

Методологические подходы к переработке солевых отходов, образующихся при термическом обезвреживании реакционных масс от фосфорорганических отравляющих веществ на объектах по уничтожению химического оружия

© 2011. В. Б. Кондратьев, д.т.н., ген. директор,
 М. В. Корольков, нач. отделения, Н. А. Костинова, к.х.н., нач. отдела,
 Л. Н. Рысюк, нач. лаборатории, О. О. Шибков, к.т.н., нач. сектора,
 Государственный научно-исследовательский институт
 органической химии и технологии,
 e-mail: demprog@gosniiocht

Исследован вопрос утилизации солевых отходов, образующихся при термическом обезвреживании реакционных масс от фосфорорганических отравляющих веществ. Для выбора направления использования солевых отходов проводилась оценка по шести различным критериям. Намечены возможные способы утилизации отходов с учётом их основных параметров, таких как токсичность, химический состав, агрегатное состояние.

The problem of the disposal of waste produced by thermal clearance of the reactive pulp from organophosphorus compounds has been investigated. Six criteria were used for choosing the ways of utilizing salt waste. The suitable methods of recycling are suggested taking into account such parameters as toxicity, state of matter, chemical composition.

Ключевые слова: солевые отходы, термическая переработка, сырьё, минеральные удобрения, вяжущий агент

Key words: waste, thermal neutralization, raw, fertilizers, astringent

При современном уровне и масштабах потребления природных сырьевых материалов значение фактора полноты использования и вовлечения в общественное производство вторичных материальных ресурсов имеет первостепенное значение. Роль этого фактора особенно велика при оценке экономической эффективности народного хозяйства в различных его отраслях, в том числе отходов производств, сельского хозяйства и некондиционных природных полезных ископаемых.

Разработка и освоение безотходных технологий имеют важное значение для предприятий химической, горно-химической, микробиологической, металлургической, угольной, строительной и других ресурсоёмких отраслей промышленности.

Целью данной работы является поиск путей утилизации солевых отходов, образующихся при переработке реакционных масс от детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) на объектах по уничтожению химического оружия.

Для выбора направления использования каждый вид промышленного отхода должен пройти несколько уровней оценки по различным критериям с учётом основных пара-

метров. Основные параметры, характеризующие любой промышленный отход: химико-минералогический состав, агрегатное состояние и объём образования.

Первый уровень – оценка по токсичности.

Токсичность отхода оценивается путём сравнения состава с ПДК канцерогенных (токсичных) веществ и элементов. При этом возможны три варианта:

1. Отход содержит значительное количество токсичных веществ, концентрация которых превышает ПДК.

2. Отход с небольшим количеством тяжёлых металлов.

3. Отход не содержит вредных веществ.

В первом случае отход без специальных мер очистки не может быть использован при производстве строительных материалов и должен быть направлен на захоронение. При наличии в составе отхода примесей тяжёлых металлов можно рекомендовать использовать его в обжиговых технологиях при условии образования в массе достаточного для концентрации (капсулирования) тяжёлых металлов расплава. При отсутствии токсичных элементов рассматриваемый отход рекомендуется ко второму уровню оценки.

Второй уровень – оценка по химико-минералогическому составу. Химико-минералогический состав является определяющим фактором выбора направления использования. Для объективной оценки необходимо определить: органическую и минеральную часть; вид органических веществ (масла, смолы, битумы, дёгти, растительные остатки и т. п.); в минеральной части кроме содержания основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) необходимо знать элементарный состав с целью выявления редкоземельных металлов, а также наличие и количество аморфных компонентов.

По соотношению между органической и минеральной частью, с ориентацией на использование в строительных материалах, все отходы, как это принято, следует подразделять на три группы: органические, органо-минеральные и минеральные.

Введение в качестве критерия содержание аморфных компонентов позволяет минеральные отходы разделить также на три группы: активные (в случае преобладания аморфных фаз), инертно-активные (при незначительном содержании аморфных фаз), а оставшиеся компоненты следует отнести к инертным (при отсутствии аморфных компонентов).

Первый и второй уровни оценки следует считать подготовительными, раскрывающими основную специфику анализируемого отхода. Конкретные рекомендации по применению в строительных материалах можно получить на следующих уровнях оценки.

Третий уровень – выбор из числа отходов готовых строительных материалов, агропромышленных химикатов или их компонентов. В некоторых случаях отход по химико-минералогическому составу является готовым сырьём. При этом, в первую очередь, обращают внимание на его активность. Поэтому анализируемый отход, попавший в группу «активный» или «инертно-активный», можно рекомендовать в качестве активной минеральной добавки в составы пуццоланового портландцемента и смешанных вяжущих.

Оценочным критерием всех остальных групп является минеральный состав традиционных материалов. Химико-минералогический состав в этом случае сопоставляется с составом традиционных строительных материалов из соответствующей группы по количеству преобладающих минералов. На данном этапе оценки возможны два варианта: в случае совпадения сравниваемых параметров отход оценивается как готовый строительный мате-

риал, в противном случае отход рекомендуется для дальнейшей оценки.

Четвёртый уровень – выбор из числа отходов готовых сырьевых смесей (шихт) для производства готовой продукции. Отдельные виды отходов, такие как гранитные отсевы для производства кирпича, могут стать готовым сырьём (сырьевой смесью) или основным сырьём для производства строительных материалов. Чтобы выделить такие отходы, химический состав отхода сопоставляется с химическим составом сырьевых смесей для производства строительных материалов. Если анализируемый отход по химико-минералогическому составу не соответствует известным строительным материалам, его следует рассматривать как компонент сырьевых смесей, а выпуск строительных материалов на основе его возможен только при работе на искусственных, в достаточной степени гомогенизированных, шихтах.

Пятый уровень – оценка по агрегатному состоянию. Условия образования отходов сказываются на их агрегатном состоянии. По агрегатному состоянию выделяют: твёрдые – сыпучие (кусковые, порошковые дисперсные и высокодисперсные), волокнистые, жидкие – эмульсии, сточные воды; пастообразные – шламы, осадки, концентрированные эмульсии.

Шестой уровень – оценка по объёму образования.

По объёму образования все отходы можно разделить на многотоннажные и малотоннажные. Объём образования определяет функциональное назначение его: многотоннажным отходам отводится роль основного сырья, а малотоннажным – роль корректирующих добавок. После такой многоуровневой оценки отход приобретает определённый статус.

Анализ характеристических параметров солевых отходов, образующихся на модульной установке по переработке реакционных масс на ОУХО в пос. Мирный Кировской области и в пос. Леонидовка Пензенской области

Солевые отходы образуются в результате термической деструкции реакционных масс, получаемых при уничтожении ФОВ. Образующиеся при этом газовые потоки, в основном представляющие собой оксиды фосфора и серы, через камеру дожига направляются в систему очистки. Система очистки состоит из реакторов-охладителей (полюе прямо-

точные скрубберы с конфузурным входом газов) и двух параллельно установленных рукавных фильтров.

Для снижения температуры дымовых газов после реакторов-охладителей до нормируемого значения 200 °С перед рукавными фильтрами предусматривается узел подсоса атмосферного воздуха.

Дымовые газы, отходящие от печей сжигания реакционных масс (РМ), подлежат обработке 20%-ной суспензией гидрата окиси кальция в реакторах-охладителях.

Количество воды в поглотительной суспензии определяется из расчёта её расхода на испарительное охлаждение дымовых газов в реакторе.

В скрубберах осуществляется так называемая полусухая абсорбция, заключающаяся в очистке дымовых газов за счёт абсорбции удалённых газообразных примесей каплями суспензии поглотителя – гидроксида кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образовавшиеся при этом твёрдые частицы частично осаждаются в реакторе, а частично уносятся вместе с дымовыми газами во вторую ступень очистки – рукавные фильтры. Очищенные от взвешенных частиц в рукавном фильтре дымовые газы вентиляторами отводятся в дымовую трубу. Улов-

ленные в аппаратах газоочистки продукты отводятся из них через шлюзовые питатели в транспортную систему, по которой подаются в накопительный бункер. Из бункера твёрдые отходы затариваются в бочки ёмкостью 200 л.

В ходе работы проводились исследования солевых отходов, образующихся при термической переработке реакционной массы гидролизата ОВ типа Vx, и реакционной массы от детоксикации зомана рецептурой РД-4М на объектах в пос. Леонидовка Пензенской области и пос. Мирный Кировской области.

Полученные образцы солевых отходов были подвергнуты анализу для определения остаточного содержания ОВ. В соответствии с результатами исследований в исследуемых солевых отходах содержание ОВ меньше ПДК. Незначительное превышение ПДК наблюдалось в солевых отходах, образующихся при термической переработке реакционной массы гидролизата ОВ типа Vx, из скруббера (А) и рукавного фильтра (А) на объекте в пос. Леонидовка Пензенской области. Для снижения содержания ОВ до уровня ПДК требуется дополнительная обработка, после чего солевые отходы можно рекомендовать ко второму уровню оценки.

Таблица 1

Состав солевых отходов, образующихся при термической переработке реакционной массы гидролизата ОВ типа Vx на объекте в пос. Мирный Кировской области

Наименование компонента	Место отбора объединённой пробы солевых отходов	
	Скруббер	Рукавный фильтр
	Содержание компонентов, %	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6,9±1,7	–
CaCO_3	50,5±12,6	36,3±9,1
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,4±6,3	48,3±12,1
CaSO_4	17,3±4,3	15,4±3,9
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	–	–

Примечание: «–» – не обнаружено.

Таблица 2

Состав солевых отходов, образующихся при термической переработке реакционной массы гидролизата ОВ типа Vx на объекте в пос. Леонидовка Пензенской области

Наименование компонента	Место отбора объединённой пробы солевых отходов			
	Скруббер (А)	Скруббер (Б)	Рукавный фильтр (А)	Рукавный фильтр (Б)
	Содержание компонентов, %			
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5,00±1,25	4,50±1,13	1,50±0,38	1,20±0,30
CaCO_3	68,00±17,0	60,00±15,0	31,00±7,75	40,00±10,00
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	20,50±5,13	22,8±5,70	51,00±12,75	46,00±11,50
CaSO_4	6,50±1,63	12,70±3,18	17,50±4,38	13,80±3,450
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	–	4,50±1,13	–	–

Примечание: «–» – не обнаружено.

Таблица 3

Состав солевых отходов, образующихся при термической переработке реакционной массы от детоксикации зомана рецептурой РД-4М на объекте в пос. Леонидовка Пензенской области

Наименование компонента	Место отбора объединённой пробы солевых отходов	
	Скруббер	Рукавный фильтр
	Содержание компонентов, %	
Ca(OH) ₂	4	—
CaCO ₃	77,1	4
Ca ₃ (PO ₄) ₂	8,7	89,3
CaF ₂	0,4	0,03
CaSO ₄	3,95	2
Водорастворимые соли калия	2	2,2
Примеси	3,85	2,47

Таблица 4

Состав солевых отходов, образующихся при термической переработке реакционной массы от детоксикации зомана рецептурой РД-4М на объекте в пос. Мирный Кировской области

Наименование компонента	Место отбора объединённой пробы солевых отходов	
	Скруббер	Рукавный фильтр
	Содержание компонентов, %	
Ca(OH) ₂	2,2	—
CaCO ₃	13,2	5,2
Ca ₃ (PO ₄) ₂	55,1	86,1
CaF ₂	0,03	0,03
CaSO ₄	26	5
Водорастворимые соли калия	0,3	0,3
Примеси	3,17	3,37

Качественный и количественный составы исследуемых солевых отходов представлены в таблицах 1–4.

Как видно из таблиц, солевые отходы в основном представляют собой смесь минеральных веществ. Содержание органических веществ маловероятно. Следовательно, по второму уровню оценки исследуемые солевые отходы входят в минеральную группу.

По третьему уровню анализ показал, что солевые отходы не являются готовым строительным материалом. Однако присутствие в составе карбонатов и сульфатов, а также ряда других «активных» и «вяжущих» компонентов позволяет после проведения обработки использовать солевые отходы в качестве добавок в композиции для строительных материалов.

Исследование системы CaSO₄-H₂O имеет важное научное и практическое значение, так как оно связано с проблемой производства и применения гипсовых вяжущих веществ.

Попутные продукты, содержащие сульфаты кальция, можно использовать как добавку-регулятор процессов схватывания при производстве портландцемента. При этом в сравнении с производством гипсовых вяжущих ве-

ществ затраты на подготовку попутного продукта могут быть невысокими. В соответствии с требованиями цементной промышленности попутный продукт гранулируется, регламентируются влажность, зерновой состав гранул. По возможному объёму переработки попутных продуктов их использование в качестве добавки к клинкеру портландцемента занимает второе место после производства гипсовых вяжущих веществ.

Для этих целей возможно использовать фосфогипс, схожий по составу с имеющимися на объекте по уничтожению химического оружия соевыми отходами. Фосфогипс содержит примеси (фториды, фосфаты), которые могут отрицательно влиять на гидратацию клинкерных минералов портландцемента и прочность искусственного камня, поэтому фосфогипс, содержащий повышенное количество примесей, иногда обогащают.

Анализ состава исследуемых солевых отходов показал наличие в их составе фосфатов кальция. Известно, что кальциевые соли фосфорной (ортофосфорной кислоты) используются в качестве простых фосфорных удобрений. В отличие от калийных и азотных удо-

бренний фосфорные удобрения обладают различной растворимостью, которая зависит от природы соли. По растворимости фосфорные удобрения делятся на растворимые (группа 1); растворимые в органических кислотах (группа 2); нерастворимые или растворимые только в сильных минеральных кислотах (группа 3). Получаемые в ходе эксперимента дигидро(орто)фосфат кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) и гидро(орто)фосфат (CaHPO_4) относятся к первой и второй группам соответственно [1].

Сырьём для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты и элементарного фосфора служат природные фосфатные руды: апатиты и фосфориты. Основным фосфорсодержащим компонентом в них являются двойные соли трикальцийфосфата состава $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaX}_2$, где X-фтор, хлор, гидроксильная группа. Наиболее распространены в природе фторапатиты – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaF}_2$ или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [2, 3]. Следовательно, по четвёртому уровню оценки солевые отходы могут быть использованы в качестве сырья для производства минеральных удобрений.

По пятому уровню солевые отходы представляют собой твёрдый сыпучий продукт с присутствием некоторого количества влаги сразу после образования, однако при хранении следы влаги практически исчезают.

По шестому уровню общий объём образующихся солевых отходов на рассматриваемых объектах находится на уровне 28000 т без

учёта избытка подаваемого щелочного агента и инертных наполнителей (например, карбоната кальция). В связи с отсутствием технологических решений по ряду объектов суммарное количество образующихся солевых отходов с учётом всех составляющих оценивается на уровне 55000 т. С точки зрения промышленных производств, связанных со строительной или агропромышленной отраслями, данные объёмы производства относятся к малотоннажным.

Таким образом, предварительная технико-экономическая оценка различных путей обращения с солевыми отходами позволяет сделать однозначный вывод: приоритетным направлением при проведении дальнейших исследований должна стать ориентация на потребности ведущих предприятий-производителей продукции на основе минеральных веществ, в частности производства строительных материалов (цементов, гипсов, керамических материалов и т. д.), а также фосфорных удобрений.

Литература

1. Соколов Р.С. Химическая технология. Москва: Владос, 2000. Т. 1.
2. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: «Химия», 1987.
3. Турчин Ф.В. Минеральные удобрения и их применение. М.: Изд. АН. СССР, 1943.