

Возможные перспективы использования солевых отходов, образующихся при термической обработке реакционной массы от фосфорорганических отравляющих веществ

© 2014. Т. В. Воробьёв, к.т.н., начальник управления,
Д. А. Зыгин к.х.н., начальник отдела, Е. А. Василькова, н.с.,
Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
e-mail: fubhuho@mail.ru

Материал данной статьи включает технико-экономическую оценку использования твёрдых солевых отходов, образующихся после термической переработки реакционных масс, содержащих сульфаты, фосфаты и фториды кальция, калия на объектах хранения и уничтожения химического оружия. Анализ различных вариантов показал, что наиболее рентабельно использовать кальциевые и калиевые соли в смеси сульфатов и фосфатов в качестве сырья для производства фосфорных и смешанных фосфорно-калиевых удобрений. Наряду с этим предлагается отходы, образующиеся в виде попутных продуктов, содержащие сульфаты кальция, использовать в производстве строительных материалов (цементов, гипсов, керамических материалов и т. д.). Рассматривается вариант размещения для этих целей производств солевых отходов на нескольких объектах уничтожения химического оружия, однако наиболее эффективным путём утилизации солевых отходов является их безвозмездная или возмездная передача третьим лицам.

The paper includes technoeconomic assessment of using solid salt residues formed after thermal treatment of the reaction masses containing sulfates, phosphates, and fluorides of calcium and potassium at chemical weapons storage and destruction plants. Analysis of the various variants has revealed that it is the most profitable to use calcium and potassium salts of a mixture of sulfates and phosphates as a raw material for the producing phosphoric and mixed phosphorous-potassium fertilizers. In addition, we offer to use the wastes, the by-products containing calcium sulfates, in producing building materials (cement, plaster, ceramic materials, etc.). For this purpose we consider accommodation of salt waste production at several chemical weapons destruction plants, though the most effective way of salt waste recycling is their transfer to the third parties, either free of charge or for a fee.

Ключевые слова: солевые отходы, технико-экономическая оценка переработки, минеральные фосфорные удобрения, производство портландцемента.

Keywords: salt waste, technical and economic assessment of processing, mineral phosphate fertilizers, Portland cement production.

Утилизация отходов промышленных производств является очень важной проблемой, решение которой способствует снижению негативного воздействия опасных производственных объектов на окружающую природную среду.

Уничтожение реакционных масс, образовавшихся в результате детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ, в Российской Федерации предусматривается осуществлять двумя способами: на объекте по уничтожению химического оружия «Щучье» Курганской области методом битумирования, а на других объектах с использованием высокотемпературных методов.

В настоящее время на объектах по уничтожению химического оружия «Марадыков-

ский» Кировской области и «Леонидовка» Пензенской области реакционная масса, получаемая при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ, уничтожается методом термической деструкции. При этом образующиеся газовые потоки, в основном представляющие собой оксиды фосфора и серы, через камеру дожигания направляются в систему очистки отходящих газов. Установка очистки отходящих газов состоит из реакторов-охладителей (полые прямоточные скрубберы с конфузным входом газов) и двух параллельно установленных рукавных фильтров.

Для снижения температуры дымовых газов после реакторов-охладителей до необходимой величины – 200°C перед рукавными

фильтрами предусматривается узел подсоса атмосферного воздуха.

Дымовые газы, отходящие от печей сжигания реакционных масс, подлежат обработке 20%-ной суспензией гидроксида 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. Образовавшиеся твёрдые частицы частично осаждаются в реакторе, а остальные уносятся вместе с дымовыми газами на вторую ступень очистки – рукавные фильтры. Очищенные от взвешенных частиц в рукавном фильтре дымовые газы вентиляторами отводятся в дымовую трубу. Уловленные 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 процессе очистки газовых потоков в скруббере и рукавном фильтре образуются солевые отходы, содержащие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaHPO_4 , CaSO_4 , количественное соотношение которых зависит от состава утилизируемой реакционной массы.

При сжигании реакционных масс, полученных в процессе детоксикации фосфорор-

ганических отравляющих веществ, отходами производства являются смеси солей, которые отличаются по составу в зависимости от того, какого состава сжигается реакционная масса.

Разнообразие солевых отходов возрастает при детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ рецептурой, содержащей изобутилат калия, что приводит к наличию в солевых смесях калиевых солей.

На объекте по уничтожению химического оружия «Кизнер» в Удмуртской Республике в расчётах принято, что в системе очистки дымовых газов будет использоваться гидроксид кальция.

В таблице 1 приведены все составы солевых отходов, которые будут получаться на объектах по уничтожению химического оружия при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ по технологиям, принятым в установленном порядке для каждого из них. Из приведённых в таблице 1 данных по составу образующихся солевых отходов следует, что при сжигании различных видов реакционных масс на всех объектах по уничтожению химического оружия будут образовываться следующие разновидности солевых отходов.

В таблице 2 приведён химический состав солевых отходов.

На основании материальных балансов и реальном опыте эксплуатации установки термической переработки реакционных масс на объекте «Марадыковский» был проведён расчёт общего количества солевых отходов, образующихся на каждом объекте по уничто-

Таблица 1

Составы солевых отходов, образующихся на объектах по уничтожению химического оружия при сжигании реакционных масс от дегазации зарина, зомана и отравляющего вещества типа Vx

№ п/п	Наименование объекта по УХО	Характеристика РМ	Щелочной агент в системе очистки	Состав солевого отхода
1	«Марадыковский»	РМ от гидролизата ОВ типа Vx РМ от ОВ типа Vx с РД-4М РМ от зомана с РД-4М РМ от зарина с МЭА	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; K_2SO_4 ; K_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; KF ; CaF_2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaF_2
2	«Леонидовка»	РМ от гидролизата ОВ типа Vx РМ от ОВ типа Vx с РД-4М РМ от зомана с РД-4М РМ от зарина с МЭА	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; K_2SO_4 ; K_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; KF ; CaF_2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaF_2
3	«Кизнер»	РМ от ОВ типа Vx с РД-4М РМ от зарина с МЭА РМ от зомана с МЭА	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; K_2SO_4 ; K_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaF_2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaF_2
4	«Почеп»	РМ от гидролизата ОВ типа Vx РМ от ОВ типа Vx с РД-4М РМ от зомана с РД-4М РМ от зарина с РД-4М	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaSO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; K_2SO_4 ; K_3PO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; KF ; CaF_2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; KF ; CaF_2

Таблица 2

Разновидности солевых отходов

Тип смеси	Химический состав смеси
Смесь кальциевых солей	CaSO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaF ₂
Смесь кальциевых и калийных солей	CaSO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , K ₂ SO ₄ , K ₃ PO ₄ , KF

жению химического оружия при термическом уничтожении указанных реакционных масс.

В соответствии с проведёнными исследованиями солевые отходы, образующиеся при термическом обезвреживании реакционной массы гидролизата ОВ типа Vх, в соответствии с требованиями приказа № 511 Министерства природных ресурсов от 15 июня 2001 г. относятся ко второму и третьему классу опасности.

В настоящее время установлен класс опасности только для солевых отходов, образующихся при термическом уничтожении реакционной массы гидролизата ОВ типа Vх на объекте по уничтожению химического оружия «Марадыковский» в соответствии со СНиП 2.01.28-85 «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию». Проведён ориентировочный сводный расчёт стоимости строительства полигона захоронения данного вида солевых отходов, который показал, что стоимость строительства данного полигона захоронения без учёта затрат на его эксплуатацию, а также перевозку и растаривание солевых отходов, составит около 74,5 млн рублей.

Однако захоронение солевых отходов от уничтожения реакционных масс фосфорорганических отравляющих веществ экономически нерентабельно, особенно от зарина и зомана из-за содержания в них хорошо растворимого в воде KF (ПДН 1,5 мг/л, растворимость 95 г на 100 г воды), что потребует создания специальных хранилищ.

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 различных производств, сельского хозяйства и некондиционных природных полезных ископаемых.

Комплексное использование сырья и отходов важно ещё и потому, что оно связано с решением проблемы создания безотходных и экологически чистых промышленных технологий. Разработка и освоение безотходных технологий имеют важное значение для предприятий химической, горнохимической,

Таблица 3

Количество образующихся солевых отходов (с учётом опыта эксплуатации установки термической переработки реакционных масс объекта «Марадыковский»)

№ п/п	Наименование объекта по уничтожению ХО	Характеристика РМ	Количество образующихся солей, т
1	«Марадыковский»	РМ от гидролизата ОВ типа Vх	9316
		РМ от ОВ типа Vх с РД-4М	59
		РМ от зомана с РД-4М	2990
		РМ от зарина с МЭА	610
2	«Леонидовка»	РМ от гидролизата ОВ типа Vх	9048
		РМ от ОВ типа Vх с РД-4М	1472
		РМ от зомана с РД-4М	2310
		РМ от зарина с МЭА	700
3	«Кизнер»	РМ от ОВ типа Vх с РД-4М	643
		РМ от зарина с МЭА	10267
		РМ от зомана с МЭА	2893
4	«Почеп»	РМ от гидролизата ОВ типа Vх	8239
		РМ от ОВ типа Vх с РД-4М	1727
		РМ от зомана с РД-4М	3704
		РМ от зарина с РД-4М	538
Итого:			54515

микробиологической, металлургической, угольной, строительной и других ресурсоёмких отраслей промышленности.

В этой связи для солевых отходов проведены необходимые расчёты по их основным параметрам, характеризующим любой промышленный отход: химико-минералогический состав, агрегатное состояние и объём образования.

Солевые отходы, образующиеся при термической переработке реакционных масс от фосфорорганических отравляющих веществ, после соответствующей обработки целесообразно использовать в качестве сырьевой добавки при производстве минеральных удобрений или строительных материалов. Поэтому анализ возможности использования солевых отходов проводился по данным направлениям.

Также были проведены токсиколого-гигиенические исследования солевых отходов на гидробионтах. В качестве тест-организмов использовались низшие ракообразные *Daphnia magna* Straus и пресноводные водоросли *Scenedesmus quadricauda*. Исследования показали, что солевые отходы относятся к 4-му классу опасности (малоопасные) [1].

Анализ различных вариантов показал, что наиболее рентабельно использовать кальциевые соли, смесь сульфата, фосфата, возможно с наличием фторидов, в качестве сырья для производства фосфорных и смешанных фосфорно-калиевых удобрений. Это направление имеет большой производственный масштаб, на уровне миллионов тонн в год. Кроме того, на данных производствах применяется сырьё разного состава солей, что даёт на последующих этапах возможность выбрать наиболее рациональный вариант с позиции как технологической, так и экономической целесообразности.

Известно, что фосфор входит в состав белковых веществ, поэтому уносится растениями из почвы, показано также, что потери фосфора не восполняются естественным путём. В связи с этим для успешного ведения сельского хозяйства искусственное обогащение почвы фосфорными удобрениями – крайне необходимая мера. В пользу этого говорят объёмы производств в развитых странах мира [2–6].

Исследования показали, что содержание P_2O_5 в солевых отходах от уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ составляет не менее 30%, вместе с тем в отличие от природных фосфатных удобрений шлам не изобилует широким спектром примесей. Этот факт позволяет сделать вывод

о целесообразности использования солевых отходов в качестве сырья для производства фосфорных удобрений.

В связи с тем, что в составе солевых отходов основной вклад в возможную сферу применения оказывают сульфат и фосфат кальция, был проведён анализ сырьевых ресурсов, используемых в производстве строительных материалов.

Исследование системы $CaSO_4-H_2O$ 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 веществ, затраты на подготовку попутного продукта могут быть невысокими. В соответствии с требованиями цементной промышленности попутный продукт гранулируется, регламентируется 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 «Марадыковский» солевыми отходами. Фосфогипс содержит примеси (фторидов, фосфатов), которые могут отрицательно влиять на гидратацию клинкерных минералов портландцемента и прочность искусственного камня, поэтому фосфогипс, содержащий повышенное количество примесей, иногда обогащают [7–9].

При производстве портландцемента некоторые попутные продукты, содержащие сульфаты кальция, можно использовать в качестве компонентов сырьевой смеси.

Общее количество солевых отходов на всех объектах по уничтожению химического оружия при переработке всех фосфорорганических отравляющих веществ составит около 55000 т. Из них по предложенным технологическим вариантам может быть получено ориентировочно 36000 т фосфорных удобрений.

В настоящее время годовое производство фосфорных удобрений в Российской Федерации составляет более 5 млн т.

Таким образом, количество фосфорсодержащих удобрений, которое может быть получено при уничтожении всех запасов фос-

форорганических ОВ, составляет около 0,5% от годового производства [10].

В связи с этим наиболее целесообразно рассматривать вопрос передачи солевых отходов на заводы-производители минеральных удобрений. При этом необходимо провести опытные работы с использованием реальных солевых отходов и определить оптимальные условия, на каких стадиях и в каких соотношениях допустимы добавки солевых отходов в технологическом процессе производства удобрений.

Рассматривая вопрос использования солевых отходов в промышленности строительных материалов, очевидно, что объём выпуска продукции здесь в сотни раз превышает объёмы выпуска минеральных удобрений, в соответствии с чем использование солевых отходов в качестве самостоятельного сырья не представляется экономически целесообразным.

Аналогичные подходы применяются и при рассмотрении возможности организации нового производства, а также организации на паритетных началах производства на действующих предприятиях химического, нефтехимического и строительного комплексов, где солевые отходы от реакционных масс фосфорорганических отравляющих веществ могут быть использованы в качестве исходного сырья или сырьевых добавок.

Сравнительно небольшие объёмы имеющегося сырья, в качестве которого выступают солевые отходы, размещение производств солевых отходов на нескольких объектах по уничтожению химического оружия в разных регионах Российской Федерации, а также отличие в качественном и количественном составе, и соответственно, в физико-химических свойствах, позволяют сделать однозначный вывод о том, что единственным эффективным

путём утилизации солевых отходов является их безвозмездная (возмездная) передача третьим лицам.

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 минеральных удобрений (фосфатов, суперфосфатов).

Литература

1. Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды / МПР Приказ от 15 июня 2001 г. № 511.
2. Корбридж Д. Фосфор. М. 1982. 680 с.
3. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: «Химия», 1977. 376 с.
4. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: «Химия», 1987. 464 с.
5. Турчин Ф.В. Минеральные удобрения и их применение. М.-Л.: Изд. АН. СССР, 1943. 88 с.
6. Соколов А.В. Агрохимия фосфора. М.-Л.: Изд. АН. СССР, 1950. 152 с.
7. Соколов Р.С. Химическая технология. Москва: Владос, 2000. Т. 1. 368 с.
8. Позин М.Е. Технология минеральных солей 1970. Ч. 2. С. 793–1558.
9. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева А.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: «Химия», 1997. 479 с.
10. Научно-технический отчёт по НИР «Шлам». ФГУП «ГосНИИОХТ», 2009 г. 163 с.