбраживают, обезвреживают, отделяют неорганику и направляют в сельские хозяйства в качестве удобрений. Подача жидких пульп такого рода на поля фермеров является наиболее дешевым и простым методом удаления городских канализированных отходов. Она остается рентабельной при перекачке до 80 км, поскольку при этом исключается загрязнение земли, воздуха и воды, а жидкий сброженный осадок является прекрасным комплексным удобрением и структурирующим компонентом. Неорганическую часть осадков обычно сушат, озонуют, смешивают с вяжущими и используют как наполнители при производстве строительных материалов и пластмасс.

Высококачественные удобрения получают также при смешивании суммарных осадков сточных вод с органическими отходами сельскохозяйственного производства. В смеси добавляют азотно- и сернокислотные компоненты, хлопковую муку, крахмал, полученные пасты гранулируют при 93°C.

Из иловых жидкостей метантенков городских БОС извлекают до 50% нитратов, 20 – 40% фосфатов и 5% других растворимых веществ.

Активные илы БОС мегаполисов могут быть использованы для удобрения почв в городских парках и в зонах отдыха. Однако активные илы – не только готовое удобрение, но и ценное промышленное сырье. В расчете на 1 тонну сухого вещества они содержат до 500 кг белка, до 200 кг растворимых, до 300 кг нерастворимых минеральных солей и граммовые количества витаминов, главным образом В₁₂. Извлечение этих ценных компонентов компенсирует затраты на уплотнение, обезвоживание и сушку илов, которые очень трудно поддаются этим видам обработки вследствие

бактериального происхождения, мельчайшей структуры примесей, малых концентраций сухих веществ и высокой степени их гидратации.

Городские БСВ, содержащие детергенты и радиоактивные вещества, можно применять для дождевания и удобрения почв с целью культивирования высокоурожайных трав в запретных зонах, в зонах отчуждения АЭС, на редко используемых военных полигонах и на технических безлюдных территориях. Это имеет большое значение, поскольку растения обладают высокой извлекающей, концентрирующей и удерживающей способностью по отношению к указанным вредным компонентам. Ежегодное скашивание и сжигание зараженной растительности позволяет на несколько порядков сконцентрировать нуклиды для последующего капсулирования и захоронения.

Значительный эффект может быть получен при смешивании БСВ городов и стоков животноводческих ферм. Жидкие смеси такого рода отстаивают, сбраживают, осадки используют как концентрированные удобрения, верхние сливы – для орошения, а выделяющиеся газы и тепло утилизируют при окультуривании открытых водоемов, увеличивая скорость роста планктона и рыбной молоди.

На крупных промышленных установках используют в основном два способа утилизации БСВ – известковый и сернокислотный. Первый позволяет извлечь высокодисперсные оксиды и фосфаты кальция и магния, второй – сульфаты и фосфорную кислоту.

Теоретически, учитывая значительное содержание органики, утилизацию БСВ можно осуществить и в сравнительно малых масштабах. Так, например, в Англии разработана схема установки для очистки бытовых сточных вод многоквартирного жилого дома. После рекуперации с применением дешевых окислителей и коагулянтов, отстаивания и фильтрации вода используется для стирки белья, в душевых и туалетах, для орошения лужаек, сада и огорода, а осадки сжигаются в котельной, отапливающей дом и снабжающей теплом установку для обработки БСВ. Печная зола используется для подсыпки дорог.

БСВ могут быть непосредственно использованы для орошения сельскохозяйственных угодий, если они содержат (мг/л) не более: 100 – нефтепродуктов, 250 – фенола, 100 – формальдегида, 1000 – хрома, 2000 – меди, 160 – свинца и до 1000 – других наиболее распространенных элементов. При этом доля БСВ, поступающих на орошение, может достигать 80%, а площадь орошаемых земель – 11 млн. га.

В заключение оценим ресурсы и основные направления утилизации БСВ. Среднегодовой организованный сброс БСВ в мировом масштабе можно оценить числом 200000 млн. м³/год. Этими водами можно оросить 20 млн. га сельскохозяйственных угодий, внося при этом на 1 га в идеально усвояемых формах не менее (кг): 20 – азота, 20 – фосфора, 10 – калия и, что самое важное, практически все виды микроудобрений из 50, требуемых для

жизнедеятельности растений. Орошаемые таким способом земли не нуждаются ни в поливе, ни в дополнительных дозах удобрений.

Тем не менее такой способ крупномасштабного использования БСВ не считается в настоящее время экономически выгодным. Причина в том, что этот способ ведет к невозвратным потерям большого числа ценных компонентов, выделение и использование которых намного повысило бы эффективность утилизации БСВ.

Основной доход, который общество могло бы получить от утилизации БСВ, достижим при развитии следующих основных направлений.

1. Выделение и переработка активных илов с целью получения биологически активных веществ.
2. Сбраживание осадков и последующее раздельное использование осветленных БСВ для полива и осадков для удобрения почв.
3. Использование жировых составляющих осадков БСВ для производства детергентов, ароматических и косметических средств.
4. Получение витамина В₁₂ из сухого активного ила.
5. Использование горючих газов, получаемых при сбраживании осадков, для производства электроэнергии и тепла.

Список рекомендуемых библиографических источников

1. Родионов А.И. и др. Техника защиты окружающей среды/ Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 512 с.: ил.
2. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. – М.: Химия, 1978. – 280 с.: ил.
3. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств.- М.: Химия, 1982.- 288 с.: ил.
4. Химия промышленных сточных вод. Пер. с англ. – М.: Химия, 1983.- 360 с.: ил.
5. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов/ Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С. Учебное пособие для вузов.- М.: Химия, 1985. – 352 с.: ил.
6. Процессы и аппараты химической промышленности: Учебник для техникумов/ П.Г.Родионов, М.И.Курочкин, Ю.Я.Мозжерин и др.-Л.: Химия, 1989.-560 с.:ил.
7. Металлургия редких металлов. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Учебник для вузов.-М.: Metallurgy, 1991, 432 с. .ил.
8. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. – Л.: Химия, 1982.-264 с., ил.
9. Королёв В.А. Очистка грунтов от загрязнений. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика, 2001.– 365 с.: ил.
10. Вавилин О.А. Защита атмосферного воздуха от промышленных выбросов гидролизных предприятий. – М.: Лесная промышленность. 1986. – 174 с.: ил.
11. Косов В.И, Иванов В.Н., Сухарукова Р.В. – Тверь.: Издательство ТГТУ, 2000. – 344 с.: ил.

Конец текста

