

Неорганические отходы вяжущих, строительных материалов и химических производств

В этой главе рассматривается последняя группа неорганических отходов, состоящая из веществ, относящихся к двум отраслям народного хозяйства.

Значительную часть их представляют вяжущие и строительные материалы. Другая часть отходов (содовых, галитовых и др.) — вещества, образующиеся в традиционных технологиях основной химии (производство кислот, оснований, солей, удобрений). Вместе с тем некоторые из них по составу, свойствам, областям рационального применения близки к отходам вяжущих и строительных материалов, как, например, фосфогипс. Другие аналогичны металлосодержащим отходам, например пиритные огарки.

Исходя из изложенного, рассматриваемые здесь отходы разделены на вяжущие, строительные и химических производств.

8.1. Отходы вяжущих

Эту группу, в соответствии с материалами, имеющимися для обсуждения, достаточно условно можно разделить на кальцийсодержащие (цементно-известковые и гипсовые) и магнийсодержащие (асбестоцементно-магнезиальные).

8.1.1. Цементно-известковые и гипсовые

Основным видом вяжущих является портландцемент и его разновидности. Он составляет порядка 90% мирового выпуска цемента, превысившего в настоящее время 2 млрд т/год. Отходами портландцемента являются пылевынос на стадии его производства и готовая продукция, утратившая потребительские свойства при длительном хранении.

При обжиге сырьевой смеси на портландцементный клинкер образуется около 100 кг пыли на 1 т готовой продукции, или не менее 200 млн т/год в мире, более 5 млн т в России. Пыль по составу близка к клинкеру, но имеет повышенные ПМПП (неразложившийся известняк). Этот материал, а также пылевынос стадии подготовки

сырьевой смеси (до 4% ее массы) частично возвращают на обжиг клинкера. Кроме того, ряд изобретений указывает на возможность использования пыли клинкерообжигательных печей в составе бетонных смесей и в качестве компонента безобжиговых вяжущих. Последние наряду с цементной пылью могут включать и другие отходы, например гранулированные металлургические шлаки, фосфогипс, бокситовый шлам, молотую горелую породу. Часть пыли используется в качестве добавки при помоле клинкера и как мелиорант в сельском хозяйстве.

Количество возвращаемой в технологический процесс пыли лимитируется повышенной концентрацией в ней щелочей. Обычно оно ограничивается уровнем последних в 1,2%. Более высокое содержание щелочи в сырьевой смеси снижает качество цемента. Поскольку удаление щелочей, например отмывкой, экономически нецелесообразно, то значительное количество цементной пыли складывается в отвалы.

Товарный *портландцемент* при длительном хранении в неплотной таре поглощает из воздуха влагу и углекислый газ, что снижает его прочность: через 1-2 месяца на 10, через 3 месяца на 17 и через год на 40%. Механические свойства цемента в закрытой таре также ухудшаются.

Снижение качества вяжущих при хранении связано с уменьшением объемных и поверхностных, в частности электронных, дефектов (Fiegers...). В свою очередь, снижение поверхностных дефектов обусловлено вышеотмеченной адсорбцией газов на цементной поверхности.

Потребительские свойства лежалого цемента, в ряде случаев уже практически не подлежащего использованию, могут быть восстановлены введением химических добавок, например растворов жидкого стекла и CaF_2 , свежих гипса, ангидрита, доменного измельченного шлака, летучей золы и др. В этом случае прочность восстанавливается на ~85, а при добавлении свежего цемента — на 100%.

Одним из эффективных способов увеличения активности вяжущих является механическая активация, осуществляемая в различного типа помольных агрегатах. Наиболее предпочтительны мельницы с повышенной энергонапряженностью.

Теоретические основы механической активации рассмотрены в ряде работ, в частности автором (Лотош. *Процессы...*). При ее реализации поглощается упругая энергия и на контактах трущихся тел образуются точки с повышенной температурой, обусловленные слабой теплопроводностью твердых тел. Вследствие этого тепло не успевает отводиться в глубь тела и расходуется на сублимацию вещества и активацию молекул.

Повышенная химическая активность сохраняется достаточно долго, до тех пор, пока не исчезнут обусловленные механической активацией дефекты структуры. К их числу относятся: образование новой поверх-

ности, диспергирование; сдвиговые напряжения в решетке и искажения типа дислокаций; образование твердого продукта механолиза. С увеличением поверхности связано всего несколько процентов изменения реакционной способности (Болдырев).

Эффект механической активации вяжущих хотя и существен, но в разных системах различен. Применительно к производству безобжиговых окатышей, т.е. тонкодисперсным системам, автор показал, что достаточна предварительная активация вяжущего и шихты, сопровождаемая увеличением удельной поверхности на 10-15%. Повышение прочности затвердевших образцов может достигать при этом 10-15 раз.

Источником *известьесодержащих отходов* являются пыль обжига известняка, осадок гашеной извести, образуемый при изготовлении известкового молока, остатки известкового флюса на металлургических заводах и др.

Борьба с выбросами аэрозолей извести является одной из важнейших природоохранных проблем. Это обусловлено как видимым белым цветом выброса, так и его массовым и ярко выраженным щелочным характером. Пыль, содержащая гашеную и особенно негашеную известь, раздражающе действует на органы дыхания, слизистые оболочки и влажную кожу. В местах производства и потребления извести необходимы тщательная аспирация в местах ее выделения, эффективное обеспыливание оборудования и помольных отделений, закрытие всех транспортных трактов и бункеров герметичными кожухами, крышками и т.п.

Грубая пыль, улавливаемая в циклонах при обжиге известняка и представленная в основном известью, возвращается, как правило, в процесс. Более тонкие фракции пыли обжига и других источников ее образования применяют, в сочетании с другими компонентами (фосфогипс, кремнеземсодержащий унос производства ферросилиция, металлургический шлак), для получения вяжущих и твердеющих закладок.

Для крупномасштабных отходов извести, в частности пушонки, выход которых, по опыту завода «Химпром» (г. Волгоград), может достигать 100 т/сут, предложено их депонирование на полигонах. Под последние целесообразно использовать отработанные известково-гравийные карьеры. Полагают, что в течение многолетнего складирования из известняковых отходов в естественных условиях образуются карбонаты кальция, количество которых будет достаточным для промышленной разработки (Депонирование...).

На металлургических заводах, в частности ФРГ, работают установки горячего брикетирования мелкой (менее 8 мм) извести на вальцевых прессах. Известковые брикеты совместно с кусковой известью используют в качестве флюса в металлургии и в производстве стекла.

Известно также применение известковой пыли для нейтрализации кислых сточных вод и в качестве добавки к сырьевой смеси силикатного кирпича.

Гипсовые вяжущие и их отходы — последние из рассматриваемых здесь кальцийсодержащих композиций. Они представлены сульфатом кальция, но содержат различное количество кристаллизационной воды, зависящее от условий получения. Низкообжиговые вяжущие, продукт прогрева гипсового камня до 110-180°C, по составу отвечают формуле $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и включают строительный (алебастр), формовочный и высокопрочный (технический) гипс. Высокообжиговые композиции, получаемые термообработкой гипсового камня при 600°C и более (ангидритовый цемент и эстрих-гипс), представлены безводным сульфатом кальция.

При производстве гипсовых вяжущих исходное сырье можно целиком заменить сульфатсодержащими отходами. Для этого широко применяют фосфогипс и другие некондиционные материалы химической промышленности (разд. 8.3.1). С этой же целью утилизируют аналогичные строительные отходы, образуемые на различных стадиях получения и потребления гипсовых вяжущих. Так, пыль, выделяющуюся на всех стадиях производства гипса, гипсовых и гипсоволокнистых изделий (дробление, помол сырья, сушка и варка гипса, формование и сушка заготовок), практически всю возвращают в технологический процесс. Бой, брак и обрезки гипсоволокнистых плит измельчают и в количестве 3-5% добавляют к основной сырьевой смеси перед ее мокрым измельчением.

В качестве регулятора сроков схватывания портландцемента за рубежом (США) наряду с другими сульфатсодержащими материалами используют отходы от изготовления гипсовых перегородок (Stillwagon).

Известно также применение отходов производства гипсоволокнистых стеновых панелей и сухой штукатурки для очистки сточных вод свиноферм (США, Северная Каролина). Гипс реагирует с соединениями аммония в стоках, служащими основным компонентом зловонных газов, и образует не имеющий запахов осадок сульфата аммония, который утилизируют как удобрение. Для этих целей ежегодно используется порядка 130 тыс. отходов гипсоволокнистых плит (Gypsum...).

8.1.2. Асбестоцементно-магнезиальные

К этой группе относятся отходы асбеста, обожженных каустических магнезита и доломита, изделий из них.

Асбест — волокнистый материал из группы серпентина, представленный гидросиликатами магнезия, чаще всего хризотилом $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Он обладает рядом ценных свойств и в виде асбоцементной крошки,

волокон, плит используется в качестве теплоизоляционной засыпки, теплоизолирующих экранов, для изготовления огнестойких рабочих костюмов. Технологическим недостатком асбеста является легкая искрашиваемость, поэтому его часто применяют в виде асбестоцементных изделий, получаемых из смеси асбеста, портландцемента и воды.

Однако следует особо подчеркнуть, что в прошедшее десятилетие сформировалась принципиальная линия на повсеместное сокращение применения асбеста и изделий из него. Масштабы использования этих материалов уже снижены втрое, поскольку исследования последних лет выявили канцерогенность асбеста, изделий из него и на его основе (Кн. 1, разд. 9.7).

Основными отходами асбестоцементной промышленности являются хвосты обогащения асбестовых руд, низкосортный асбест, асбоцементные тонкодисперсные пыли, шламы и обрезки асбестоцементных изделий, сточные воды.

Применение отходов обогащения асбеста с его доизвлечением и получением щебня различных фракций уже отмечалось (разд. 2.3).

Низкосортный асбест представляет собой пылевидный материал крупностью менее 0,25 мм, имеющий состав, %: 39-52 хризотила, 42-51 лизардита, 1-1,2 брусита, менее 1 доломита и 3-5 магнетита. Его можно использовать при изготовлении прессованных плиток, кирпича и как заполнитель (Белозерова).

Пыли асбестоцементных производств содержат как крупные (размер более 50 мкм) частицы, улавливаемые в пылесадительных камерах, аспирационных шахтах и скрубберах, так и весьма мелкие фракции (дисперсность менее 0,5 мкм), задерживаемые в рукавных фильтрах и электрофильтрах. Их выход находится на уровне 1-2% при составе, %: 15-19 SiO_2 , 4-5 Al_2O_3 , 2-4 Fe_2O_3 , 44-49 CaO , 3-7 MgO , 1-9 R_2O , 1-3,5 SO_3 , 21-27 ПМПП. Обычно они применяются в шихте асбестоцементных изделий.

Влажные отходы (шламы) в количестве до 3% к сырьевой смеси используют при изготовлении некоторых асбестоцементных изделий и других материалов в сочетании с диатомитом, асбестом, глиной, битумом, цементом, алюминиевой пудрой и т.п.

Обрезки асбоцемента, составляющие ~2% массы изделий, а также бой последних измельчают и в доле до 3% вводят в сырьевую смесь.

Учитывая канцерогенность асбеста, представляют интерес технологии его обезвреживания. В этом плане прежде всего следует отметить обработку асбестовых отходов пламенем плазменной горелки, развивающей температуру 3000-4000°C (США, Технический университет, г. Атланта). Способ позволяет в течение 6-30 мин превратить асбестовое волокно в стекловидный продукт, в котором остается не более

1% исходного материала, обладающего канцерогенными свойствами. Полученная масса безвредна при хранении и пригодна для утилизации в качестве заполнителя в бетоне, высокопрочного камня для жилищного и дорожного строительства и т.п. (Устранение...).

Другой способ перевода асбестосодержащих отходов в безвредный продукт или превращения их в безопасный строительный состоит в их прессовании с последующими пропариванием и обработкой брикетов в атмосфере углекислого газа при температуре 80-85°C (Березовой...).

К отходам каустического магнезита и доломита относятся пыли обжига отмеченных карбонатов при относительно невысоких температурах (порядка 800°C для магнезита и 600-700°C для доломита). Каустические продукты используются в вяжущих композициях, например цементе Сорреля, в котором затворителем являются раствор хлорида или сульфата магния. Наиболее масштабное в России производство каустических магнезита и доломита сосредоточено на заводе «Магнезит» (г. Сатка, Челябинская область). В разное время на нем ежегодно образовывалось порядка 0,5-1,0 млн т пыли обжига на эти продукты. Их состав, %:

Отход	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ПМПП и др.
Магнезитовая пыль	0,5-2,5	0,8-1,9	22-28	45-47	0,7-1,6	20-22
Доломитовая пыль	0,1-0,7	0,2-0,5	40-50	20-30	0,2-0,5	26-29

В настоящее время магнезитовая пыль практически полностью используется в производстве, повторно подвергаясь обжигу в составе исходной шихты. Доломитовая пыль в небольших количествах применяется в сельском хозяйстве для раскисления почв и при изготовлении огнеупорных порошков и изделий.

Автор показал, что каустический магнезит и его пыль обладают примерно равными и весьма высокими вяжущими свойствами в составе цементных композиций, предназначенных для безобжигового окускования различных тонкодисперсных шихт, прежде всего металлургических. В качестве других компонентов этих композиций эффективны портландцемент и его разновидности, а также металлургические шлаки (Лотош. *Процессы...*).

8.2. Строительные

Данная группа отходов образуется на предприятиях стройиндустрии, при возведении и сносе строительных объектов. Их можно разделить на отходы общестроительные, огнеупоров, стекольных производств.

8.2.1. Общестроительные

К этой категории отнесем отходы производства и эксплуатации бетонных, каменных, керамических изделий, материалы, образующиеся при разрушении и сносе построенных объектов, или, как их часто называют, строительный мусор. Последнее не совсем верно, учитывая определение этого понятия (разд. 1.1).

К отходам производства и эксплуатации бетонных изделий и конструкций относятся пыли и шламы различных видов сырья, применяемого при их изготовлении, неизбежные бой, брак, остатки этого и строительного процесса.

В настоящее время пыль, уловленную при измельчении сырья в бетонных и железобетонных производствах, практически полностью возвращают в технологический процесс.

Значительное внимание в ряде стран уделяется использованию бетонного лома и отходов бетонных изделий.

Еще до 70-х гг. 20 в. фирма «Шэмрок БЭСЛ Комп.» (США) организовала предприятие по переработке обломков с производительностью по ним 1560 т/год.

В Москве переработка бетонов и некондиционных бетонных изделий ведется с 1977 г.

Однако и в настоящее время крупнотоннажное использование строительных отходов по-прежнему находится только в Москве: около 60 тыс. т/год из 10 млн т бетонного лома в целом по России. Утилизацией их занимается компания «Рецикл материалов Инт», перерабатывающая бетонный лом на щебень фракций 0-40 и 20-40 мм. Цена выпускаемой продукции втрое превышает ее для бетонных отходов. Компания использует роторную гусеничную дробилку производительностью 300 т/ч, двухситный грохот (400 т/ч), экскаваторы, погрузчики, гидромолоты, гидробетоноломы и другое оборудование. Имеется также участок подготовки металллома к утилизации. Особенно большое количество щебня получают при сносе домов массовых серий. Переработка отходов непосредственно на объекте увеличивает ее эффективность применительно к различным их видам. Таким образом были утилизированы, например, железобетонное полотно летного поля аэро-

порта «Домодедово», асфальтобетон на Ленинском проспекте, железобетонные плиты и балки метромоста в Лужниках и др. (Протопопов).

Известно также применение термоудара для разрушения отходов, значительно упрощающее технологию переработки бетонного лома в низкомарочные цементы и бетоны.

Остатки бетона используют совместно с горелой землей литейного производства. Их смесь формуют и спекают при 1150°C , получая легкий заполнитель, невысокая плотность которого (1400 кг/м^3) обусловлена выгоранием углерода, присутствующего в горелой земле (Recycle...).

Интересен способ, предложенный финским заводом «Lohia Rudus Oy AB». Производя ежегодно 40 тыс. м^3 бетона, он перерабатывает $\sim 800 \text{ м}^3$ его отходов. Технология предусматривает дефракционирование бетона, в том числе в промышленных шнеках, осветлительном бассейне, гидроциклоне, обезвоживание шлама. Воду и вымытый из отходов заполнитель используют для производства нового бетона, а тонкодисперсный шлам с высоким содержанием оксида кальция применяют в сельском хозяйстве для известкования почв (Betonrecycling...).

Для дезинтеграции отходов плотного железобетона (плиты, столбы, сваи, шпалы) применяют виброщепковые дробилки производительностью до 300 т/ч . Арматура при этом разрушается по сварным швам и хорошо очищается от бетона. Далее она компактируется и отправляется на переплавку. Из бетонной части производят щебень. Ее можно также измельчать до крупности цемента и использовать как вяжущее марки 100 для нулевого цикла строительства или как 30%-ю добавку к цементам марок 300-500 (Вайсберг...).

Некоторое применение находят отходы *ячеистого бетона* (неавтоклавно и автоклавно).

Лом *неавтоклавно пенобетона* может быть утилизирован после двухстадийного дробления. На первой стадии куски пенобетона крупностью до $350\text{-}400 \text{ мм}$ дезинтегрируют в щековой дробилке до фракции $15\text{-}20 \text{ мм}$.

На второй стадии в быстроходной валковой дробилке получают материал крупностью 70% менее $0,4 \text{ мм}$. Его можно использовать для производства пенобетона по стандартной схеме.

Из лома *автоклавно газобетона* можно изготовить два товарных продукта: щебеночный ($-50 +5 \text{ мм}$) и мелкокусковый ($-12 +1 \text{ мм}$). Крупную фракцию применяют в качестве теплоизолирующей засыпки. Это рентабельнее, чем захоронение на свалке, хотя себестоимость засыпки выше среднегоптовой цены на нее. Фракция $-12 +1 \text{ мм}$ находит сбыт в качестве адсорбирующего носителя при очистке и кондиционировании бытовых и промышленных сточных вод. Ее себестоимость в $2,0\text{-}2,5$ раза ниже оптовой цены (Вайсберг...).

Дробленый ячеистый бетон применяют также в качестве удобрений, подстилки и карбонатной добавки в корм на птицефабриках, заполнителей строительных растворов (Сажнев...).

Отходы каменных изделий образуются при разрушении зданий, реконструкции дорог, тротуаров, из бортовых камней и лотков. Из них за рубежом, в частности более 1,5 тыс. компаний США, производят дробленый камень. Его применяют в основном в качестве заполнителей в бетонах, наполнителей в асфальтобетонных и других битумных составах, для устройства дорожных оснований и т.д. Повторно используется, например, около 35% материала изношенных асфальтовых дорог (Bricker...).

К основным *керамическим отходам* относятся тонкодисперсные пыли, бой и брак полуфабрикатов, фасонных изделий фарфора, фаянса, кирпича и облицовочной плитки, формовочных материалов и др.

Тонкодисперсные пыли, уловленные при измельчении сырья и обжиге керамических изделий, возвращают в технологический цикл.

Отходы прессования и сушки полуфабрикатов, а также бой и брак повторно применяют в шихте или при изготовлении новых форм. В частности, на предприятиях строительного кирпича его бой и брак после измельчения до 8 мм вводят в сырьевую смесь в количестве 3-5%. Это повышает прочность изделий на 20-30%.

До 15% осадков сточных вод керамических производств используют в качестве добавки в глинистую смесь для производства изделий грубой керамики и плиток для полов.

Большой эффект может дать утилизация *строительного мусора*. Практика развитых зарубежных стран показывает, что можно рециклировать до 80-95% его количества, уменьшив объем вывоза отходов из города в 3-4 раза и объем ввоза в него песка, грунта и щебня — на 1/3. До 80-90% строительного мусора находит применение при обратной засыпке котлованов, ландшафтном строительстве, подготовке дорог, что создает весьма значительные объемы его утилизации. Так, в ФРГ около 300 предприятий ежегодно перерабатывают более 30 млн т строительного мусора.

Установки фирм ФРГ по утилизации функционально разделяют на стационарные, сборно-разборные и передвижные.

Первые мощностью 80-400 тыс.т/год по отходам размещают на пересечении крупных транспортных путей (автомобильных, железнодорожных и водных), как правило, вне городской черты. Их обслуживающий персонал — около 12 человек.

Сборно-разборные установки мощностью до 100-120 тыс.т/год состоят из тех же функциональных устройств, что и стационарные, только меньшей мощности. Их штат составляют два человека. Сборка и

монтаж осуществляются в течение нескольких смен. Агрегаты монтируют в черте города вблизи крупных объектов реконструкции.

Передвижные комплексы создают на гусеничном и колесном ходу. Шума от них не больше, чем от обычного грузовика, поэтому городские власти ФРГ разрешают их работу в жилых кварталах, где производится разрушение старых объектов. Мощность установок до 350 т/ч по отходам. Через два часа после доставки к объекту они могут быть пущены в работу. Обслуживают их два человека.

В большинстве развитых стран правительства субсидируют исследования по сбору, переработке и повторному использованию строительных отходов. Фирмы, занятые этим бизнесом, получают дотации или определенные льготы из федерального или местного бюджета.

Вместе с тем применяются меры, понуждающие к утилизации строительных отходов. Так, во многих странах устанавливаются определенные сроки их хранения на полигонах. Например, в США к 2000 г. была намечена их переработка на уровне 50%. В Голландии решением правительства все организации, осуществляющие новое строительство, обязаны использовать материалы, полученные после переработки строительных отходов.

Изготовлением оборудования для утилизации этих отходов заняты десятки фирм США, Англии, ФРГ, Японии и других стран, причем его выпуск за последние 10-15 лет увеличился многократно.

В России производством аналогичной техники не занимаются, хотя только в Москве ежегодно образуется около 4,5 млн т строительного мусора. Не ведутся также научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по применению этих материалов (Утилизация...).

Промышленность строительных материалов перерабатывает также ряд органических отходов, например древесных от разрушенных полов, дверей, окон (разд. 10.5).

8.2.2. Огнеупорные

Как уже отмечалось (Кн. 1, разд. 1.5), огнеупорными называют строительные материалы, используемые для сооружения тепловых агрегатов и способные противостоять действию высоких температур, а также физическим и физико-химическим процессам, протекающим в этих агрегатах. В виде штучных изделий (кирпича различных размеров и форм) их применяют для кладки доменных, сталеплавильных, нагревательных печей черной металлургии, разнообразных печей цветной металлургии, стекловаренных и цементных печей, печных газоходов, дымовых труб и.д. Огнеупоры в виде монолитных масс служат для

футеровки ковшей, отдельных узлов и частей печей (лещадей, подин, желобов для выпуска металла, шлака и т.п.).

По химико-технологическому составу огнеупоры чаще всего представлены кислыми кремнеземистыми, в основном диносовыми (92-95% SiO_2), нейтральными (шамот с 30-45% Al_2O_3 и с менее чем 65% SiO_2) и основными (90% MgO , 5-7% Fe_2O_3) материалами.

Основными отходами производства и эксплуатации огнеупоров являются пыли и шламы, куски огнеупорных материалов и изделий (бой, брак и отработанные огнеупоры).

Размер частиц составляет, мкм: диносовых 10-60, шамотных 30-100. Их плотность в зависимости от крупности изменяется от 2,3-2,6 до 2,9-3,1, а насыпная масса — от 0,7 до 1,4 г/см³. Выход диносовых пыли и шлама равен 11-21, а шамотных — 2-10 кг/т изделий. Они используются при производстве огнеупорных материалов, при ремонте металлургических печей и агрегатов в смеси с огнеупорными порошками.

Химический состав дисперсных материалов, %:

Отход	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	Др.
Пыль и шлам диносовые	65-96	0,1-2,5	0,2-3,0	0,1-0,7	0,3-2,5	0,1-0,4	2,4-2,9
Шамотная пыль	50-62	20-40	0,4-0,6	0,3-0,9	1,9-3,6	0,6-3,5	2,4-3,6

Более значительные, чем пыли и шламы, количества приходятся на кусковые отходы производства и эксплуатации огнеупоров. Их выход составляет 15-20% от массы последних, или 1,0-1,2 млн т в России начала 80-х гг. 20 в. Большая их часть (60%) образуется в черной металлургии.

Бой и брак огнеупоров и изделий из них по химическому составу соответствуют маркам применяемых для их изготовления огнеупорных материалов. В отходах, образующихся при разборке отслуживших футеровок печей и агрегатов, дополнительно содержатся смолографитовые и металло-графитовые куски и спеки.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом утилизируют отходы преимущественно кирпичной футеровки, но далеко не полностью. Лом монолитных футеровок пока не находит широкого применения из-за значительных изменений первичных свойств материала.

Подготовка огнеупорного лома к утилизации обычно заключается в его ручной сортировке.

Начальная стадия сортировки кладки металлургических и иных печей и сооружений происходит непосредственно на рабочих площадках у самих объектов. Здесь производится выборка годного для повторно-

го использования кирпича, который собирается в контейнеры и отправляется потребителю.

Ручная сортировка огнеупорного лома отличается низкой производительностью и тяжелыми условиями труда. Вследствие большой трудоемкости работы значительное его количество выбрасывается в отвалы. Из-за низкого качества он применяется в ограниченных количествах. Так, при изготовлении шамота на его долю приходится до 10%, а в шихте периклазовых порошков — не более 7%. Лишь на некоторых крупных металлургических комбинатах действуют установки по механизированной сортировке огнеупорного лома.

Отсортированная кондиционная фракция лома используется как вторичное сырье для производства строительных материалов. Так, лом dinasовых изделий применяют при изготовлении бетонных и dinasовых блоков, плит для наружной облицовки зданий. Шамотный отход утилизируют при получении металлургического кирпича, пористой керамики, жаропрочных бетонов. Магнезиальный лом пригоден при производстве периклазо-хромитовых и хромито-периклазовых изделий и порошков. Муллито-кремнеземистые, муллитовые и муллито-корундовые отходы используют при изготовлении высокоглиноземистых масс для футеровки разливочных ковшей. Малоизмененные огнеупорные изделия, отобранные при ремонте различных агрегатов, вновь идут на их кладку.

Крупные отходы огнеупорного лома, к которым относятся блоки футеровки размером более 500 мм, направляют в отвал.

Мелочь огнеупоров размером 20-30 мм чаще всего также складывается в отвале. Однако иногда ее подвергают магнитной сепарации для извлечения частиц металла. В этом случае она поступает на измельчение до крупности не более 3 мм, а затем на магнитную сепарацию. Магнитная фракция отправляется на переплавку, немагнитная пригодна как заполнитель бетонов.

На некоторых предприятиях утилизируют бой углеродсодержащих кирпичей. В частности, остатки ковшовой футеровки, содержащие металл и углерод, применяют в качестве заполнителя бетонных и железобетонных смесей многопустотных панелей, качество которых удовлетворяет требованиям на эту продукцию.

Бой науглероженного кирпича используется также при ремонте футеровки дверей коксовых печей. Получаемые при этом с добавлением глиноземистого цемента и жидкостекольного компонента блоки имеют высокую теплостойкость и повышенный срок службы.

В некоторых случаях лом огнеупоров находит применение в шихте для производства электроплавленных изделий.

8.2.3. Стекольные

Стеклами называют аморфные вещества, получаемые из расплавленной массы силикатов, образованных из смеси кварцевого песка, соды, известняка и других компонентов. В зависимости от вида стеклообразующих оксидов, стекла разделяются на силикатные, алюмо- и боросиликатные, алюмофосфатные, силикотитановые, еще более сложные трехкомпонентные и др.

Основными отходами производства и использования стекольной продукции являются тонкодисперсные пыли в технологиях ее изготовления, бой и брак, отслужившие изделия, осадки сточных вод стекловыпускающих предприятий.

Пыли, уловленные при измельчении сырья, применяемого для варки стекла, а также при плавке стекольной массы, состоят из частиц исходных компонентов и продуктов разложения шихты (хлоридов, фторидов и т.д.). При этом с отходящими газами выбрасывается до 30% соединений фтора, до 15% борного ангидрида (B_2O_3), до 50% соединений мышьяка и до 10% свинца, содержащихся в шихте. Концентрация пыли, на 50% и более представленной тонкодисперсным кремнеземом, составляет 100-430 г/м³.

Бой и брак стекла, отслужившие изделия по составу практически полностью отвечают соответствующим маркам выпускаемой продукции.

Сточные воды стекольных производств в основном содержат только механические примеси, отличающиеся, однако, многообразием компонентов (стекольной крошки, известняка, шлифовального порошка и т.п.). Концентрация примесей достигает 60 г/л.

Отметим основные области применения отходов производства и потребления стекла.

Тонкодисперсные пыли действующих предприятий, образуемые при измельчении сырья и улавливаемые более чем на 80%, возвращают в исходную шихту.

Бой и брак изделий, отходы сферы потребления (оконного стекла, стеклопрофилита, посуды, стекловолокна) в России и за рубежом в значительной степени возвращают на переплавку. Из ежегодно образуемых 0,5 млн т этих материалов в нашей стране утилизируется порядка 80%. Основная масса их применяется в стекловаренном производстве, в шихту которого можно вводить порядка 50% боя стекла. В США из 12,9 млн т отходов стекла (1995 г.) вторично использовалось 27%.

В России, США, Франции, ФРГ, Чехии и других странах созданы установки для подготовки стеклобоя к утилизации в стекловарении. Отходы стеклотары загружают в приемный бункер, связанный ленточным

конвейером с дробилкой. Из дробилки измельченный до 3-5 мм стеклобой выгружают в перфорированный лоток, через отверстия которого мелкая фракция стекла попадает на нижний конвейер. Отсасывающая установка удаляет из измельченного стеклобоя пробки, алюминиевые колпачки, кольца, древесные стружки и т.п. Для извлечения железосодержащих загрязнений применяют магнитную сепарацию. Подготовленный таким образом стеклобой ковшовым элеватором подается в бункер хранения как один из компонентов шихты для варки стекла.

Опыт Чехии показал, что при добавлении к сырью 25% битого стекла расход электроэнергии сокращается почти на 40% (Пальгунов...).

Возможны и другие пути утилизации отходов стекла, например в качестве наполнителя в дорожном строительстве. В США из массы с добавкой стеклобоя получают изделия строительной керамики, панели и т.д.

В СССР была показана практическая возможность использования измельченных отходов стекловолокна в производстве кирпича. Например, Полоцкий завод стекловолокна (Белоруссия) получал в виде отходов более 2,5 тыс. т/год материалов следующего состава, %: 53 SiO₂; 15 Al₂O₃; 0,4 Fe₂O₃; 17 CaO; 4 MgO; 0,5 K₂O+Na₂O; 10,3 V₂O₃. Производимые на предприятиях строительных материалов с применением стеклобоя кирпичи имели более высокие показатели прочности, чем изделия без их добавки.

В последние годы разработаны новые материалы с использованием отходов:

перлитокремнезит — на основе отходов цветных стекол и просыпи вспученного перлита;

пенокремнезит — на основе отходов цветных стекол, обрезков и боя плит из пеностекла;

стеклохромазит — на основе стеклогранулята, окрашенный в массе хромсодержащими отходами машиностроительных заводов;

хромазит, верхний слой которого получен с использованием легкоплавких глазурей на основе хромсодержащих отходов машиностроительных заводов.

Созданные материалы могут иметь плотность 1,35-2,5 т/м³, сопротивление удару 7,5-9,4 кг/см².

Изделия выпускают в виде плит размером 300х300 и 200х300 мм при их толщине 15-20 мм. Их применяют для облицовки внутренних и наружных поверхностей стен, для настилки полов в общественных и промышленных зданиях.

Материал (перлитокремнезит и пенокремнезит) упрочняют соответственно при 930 и 900°С в тоннельной печи, в которую их загружают в вагонетках (Мелконян).

Перспективным направлением утилизации стеклобоя представляется его использование для получения теплоизоляционного материала (пено-стекла). Технология, прошедшая опытно-промышленную проверку, состоит в следующем. Отходы с химическими добавками измельчают в шаровой мельнице до размера 30 мкм, из порошка готовят блоки и в формах отправляют их в тоннельную печь. При 700-800°С исходная масса вспенивается выделяющимися газами. После охлаждения блоки механически обрабатывают и отправляют потребителям. Изделия можно получать также в виде гранул (гравий), вспенивая материал во вращающейся печи (Стеклобой...).

Что касается осадков сточных вод стекольных производств, то они выделяются в отстойниках с использованием известкового молока, образующиеся шламы не утилизируют и вывозят в отвал.

8.3. Химическое производство

8.3.1. Гипсосодержащие отходы

8.3.1.1. Основные виды

В народном хозяйстве страны образуется более 50 видов гипсосодержащих отходов. Значительную долю их получают в неорганических и органических производствах химической промышленности. Основная часть этих отходов представлена дигидратом сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), но их примеси, в зависимости от генезиса материалов, различаются по химическому и фазовому составу. К наиболее часто встречающимся гипсосодержащим отходам относятся следующие.

Фосфогипс — отход сернокислотного производства фосфорных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты.

Сернистый гипс образуется при мокрых способах улавливания SO_2 из отходящих газов процессов сжигания топлива в различных технологических устройствах ТЭС, металлургии, химии и других производств.

Борогипс — продукт сернокислотного разложения борсодержащих минералов при получении борной кислоты. Различают датолитовый и ашарито-борацитовый борогипс, образующиеся при использовании в качестве исходного сырья датолита $\text{CaB}[\text{OH}][\text{SiO}_4]$, ашарита MgHBO_3 и гидроборацита $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фторогипс — отход сернокислотного производства плавиковой кислоты HF из полевого шпата. В его состав входит до 70% растворимого ангидрита, 20% дигидрата и полугидрата сульфата кальция, 2-6% плавикового шпата CaF_2 .

Хлорогипс получается при кальциевой очистке рассолов, главным образом бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, от сульфатов. Содержание хлор-иона в нем обычно составляет 2-3,8%.

Феррогипс образуется при осаждении из растворов, например сточных вод, сульфатов железа известковым молоком. Возникающие при этом шламовые осадки включают до 40% дигидрата сульфата кальция, 6-7% SiO_2 .

Титаногипс — отход сернокислотной переработки титанового сырья, в основном ильменита $FeTiO_3$. Он часто содержит в качестве примесей не только минералы титана, но и оксиды алюминия, железа, соли сульфата аммония.

Гидролизный гипс — продукт технологической обработки целлюлозы. В его состав входят также соли лигнина, декстрин, ксилан, фурурол, соли сернистой кислоты и другие примеси.

Цитрогипс образуется при биохимическом получении лимонной кислоты.

Тартратогипс — отход производства винной кислоты, содержащий 62-64% дигидрата кальция.

Другие виды гипсовых отходов можно отнести к попутным продуктам получения монокарбоновых и дикарбоновых органических кислот.

В настоящее время довольно широко в переработку вовлечены наиболее крупнотоннажные гипсодержащие отходы — фосфогипс и сернистый гипс. Основные направления их утилизации рассматриваются ниже.

8.3.1.2. Фосфогипс

В зависимости от вида исходного сырья, используемого для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, различают апатитовый и фосфоритовый фосфогипс.

Апатитовый фосфогипс образуется при переработке апатитовых концентратов на фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. *Фосфоритовый фосфогипс* является побочным продуктом сернокислотного разложения фосфоритовых руд. В первом случае используют апатитовые концентраты Ковдорского, Хибинского и других месторождений (разд. 2.2.3), во втором — фосфориты Каратау. Апатитовый фосфогипс преобладает, так как апатиты составляют основное (до 80%) сырье, добываемое для производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений.

Фосфогипс — весьма крупнотоннажный отход химической промышленности, образующийся в количестве 4,5 т на 1 т P_2O_5 в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Ежегодные объемы его накопления в мире составляют 120-130 млн т. В отвалах России за складировано до 300 млн т шлама фосфогипса. Занимаемая ими пло-

щадь достигает 1000 га. Используется всего 10-15% отхода, в том числе при производстве строительных материалов — 4%. Шлам тонкодисперсен: содержит 40-55% фракции менее 10 мкм (в возрасте до 8 мес.), имеет удельную поверхность 3400-4300 см²/г. Состав апатитового фосфогипса, %:

CaO	SO ₃	H ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	R ₂ O	F	CaSO ₄ ·nH ₂ O
31-32	45	20	0,9	1,3	0,9-1,8	0,20	0,20	95-97

Фосфоритовый фосфогипс отличается большим (до 10%) содержанием SiO₂, отражающим особенности исходного сырья, меньшим количеством SO₃ (37-39%) и H₂O (16-18%) при доле гидратированных сульфатных соединений кальция на уровне 83-85%. В состав последних в обоих типах фосфогипса в различных отношениях входят дигидрат и полугидрат сульфата кальция.

Следует отметить возможную радиоактивность фосфогипса, величина которой зависит от содержания радиоактивных элементов, прежде всего Ra-226, в исходном сырье. Однако, по данным обзора Paul A.C. с соавторами, дозы непосредственного облучения вблизи куч фосфогипса не превышают 3 мЗв/год. Эта величина ниже допускаемой НРБ-99 (5-30 мЗв/год) для российского населения категории Б. Последнее, в зависимости от условий своего проживания или размещения рабочих мест на предприятии, может попадать под воздействие радиоактивных веществ или других источников излучения, используемых в учреждении и/или удаляемых во внешнюю среду.

К настоящему времени сформулированы разнообразные направления применения фосфогипса в народном хозяйстве:

производство гипсовых вяжущих: низкообжиговых (строительных, формовочных, высокопрочных), высокообжиговых (ангидритового цемента и эстрих-гипса);

изготовление строительных изделий с использованием непереработанного фосфогипса: блоков и панелей — в смеси с золой-уносом и известью; кирпичей — прессованием фосфогипса с вяжущим, полученным из него же; изделий из фосфогипса и органических связующих, например карбамидной смолы; фосфогипсобетона (фостона);

производство теплоизоляционных материалов, добавки к асфальту, применение в строительстве автомобильных дорог;

в цементной промышленности как компонент сырьевой смеси и замедлитель сроков схватывания готового вяжущего;

в качестве наполнителя: бумаги, в лакокрасочной промышленности и при изготовлении пластмасс, стекла, нитрата аммония;

для выпуска серной кислоты с попутным получением ряда продуктов (портландцемента, извести, силикатных материалов);

получение удобрений и солей (сульфат аммония, мел, смесь с карбамидом, сульфат натрия);

в сельском хозяйстве для мелиорации солонцовых (взамен природного сыромолотого гипса) и кислых почв (в смеси с пылевидными известковыми материалами типа известняковой муки, сланцевой золы и т.п.). Фосфогипс же вводят вместо фосфоритовой муки при компостировании органических удобрений.

Отметим особенности народнохозяйственной реализации фосфогипса в наиболее важных направлениях его использования (производство строительных материалов и вяжущих, серной кислоты и портландцемента, сельское хозяйство).

При получении строительных материалов в ряде случаев фосфогипс не может быть непосредственно применен, так как необходимо удаление компонентов-загрязнителей, прежде всего остатков фосфатов, ортофосфорной кислоты, фторапатита, фторидов кремния и т.д. При направлении данного отхода для производства гипсовых вяжущих его подвергают промывке водой, флотации или другим способам очистки, во время которых удаляют загрязнители, а затем привлекают для получения по стандартным технологиям низко- или высокообжиговых сульфатных вяжущих. На последние расходуется свыше 40% утилизируемого фосфогипса.

Прочность строительных изделий повышается при механической активации фосфогипса с добавлением 3-8% извести-пушонки (Механохимическая...)

Значительны масштабы использования фосфогипса при производстве цемента. Так, этот отход полностью заменяет природный гипс в качестве замедлителя схватывания на 5 из 12 филиппинских заводов по производству портландцемента общей годовой мощностью 7 млн т (Churungco). В Западной Европе и мире на это направление приходится более 40% применяемого фосфогипса.

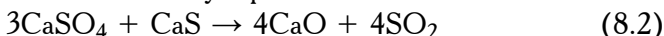
Утилизация фосфогипса с получением серной кислоты и портландцемента практически аналогична переработке в эти продукты природного ангидрита процессом Мюллера-Кюне. Метод позволяет регенерировать не менее 90% серной кислоты, необходимой для разложения фосфатов при получении экстракционной фосфорной кислоты. Он экономически оправдан, когда основной способ производства серной кислоты (контактный) неэффективен из-за отсутствия или удаленности традиционных источников серосодержащего сырья (элементарной серы, серной кислоты, отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид). Применительно к фосфогипсу способ Мюллера-Кюне используют в Австрии, ЮАР, Польше.

Процесс основан на обжиге во вращающейся печи смеси фосфогипса, кокса и кремний-алюминий-железосодержащих добавок. Он экзотермичен и протекает в две стадии.

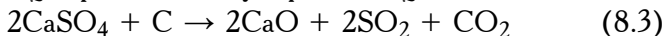
На первой из них при 900°C часть сульфата кальция восстанавливается до сульфида:



Далее в более горячей (1200°C) зоне печи сульфид кальция взаимодействует с остальной частью сульфата:



Суммарная реакция разложения сульфата кальция:



Оксид кальция в зоне спекания (1400°C) взаимодействует с оксидами кремния, алюминия и железа добавок с образованием портландцементного клинкера. Сернистый ангидрид отходящих газов направляют в сернокислотное производство.

Печь работает в противоточном режиме. Необходимое количество гипса для реализации эндотермического процесса обеспечивают сжиганием непосредственно в печи пылеугольного, жидкого или газообразного топлива. В агрегате поддерживают слабоокислительную атмосферу во избежание образования элементарной серы, а также H_2S , COS , CS_2 .

При содержании SO_2 в газе на выходе из печи 10% и на входе в контактный аппарат 6,5% получают серную кислоту концентрацией не менее 92,5% при коэффициенте утилизации серы на уровне 95%. Получаемый портландцемент имеет предел прочности на сжатие порядка 45 МПа.

Использование фосфогипса в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов (гипсование и известкование почв) по эффективности не уступает природному сырмолотому гипсу.

Средние прибавки урожая в СССР при внесении 4-6 т/га фосфогипса для гипсования солонцов (степных и лугово-степных) составляли для риса 6,0 т/га при контрольном уровне 27 т/га, для многолетних трав (житняк, сено) — 2 ц/га при урожайности на контрольном участке 9 ц/га. В США прирост урожая пшеницы на различных почвах достигает 4-15 ц /га в первый год применения фосфогипса.

Что касается раскисления почв известкованием, то при внесении одного фосфогипса нейтрализации их кислотности практически не происходит. Однако установлено, что смесь карбоната кальция и фосфогипса при соотношении CaO в них, примерно равном 1, обеспечивает нейтрализацию кислотности почв на таком же уровне, как и один карбонат кальция. Урожай сельскохозяйственных культур возрастают при этом на 1,5-4 ц/га (в пересчете на зерно). В целом улучшается качество почв: в них увеличивается содержание гуматов кальция, возрастает влагоем-

кость, повышается концентрация обменного кальция. Кроме того, улучшается питание растений серой, фосфором и другими элементами.

Для известкования почв в настоящее время общепринятыми являются смеси А (60% известняковой муки пылящей и 40% фосфогипса) и Б (60% сланцевой золы пылевидной и 40% фосфогипса). Для их изготовления используют фосфогипс с содержанием основного вещества (в расчете на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не менее 92% и фтора не более 0,3%.

Резюмируя данные по применению фосфогипса, отметим, что экономическая эффективность многих направлений его использования известна относительно давно. Так, расчеты Гипрохима (1987 г., цены 1984 г.) показали, что применительно к производству наполнителей для лакокрасочной промышленности она достигает 50-960 руб./т фосфогипса, при изготовлении строительных материалов — 8 руб./т, мелиорации почв — 4-23 руб./т. Вместе с тем экономическая эффективность утилизации фосфогипса в производстве серной кислоты может быть отрицательна, достигая 3-4 руб./т переработанного отхода по сравнению с контактным способом получения серной кислоты из традиционных источников сырья.

8.3.1.3. Сернистый гипс

Этот отход — продукт химического жидкофазного способа улавливания SO_2 из отходящих газов ряда предприятий, особенно ТЭС и ТЭЦ, за рубежом. Начало внедрения метода относится к 70-м гг. 20 в. Суть его заключается в улавливании SO_2 известковым, иногда известняковым, молоком. При этом последовательно образуются сульфит и сульфат кальция. Последний переходит в гипс. За рубежом он получил название REA-Gips.

В 1996 г. общее количество REA-Gips в мире составляло около 15 млн т, в том числе в Германии около 5 млн т, США и Канаде — 3 млн т, столько же в Японии и на Тайване, в России — 60 тыс.т. В Германии уже в 1994 г. вся масса REA-Gips от обессеривания газов ТЭС и ТЭЦ, работающих на каменном и, частично, буром угле, использовалась в качестве сырья, заменяющего природный гипс. Установлено, что REA-Gips (сульфогипс) можно применять для изготовления изделий по таким же технологиям, что и природный гипсовый камень.

Так, крупная установка по получению из сульфогипса полуводного гипса работает в г. Шраннау (ФРГ). Сульфогипс местных ТЭЦ авто- или железнодорожным транспортом доставляют к месту переработки, где хранят в крытом складе вместимостью 5 тыс. т. Перед утилизацией материал усредняют, а затем с влажностью 6-10% отправляют на установку производительностью 38 т/ч по сульфогипсу. На

ней нагреванием его дегидратируют до полуводного гипса с затратой тепловой энергии 375 кВт·ч (322 ккал) на 1 т исходного продукта. Установку обслуживает 1 чел. Готовый полугидрат сульфата кальция, известный в Европе под торговой маркой Fertmacell, используется для производства армированных волоконных гипсовых плит (Brosig...).

На ТЭЦ г. Бернхайма (ФРГ) сульфогипс утилизируют по технологии Sicowa Pro Mineral process. Она предусматривает брикетирование отхода с добавками ПАВ, твердение формовок в штабелях, последующую тепловую обработку их при 130°C в автоклаве с получением полуводного гипса, сушку материала при 65-120°C, его измельчение до удельной поверхности цемента. Готовый продукт используют при изготовлении самонивелирующихся полов и в составе набрызг-бетона (Engert...).

Фирма Knauf (Ufafen, Германия) на крупнейшем в стране гипсовом заводе ежегодно утилизирует 700 тыс. т гипса, уловленного при десульфурации отходящих газов ТЭЦ в Шкопау (Neue...).

В Японии сульфогипс, получаемый при очистке газов заводов цветной металлургии, применяют для изготовления сухой гипсовой штукатурки в префектуре Конагава (Isozaki).

На цементных заводах США сернистый гипс, а также титаногипс и отходы производства гипсовых перегородок вводят в выпускаемый цемент как регуляторы сроков схватывания. В этом качестве на некоторых предприятиях они заменяют природный гипс на 65-100% (Stillwagon).

На двух электростанциях Франции отходящие газы обессеривают с помощью извести, вдуваемой в топку совместно с топливом. Образующаяся сульфатизированная летучая зола, как показывают исследования, может быть использована в основании дорожных покрытий, как вяжущее для обработки гравийно-песчаных смесей.

В некоторых случаях утилизация сернистого гипса может быть затруднена присутствием в нем вредных компонентов, попадающих в него при десульфурации дымовых газов. Для их иммобилизации предлагается добавлять в сульфогипс другие отходы, например пескоструйной обработки материалов или формовочного песка, смесь после увлажнения и прессования проавтоклавируют при 150-350°C и давлении 0,5-2,0 МПа (Blanken...).

8.3.2. Пиритные огарки

Пиритные огарки — побочные продукты обжига серного колчедана (пирита) при получении серной кислоты. На 1 т последней их выход составляет около 2 т. Ежегодное образование этих отходов в России

оценивается в 5-6 млн т при общем объеме складирования 15-20 млн т и уровне использования порядка 80% (*Пальгунов...*).

Рациональное использование пиритных огарков является составной частью общей задачи — комплексной переработки минерального сырья. Как правило, они содержат, %: 45-47 Fe; 0,36-0,44 Cu; 0,38-0,94 Zn; 0,03-0,06 Pb; 0,5-4,6 S; 0,04-0,07 As. Кроме этих основных компонентов, в них встречаются золото (1,6-1,8 г/т), серебро (8,4-20,8 г/т), редкие, в частности рассеянные, элементы. Иногда количества отдельных составляющих бывают еще большими и превышают средние в 5-10 раз (*Комплексное...* 1963).

Известно несколько направлений в решении проблемы переработки огарков за рубежом и в нашей стране.

За рубежом эти материалы используются в значительных количествах и давно. Например, в Германии перед второй мировой войной из них выплавляли около 5% всего чугуна. В ФРГ в 1953 г. из огарков получено 1,3 млн т чугуна или 12% от его выпуска в стране. В Италии, Японии и Австрии в течение длительного времени они составляли половину сырья, употребляемого для выплавки железа. Переработка их ведется также в Испании, Польше, Чехословакии, Швеции, Румынии и других странах.

Обычно пиритные огарки плавят в доменных печах. Предварительно из них извлекают цветные, в том числе редкие и благородные, металлы. Для этого предложено множество способов. Отметим лишь те, которые применяют в промышленных масштабах.

Наиболее распространен *низкотемпературный хлорирующий обжиг* (метод Лонгмэд-Гендерсона, 1870 г.). Им еще в 1900 г. Великобритания переработала 415 тыс. т огарков. В 1933 г. в Германии хлорирующему обжигу подвергли 536 тыс. т пиритных огарков и извлекли 321 тыс. т железа, 9,1 тыс. т меди, 6,8 тыс. т цинка, а также 21 т серебра и 5,4 т золота. В послевоенные годы масштабы переработки в ФРГ еще более возросли.

Как известно, в этом процессе огарки смешивают с 8-14% NaCl (поваренной соли) и обжигают при 500-600°C в многоподовых, трубчатых печах или в кипящем слое. Прохлорированный материал подвергают сернокислотному выщелачиванию, переводя в раствор Cu, Zn, Ag и некоторые другие металлы. Для перевода в него золота, находящегося в исходном сырье в элементарном виде, железный остаток (кек) дополнительно обрабатывают хлорной водой или газообразным хлором. Из раствора селективно выделяют цветные металлы, а железный кек спекают в агломерат. При этом в газовую фазу в значительной степени переходят Zn, Pb, As, S.

Общее извлечение элементов в цикле низкотемпературного хлорирующего обжига и последующей переработки образующихся продуктов относительно высоко и составляет, %: 80 Fe, 80 Cu, 75 Zn, 40 Pb, 65 Ag, до 45 Au.

Хлоридовозгонка применялась в Финляндии, используется в Японии. Процесс заключается в окатывании увлажненных раствором хлористого кальция огарков, сушке окатышей и последующем их обжиге в шахтной печи при 1250°C. Хлориды цветных металлов возгоняются и улавливаются с целью их комплексной переработки гидрометаллургией, а обожженные окатыши направляются в доменную плавку.

Сульфатизирующий обжиг при 650°C огарков, обработанных раствором серной кислоты, и их последующее водное или кислотное выщелачивание позволяют извлечь 80-90% Cu. Метод осуществлен в Японии. Его недостаток состоит в том, что он не обеспечивает удаления свинца и благородных металлов.

Магнетизирующий обжиг применяют в Италии. Обжиг огарков ведут в печи «КС», в которую в качестве восстановителя вдувают мазут. После восстановления их подвергают магнитной сепарации, извлекая в магнитную фракцию более 93% Fe и сопутствующие ей цветные металлы. Фракцию окатышают и обжигают при 1200-1250°C для удаления серы. Обожженный продукт содержит 65-67% Fe и только 0,01% S. В немагнитную фракцию уходит большая часть пустой породы.

Следует отметить, что извлечение цветных металлов из пиритных огарков преследует цель не только повысить степень комплексного использования сырья, но и ограничить их содержание уровнем, позволяющим получать качественный чугун и поддерживать нормальный ход плавки. Известно, что по различным причинам допустимое содержание меди и серы в большинстве марок сталей обеспечивается при их доле в шихте доменных печей не более 0,2%. Повышенный уровень свинца и цинка в последней нарушает ход доменного процесса, фосфор в чугуне и стали придает им хладноломкость.

Недостатком рассмотренных способов очистки пиритных огарков от примесей является сравнительно низкая полнота извлечения некоторых элементов, прежде всего благородных металлов, даже при наличии специальной стадии обработки в способах хлорирующего обжига. При сульфатизирующем обжиге благородные металлы совсем не извлекаются. Магнетизирующий обжиг представляется скорее способом удаления пустой породы, чем цветных металлов, так как последние в значительной степени переходят в магнитную фракцию. Его можно успешно применять лишь к огаркам с небольшим содержанием этих элементов. В отличие от ряда зарубежных предприятий, в нашей стране таких огарков немного.

В черной металлургии России известна практика использования огарков без предварительного окускования и извлечения из них цветных металлов. В свете изложенного выше нерациональность такого подхода очевидна.

Сравнительно небольшое количество пиритных огарков потребляют свинцовые заводы в качестве железосодержащего флюса. Попутно из них извлекаются Pb, Cu, Au, Ag, а из шлаков свинцовой плавки — еще Zn и Cd.

В крупных масштабах огарки применяют в качестве железосодержащего компонента сырьевой смеси при производстве цемента. Это направление является преобладающим в России, учитывая, что расход добавки составляет 3-5% массы шихты. Вместе с тем безвозвратные потери цветных металлов ставят под сомнение целесообразность использования огарков цементной промышленностью. Для ее нужд можно применять более подходящее сырье, например пыли и шламы черной металлургии или низкосортные железные руды.

В небольших количествах пиритные огарки употребляют в качестве комплексных содержащих цветные металлы микроудобрений в сельском хозяйстве. Однако при этом полезно расходуется не более 10% их общей стоимости.

8.3.3. Отходы содового производства

Эти материалы образуются при производстве кальцинированной соды (Na_2CO_3), ежегодный мировой выпуск которой находится на уровне 40 млн т. Основной технологией ее получения служит метод Сольвэ, на долю которого приходится 80% продукта. Исходным сырьем является хлористый натрий.

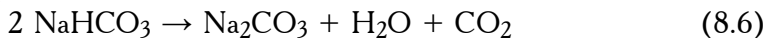
Метод Сольвэ сводится к тому, что вначале приготавливают насыщенный раствор NaCl , из которого осаждением удаляют примеси ионов кальция и магния, используя для этого серную кислоту. Очищенный раствор насыщают аммиаком, получая аммиачный рассол:



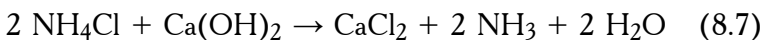
Рассол карбонизируют, обрабатывая двуокисью углерода, образующейся при термическом разложении известняка. Бикарбонат натрия выпадает в осадок:



После фильтрации раствора осадок переводят в кальцинированную соду нагреванием до 300°C :



Фильтрат при нагревании обрабатывают известковым молоком, регенерируя аммиак:



В некоторых случаях регенерацию аммиака не производят. В частности, в модифицированном методе Сольвэ-«Дуаль» из фильтрата кристаллизацией выделяют хлористый аммоний. Его используют как аммиачное удобрение при выращивании риса и кукурузы (Япония). Однако количество получаемого в этом варианте NH_4Cl значительно превышает спрос, поэтому данная технология не получила распространения.

Из анализа стадий производства соды следует, что наряду с целевым продуктом в нем образуются твердые и жидкие отходы. К твердым относятся осадки регенерации аммиака и очистки рассола, а также пережог и другие отходы обжига известняка. Жидкие отходы составляет так называемая дистиллерная жидкость (ДЖ) — остаточный раствор, точнее суспензия, стадии регенерации аммиака, содержащая CaCl_2 и NaCl в примерном соотношении 2:1 (65 и 33% соответственно).

Выход твердых отходов содового производства (ТОС) равен 200-250 кг, а дистиллерной жидкости 9-10 м³/т соды. Их общий мировой объем превышает 300 млн м³/год. Утилизация отходов незначительна, и они отправляются в обширные шламонакопители, получившие образное название «белых морей».

В России накоплено более 40 млн т ТОС, их количество ежегодно увеличивается на 1 млн т. В частности, на предприятии «Сода» (г. Стерлитамак, Башкортостан), основном производителе каустической соды, шламонакопители занимают 500 га земли в пойме р. Белая, аккумулируют более 20 млн т отходов и находятся на грани исчерпания своих возможностей (Штейнберг). На нем же ежегодно образуется около 17 млн м³ ДЖ. Твердые и жидкие отходы содержат карбонат кальция, гидроксид магния, хлориды кальция, натрия и магния.

Химический состав ТОС, %: 1,8 SiO_2 ; 1,9 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; 45,5 CaO , в том числе 1,6 $\text{CaO}_{\text{акт}}$; 4,2 MgO ; 3,8 SO_4^{2-} ; 9,4 Cl^- . Ему соответствует следующий минералогический состав, %: 61,5 CaCO_3 ; 2,6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 9,6 CaCl_2 ; 6,0 NaCl ; 5,0 CaSO_4 . Средняя влажность ТОС составляет 44%. В высушенном состоянии он представляет собой светло-серый порошок, 80% которого слагают частицы размером 0,1-0,6 мм.

Состав дистиллерной жидкости (суспензии), г/л: общее содержание солей 120 г/л, не более 110 Cl^- , менее 0,8 SO_4^{2-} , не более 40 Ca^{2+} , 25-30 твердых веществ. Плотность ДЖ равна ~1,12 г/см³, рН 10-11.

При в целом незначительной степени использования ТОС и ДЖ в мире, отметим основные направления их утилизации, реализованные на предприятии «Сода»:

Наиболее перспективным для ТОС в настоящее время оказалось их применение для получения вяжущих и строительных материалов.

В начале 80-х гг. 20 в. был построен комплекс годовой мощностью 120 тыс. т по производству вяжущего известково-белитового типа. Его состав, %: 18,8 SiO₂; 4,0 Al₂O₃; 1,34 Fe₂O₃; 60,0 CaO; 4,6 MgO; 3,1 SO₃²⁻; 8,5 CO₂; 5,4 Cl⁻. Основные минералы вяжущего, %: 17-20 CaO_{своб} и 48-54 β-C₂S, или белита 2 CaO·SiO₂.

Технология получения вяжущего основана на термообработке ТОС при 900-1100°C во вращающейся печи, сушке второго компонента (кварцевого песка), смешивании его и отхода в заданном соотношении, измельчении смеси до удельной поверхности 4000-5000 см²/г с добавлением гипса, интенсификатора помола и воды для частичной гидратации оксида кальция.

С использованием разработанного вяжущего на Стерлитамакском заводе строительных материалов организовано производство силикатного кирпича по автоклавной технологии. Силикатная смесь включает около 25% вяжущего, полученного из равных частей продукта обжига ТОС и молотого песка. Автоклавированные изделия упрочняют по базовому заводскому режиму (давление пара 8 атм, длительность изотермической выдержки 8 ч). Марка кирпича составляет не менее 125, его морозостойкость не ниже 25 циклов.

На основе вяжущего налажен также выпуск 60 тыс. м³/год автоклавированных стеновых блоков из ячеистого бетона. Построенные с их использованием для кладки наружных стен 1-4х-комнатные жилые дома, животноводческие и вспомогательные помещения спустя 20 лет находятся в удовлетворительном состоянии.

С применением ТОС освоено изготовление асфальто-минеральных и битумно-минеральных смесей. В них ТОС, с добавлением других минеральных компонентов (кварц, известь, зола ТЭЦ и т.п.), служит заполнителем. Выявлена долговечность этих асфальтобетонов: срок их службы увеличивается в среднем на 4 года.

ТОС утилизируют и при производстве тампонажных материалов. Последние и растворы на их основе включают преимущественно портландцемент (70-90%) и обожженный отход (10-30%), а также около 0,1% пластификатора и 4-5% соды (электролита). Разработанные составы используют на ряде нефтяных и газовых месторождений России, на которых температурный интервал цементирования скважин охватывает диапазон от -2 до 150°C (Шатов...).

Из зарубежной практики известно применение ТОС для изготовления мелиорантов и нейтрализации свалок мусора.

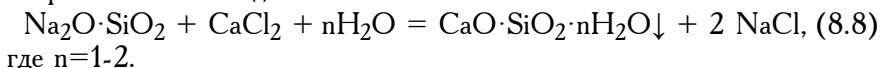
Переходя к рассмотрению утилизации дистиллерной жидкости, отметим, что в этом плане известны два традиционных способа, преду-

смаатривающие получение хлоридов кальция и аммония. Однако потребность в этих солях сравнительно невелика и проблема реализации ДЖ таким образом не решается.

В конкретных условиях предприятия «Сода», расположенного вблизи нефтяных месторождений, ДЖ с 1975 г. используется для их заводнения. Первоначально применяли стандартную дистиллерную жидкость с рН, равным 11, а затем с рН около 7,2-8,5. Последнее достигнуто карбонизацией ДЖ. Ее использование позволило увеличить добычу нефти при стабилизации обводнения. В то же время на добывающих скважинах с нагнетанием пресной воды она продолжала снижаться. Всего за счет новой технологии обводнения в 1975-1981 гг. было дополнительно получено 235 тыс. т нефти.

Другая область утилизации жидких отходов — производство асбоцементных изделий. Отход подают на асбоцементный слой при его вакуумировании на сукне листоформовочной машины. Применение ДЖ существенно ускоряет твердение изделия, особенно в первые 2-3 ч, при содержании хлорида кальция в нем на уровне 2,5-3,5%.

Дистиллерную жидкость утилизируют также в производстве «белой сажи». В этом случае карбонизированную ДЖ подогревают до 50°C, разбавляют водой в 3-4 раза, затем с добавлением жидкого стекла направляют на осаждение:



Образующийся осадок гидросиликата кальция поступает на солянокислотную обработку, ведущую к образованию белой сажи — SiO_2 . При получении 1 т этого продукта утилизируется 22-25 м³ дистиллерной жидкости.

Создана также технология производства из ДЖ порошковой композиции. Она предусматривает термообработку топочными газами с температурой 450-650°C дистиллерной жидкости, которую предварительно нагревают до 75-85°C в течение 1,5-3,0 ч при рН 6,5-7,0. Далее жидкость направляют в распылительную сушилку. Здесь испаряется избыточная влага, а образующийся твердый остаток имеет влажность 1,5-2,0%. Он содержит 45-65% CaCl_2 и 30-36% $\text{NaCl} + \text{KCl}$, около 97% его представлено частицами размером 40-100 мкм.

Изготовленная по данной технологии солевая композиция была применена в качестве реагента для первичного и вторичного вскрытия нефтяных пластов, регулирования сроков твердения тампонажных растворов и приготовления жидкости глушения в нефтегазодобывающих и буровых организациях Башкирии и Западной Сибири (Шатов...).

Утилизация ДЖ предприятия «Сода» позволила снизить ее сбросы в р. Белая примерно на 50% (Штейнберг).