

УДК 661.2

О ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ – ЦИТРОГИПСА И УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫБРОСОВ

Перистый В.А.

Белгородский государственный университет

ЦИТРОГИПС, УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, СОРБЕНТЫ, КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ, СУЛЬФАТ АММОНИЯ.

Предложен процесс утилизации цитрогипса и углекислотных газовых выбросов, который заключается в насыщении суспензии цитрогипса (в аммиачной воде) углекислым газом (выбросы цементных заводов). Образующийся при этом карбонат аммония конвертирует цитрогипс до мелкодисперсного (2-2,5 микрон) карбоната кальция (сорбент) и сульфата аммония (удобрение).

The process of the utilization of citrogypsum and carbon dioxide gaseous wastes is suggested. The process is that the saturation of citrogypsum suspension (in ammonia solution) by carbon dioxide (a waste of cement plants). Ammonium carbonate formed converts citrogypsum to fine (2-2,5 μm) calcium carbonate (sorbent) and ammonium sulfate (fertilizer).

Введение

Научно-технический прогресс связан с накоплением техногенных отходов, пагубное воздействие которых на природу и человека приобретает угрожающий характер. По своим крупнотоннажным показателям особое место занимают гипсосодержащие отходы, количество разновидностей которых достигает 50-ти: сульфитно-сульфатные шламы газоочистных процессов; титаногипс; гидролизный гипс химической переработки древесины; витаминный гипс; водоочистной гипс станций химводоочистки; фосфогипс экстракционного метода производства фосфорной кислоты и многие другие [1].

В 1992 году в России была принята Национальная научно-техническая программа «Глубокая переработка сырья и новые материалы», которая предусматривает в качестве одной из главных задач, позволяющих восстановить и сохранить естественные экосистемы, утилизацию отходов производства. Переработка отходов химической промышленности во всём мире становится первоочередной задачей не только с экологической точки зрения, но и по другим причинам. Так, сырьевая база многих отраслей химической промышленности постепенно истощается, всё актуальнее становится вопрос применения сырья с низким содер-

жанием полезных компонентов и отходов производства. В передовых странах использование техногенных отходов наблюдается во всё увеличивающихся масштабах. Так, например, в Японии утилизируется и перерабатывается 90% отходов, в Западной Европе около 70% [1,2].

Предлагаются следующие способы переработки гипсосодержащих отходов:

- Переработка в гипсокартон и полуводный гипс;
- Комплексная переработка в сульфат натрия и карбонат кальция с одновременным извлечением из вторичных отходов разноземельных элементов;
- Получение из отходов сероводорода и серы путём восстановительного обжига [2].

Рекомендуются различные области применения гипсосодержащих отходов:

- Обезвреживание нефтяных загрязнений почвы;
- Мелиорация солонцовых почв;
- Гидравлическая добавка в дорожном строительстве;
- Минерализатор клинкерных материалов и регулятор времени схватывания портландцемента.

Однако несмотря на разнообразие предлагаемых методов многие из них не подкреплены должным образом технологической проработкой, а масштабы скопившихся отходов столь велики, что решить проблему их утилизации можно только при организации крупнотоннажных производств по их переработке. Например, при производстве одной тонны лимонной кислоты образуется примерно одна тонна цитрогипса [3], и в настоящее время только на Белгородском ЗАО «Цитробел» скопилось более 5,5 тысяч тонн этого отхода, который «мёртвым» грузом ложится на себестоимость продукции.

Кроме гипсосодержащих отходов, ещё большую экологическую опасность несет в себе всё увеличивающееся количество углекислотных выбросов, которые обусловлены в основном сжиганием углеродсодержащих видов топлива (уголь, нефтепродукты, природный газ). Согласно Киотскому протоколу, к которому присоединилась Россия, глобальные антропогенные нарушения теплового баланса планеты Земля («парниковый эффект») обусловлено всё увеличивающимся количеством выбросов углекислоты в атмосферу. В Белгородской области работают 5 крупных промышленных предприятий, которые являются источниками огромных выбросов углекислоты – ЗАО «Белгородский цемент», АО «Стройматериалы», ОАО «Старооскольский цементный завод», Белгородская ТЭЦ, Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК). Так, только ЗАО «Белгородский цемент» выбрасывает в атмосферу при производстве портландцемента около 2 млн. тонн углекислоты в год.

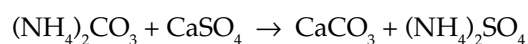
Все названные производства востребованы и необходимы для развития как промышленного, так и гражданского строительства и, разумеется, об их закрытии не может быть и речи. Поэтому необходимо решать вопросы утилизации углекислотных выбросов. Одним из вариантов такого решения является использование выбросов углекислоты в качестве вторичного сырья при производстве химической продукции. Однако в литературе этому вопросу уделено мало внимания. Причём, иногда предлагаются такие проблематичные методы утилизации, которые, по существу, вовсе не решают этот вопрос. Так, выделенную из промышленных газовых выбросов углекислоту предлагают применять для карбонизации цементно-бетонных конструкций. Но карбонизация названных конструкций происходит естественным путём при поглощении углекислоты из атмосферы, то есть это предложение ничего не решает в принципе, а его реализация только сопряжена с дополнительными затра-

тами. Нечто подобное прослеживается и в предложении, связанном с получением на основе углекислотных выбросов «сухого льда» - твёрдой углекислоты, которую рекомендуют применять в качестве хладагента. Но охлаждение связано с фазовым переходом твёрдой углекислоты в газообразную и, в конечном счёте, газообразная углекислота всё равно поступает в атмосферу.

К решению проблемы «парникового эффекта» необходимо подходить фундаментально. Согласно воззрениям автора данной статьи необходимо вернуться к естественному природному круговороту элемента углерода, но уже при участии созидательной деятельности человека. Необходимо создавать насаждения растений, обладающих мощными фотосинтетическими свойствами, которые и будут «утилизировать» углекислоту, превращая её в органические вещества (углеводы, лигнин и т.д.). Это растительная древесная масса будет не только топливом (запасы нефти и газа не вечны), но и сырьём для химической промышленности. Причём, такая искусственная растительность одновременно позволит сохранить вымирающий животный мир, улучшить климат планеты, сократит ветровую эрозию почв и украсит Землю. Однако для решения этой фундаментальной проблемы требуется не только ответственный государственный подход в нашей стране, но и интеграция усилий мировых держав.

Поэтому, уже сегодня необходимо хотя бы частично приступить к решению вопросов утилизации техногенных отходов и газовых выбросов. И, в какой-то степени, решению этой проблемы посвящена данная работа.

По-видимому, следует объединить вопросы утилизации углекислоты и гипсосодержащих отходов в одно направление. А именно, попытаться в конкретных техногенных условиях Белгородского региона на основе цитрогипса Белгородского ЗАО «Цитробел» и углекислотных выбросов ЗАО «Белгородский цемент» получить полезные вещества путём реализации химического процесса конверсии цитрогипса карбонатом аммония. Процесс должен заключаться в насыщении аммиачной воды углекислотой при совмещении с процессом непосредственной конверсии цитрогипса реакционным карбонатом аммония.



При этом образуются 2 полезных продукта: удобрение – сульфат аммония и хороший адсорбент и наполнитель – мелкодисперсный синтетический карбонат кальция.

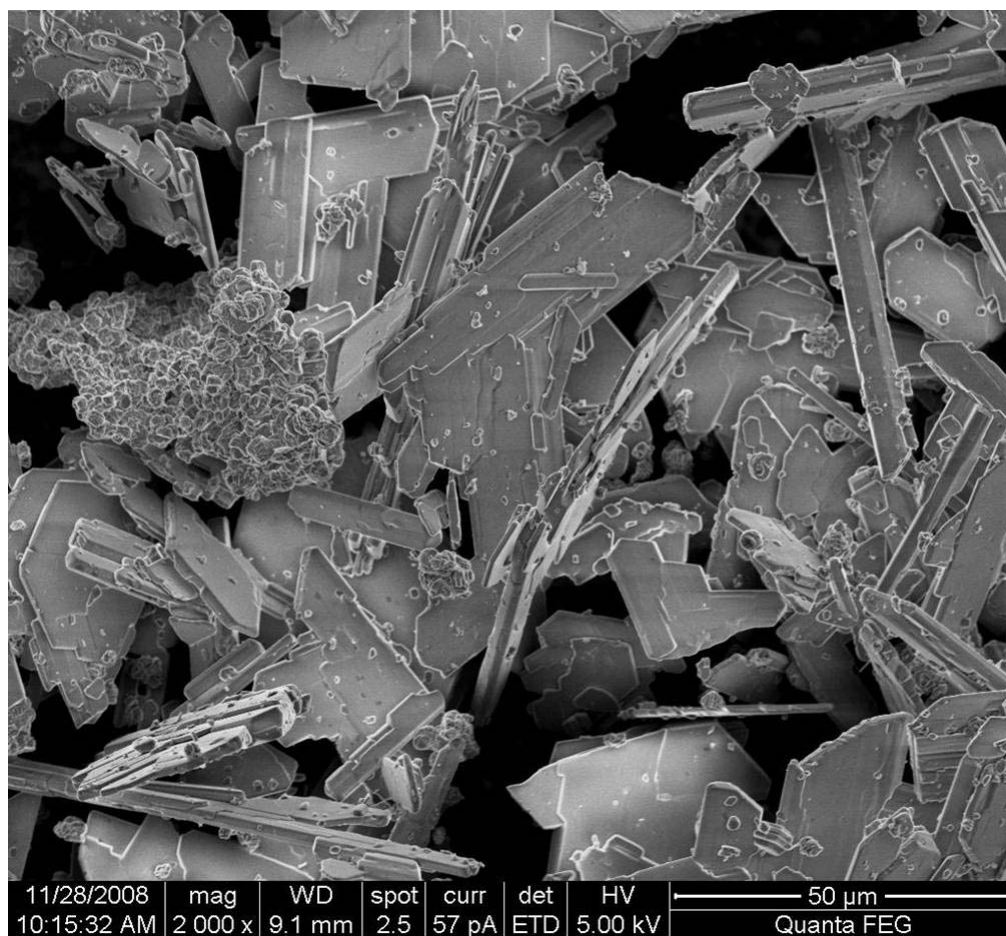


Рис. 1. Микрофотография цитрогипса.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вспомогательного сырья при утилизации цитрогипса и углекислоты применялась аммиачная вода, которая является товарным продуктом химической промышленности и выпускается двух сортов с содержанием NH_3 не менее 25% и 22% [4].

Предлагаемый метод утилизации цитрогипса и углекислоты заключается в переосаждении цитрогипса в мелкодисперсный карбонат кальция карбонатом аммония, который образуется непосредственно в реакционном объеме при нейтрализации аммиака углекислотой. В то время как образование карбоната аммония должно происходить без особых технологических трудностей, конверсия сульфата кальция в углекислый кальций может протекать весьма затруднительно. Дело в том, что исходя из теории химико-технологических процессов, переосаждение сульфата кальция протекает в диффузионной области и лимитирующим фактором являются массообменные составляющие. В-первых, это диффузионный массообмен: твердое

вещество (CaSO_4) – раствор. Во-вторых, после протекания химического взаимодействия растворенного CaSO_4 с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием CaCO_3 , происходит кристаллизация CaCO_3 , то есть фазовый массообменный переход: раствор – твердое вещество. Кристаллизующийся CaCO_3 покрывает поверхность CaSO_4 и тем самым препятствует массообмену, то есть переходу CaSO_4 из твердого состояния в раствор. Следовательно, лимитирующим кинетическим фактором является процесс массообмена в системе твердое вещество – жидкая фаза. Поэтому необходимо, прежде всего, с точки зрения интенсификации процесса, увеличивать удельную поверхность твердой фазы – гипса. Цитрогипс ЗАО «Цитробел» представляет собой влажную рыхлую массу сравнительно высокой степени дисперсности. Как показали данные электронной микроскопии, даже размер самых крупных включений цитрогипса не превышает 30-35 микрон (рисунк 1).

Результаты grindометрических измерений на приборе «Клин100М» также показали, что размер

Таблица 1. Влияние молярного соотношения цитрогипс (в пересчете на CaSO_4) : NH_3 на выход продуктов его конверсии (температура 30-35°C при продолжительности процесса 1 час).

№ п/п	Молярное соотношение цитрогипс : NH_3	Выходы, % от стехиометрии	
		CaCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1	1,0:1,51	75,1	76,1
2	1,0:1,8	90,4	91,3
3	1,0:2,0	92,3	93,2
4	1,0:2,2	93,2	92,3
5	1,0:2,5	92,8	94,1
6	1,0:2,8	94,1	92,7

частиц цитрогипса не превышает 40 микрон. Поэтому переработка цитрогипса с точки зрения создания необходимых условий для интенсификации химико-технологического процесса, протекающего в диффузионной области, весьма благоприятна. Тем не менее, достаточным условием должен быть эффективный массообмен, что должно достигаться высокой турбулентностью гидродинамического режима при диспергировании.

Со строго химической точки зрения взаимодействия труднорастворимого сульфата кальция (растворимость 0,206 г в 100 г воды при 20 °C [5]) с хорошо растворимым карбонатом аммония (растворимость 100г в 100г воды при 15 °C [6]) может протекать только при условии, если растворимость образующегося карбоната кальция будет ниже, чем исходного сульфата кальция. По-видимому, этот процесс возможен в реальных условиях, так как произведение растворимости углекислого кальция ($\text{ПР} = 3,8 \cdot 10^{-9}$) значительно меньше, чем произведение растворимости сернокислого кальция ($\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) [7].

С целью практической проверки выше изложенных теоретических положений были выполнены опыты. Для этого в трехгорлую колбу, снабженную скоростной пропеллерной мешалкой, барботёром и термометром, загружалось расчетное количество цитрогипса, аммиачной воды ($\rho = 0,908$ г/см³), и при эффективном перемешивании барботировалась углекислота. Процесс барботирования заканчивался при наступлении проскока углекислоты, который фиксировался по помутнению баритовой воды. Реакционная суспензия отфильтровывалась, промывалась до отрицательной реакции на анион SO_4^{2-} . Промытый осадок синтезированного карбоната кальция высушивался до постоянной массы при температуре 110-115 °C и анали-

зировался волюмометрическим методом с применением прибора Церевитинова [8]. Содержание CaCO_3 (% масс) рассчитывалось исходя из объема выделившейся углекислоты, которая образовалась при прибавлении избытка соляной кислоты к навеске анализируемого образца:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = (V \cdot 100 \cdot 100) / (22,4 \cdot m)$$

где: V – объём, выделившейся углекислоты, л;
m – масса навески синтезированного углекислого кальция, г; 22,4 – молярный объём, л/моль;
100 – молярная масса CaCO_3 , г/моль.

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в фильтрате определялось весовым методом путем осаждения BaSO_4 при прибавлении избытка раствора BaCl_2 к аликвотной навеске фильтрата. Экспериментальные данные приведены в *таблице 1*.

Во всех опытах, несмотря на то, что применялся избыток аммиака и, соответственно, углекислоты, выходы углекислого кальция и сульфата аммония не превышали 93-94% от стехиометрии. Это объясняется, по-видимому, 2-мя факторами.

1. Цитрогипс не является чистым сульфатом кальция, а содержит примеси других солей кальция, в частности, содержит оксалат кальция – среднюю соль щавелевой кислоты [3]. Произведение растворимости оксалата кальция ($\text{ПР} = 2,3 \cdot 10^{-9}$) несколько меньше, чем произведение растворимости углекислого кальция ($\text{ПР} = 3,8 \cdot 10^{-9}$) [7]. Поэтому, теоретически, оксалат кальция не будет конвертироваться в карбонат кальция, а останется без изменений в осажденном синтетическом карбонате кальция.

2. Как указывалось выше, химико-технологический процесс конверсии сульфата кальция лежит в диффузионной области и, по-видимому, химические превращения по этой причине не протекают количественно. Слишком большое диффузионное

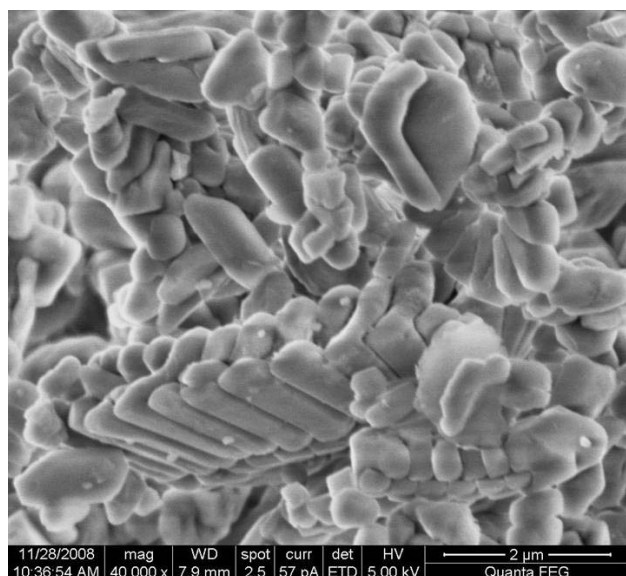


Рис. 2. Микрофотография мела МТД-2.

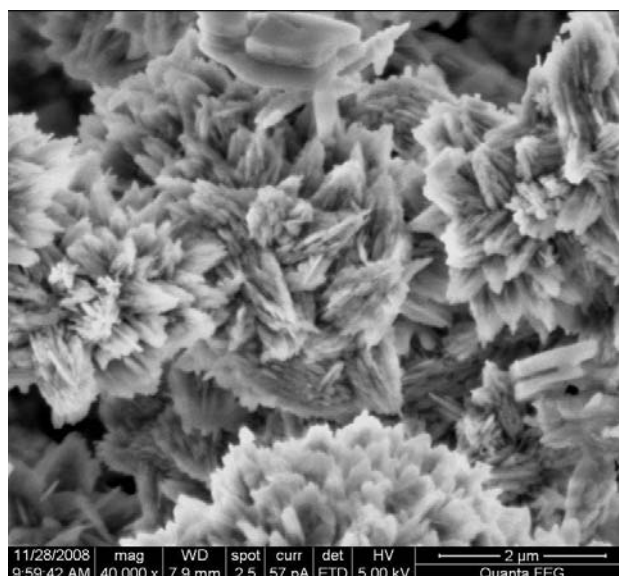


Рис. 3. Микрофотография синтезированного химически осажденного карбоната кальция.

сопротивление, вполне вероятно, образуется к концу процесса, когда остатки кристаллов CaSO_4 «обвалакиваются» реакционным осадком CaCO_3 .

Сорбционная способность полученного синтетического карбоната кальция испытывалась по отношению к водным растворам поверхностно-активных веществ. Его способность адсорбировать молекулы лаурилсульфата натрия из $1,67 \cdot 10^{-3}$ мольного раствора оказалось в 4 раза выше, чем для выпускаемого промышленностью природного мела сверхтонкого помола типа МТД-2 и всего на 10% ниже, чем для активированного угля медицинского назначения. Сорбционная способность определялась по разности концентраций лаурилсульфата натрия до и после обработки сорбентами. В свою очередь концентрация лаурилсульфата определялась путем двухфазного титрования цетилипидинийхлоридом в присутствии смешанного индикатора – хромтемносинего и бромтимолового синего.

Высокая адсорбционная способность синтезированного химически осажденного карбоната кальция объясняется, по-видимому, его мелкодисперсностью (седиментационным составом) по сравнению с аналогичным составом мела МТД-2. На микрофотографиях можно сравнить размеры частиц мела МТД-2 (рисунок 2) и синтезированного карбоната кальция (рисунок 3).

Если цитрогипс представляет собой более крупные частицы размером до 30-35 микрон, мел МТД-2 состоит из частиц до 8-10 микрон, то размер частиц синтезированного карбоната кальция не превышает 2-2,5 микрон. Причем, его седиментационный состав практически однороден.

Вторым продуктом, получаемым при конверсии цитрогипса, является сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который первоначально образуется в виде раствора. После упаривания и кристаллизации получается порошок белого цвета.

Рекомендации по применению продуктов утилизации цитрогипса и углекислоты

1. Синтетический мелкодисперсный карбонат кальция.

Сорбционные свойства мела и известняка, основным компонентом которых является CaCO_3 , известны давно. Например, карбонат кальция наряду с Al_2O_3 , MgO и CaO применяется в адсорбционных колонках при хроматографическом разделении смеси веществ [9]. Карбонат кальция в количестве 3,5-5,0% входит в состав древесноугольных и полукоксовых карбюраторов, применяемых при цементации стальных изделий [10,11]. Использование природного мела в качестве сорбента затруднено, особенно в пищевой, медицинской промышленности и ветеринарии, так как он имеет неоднородный седиментационный состав. Поэтому весьма перспективным является получение и использование переосажденного мелкодисперсного карбоната кальция. Кроме того, он обладает более высокими адсорбционными свойствами. Поэтому получаемый по предлагаемому способу карбонат кальция может успешно применяться как сорбент и наполнитель в косметике, при производстве резины, бумаги, зубных паст, в медицинской промышленности.

2. Сульфат аммония.

Второй продукт утилизации цитрогипса и углекислоты представляет собой ценное азотсодержащее удобрение. Сульфат аммония применяется также при получении корунда, квасцов, вязкого шелка [11].

Заключение

1. Показана принципиальная возможность утилизации техногенных отходов – цитрогипса и углекислотных газовых выбросов.

2. При их утилизации получают полезные продукты – мелкодисперсный карбонат кальция и сульфат аммония, которые могут применяться в качестве сорбентов, наполнителей, удобрений.

3. Для реализации предложенного метода планируется его аппаратурно-технологическая проработка.

Библиография

1. Гордашевский П.Ф., Долгарев Л.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. – М.: Стройиздат, 1987.
2. Гидрометаллургическая переработка фосфогипса на сульфат натрия, карбонат кальция, соединения

редкоземельных элементов и углекислый стронций/ / Конкурс русских экологических инноваций – проект №81.

3. Химическая промышленность Белгородской области/ Под. Ред. И.С. Карпенко. – Курск: Изд-во Курского педагогического института, 1977.
4. Химические товары: справочник/ Сост. Т.П. Унанянц, Г.Я. Бахаровский, А.И. Шершевский – Т.1 – М.: Химия, 1967.
5. Справочник химика/ Под. ред. Б.П. Никольского. – Т.3 – М.Л.: Химия, 1964.
6. Справочник химика/ Под. ред. Б.П. Никольского. – Т.2 – М.Л.: Химия, 1971.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд. Перераб. и доп. – М.: Химия, 1979.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Издание 2-е, стереотипное – М.: Химия, 1967.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964.
10. Справочник химика/ Под. ред. Б.П. Никольского – Т.5. – М.Л.: Химия, 1966.
11. Химический энциклопедический словарь/ Под. ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983.

Авторы

Перистый Владимир Александрович

Доцент кафедры общей химии Белгородского государственного университета.

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

тел. раб. (4722)30-11-50.

Домашний адрес: 308600, г. Белгород, Гражданский просп., 23-А, кв. 61.

Тел. (4722)27-31-23, моб. тел. 8-920-563-69-23.

E-mail: ekolesnikova@bsu.edu.ru