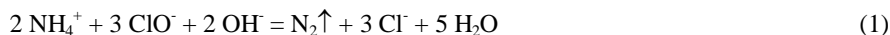


**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
РАСТВОРОВ И СТОЧНЫХ ВОД
ГИПОХЛОРИТНЫМИ ПУЛЬПАМИ,
ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ХЛОРА
ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ**

Кудрявский Ю.П.

*ООО Научно-производственная экологическая
фирма «ЭКО-технология», г. Березники,
Пермский край Пермский Государственный
технический университет*

Сбросные растворы и сточные воды ряда химических и химико-металлургических производств содержат до 50-100 г/дм³ аммонийных солей: NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ и др. Одним из типичных примеров таких стоков являются маточные растворы и промывы, образующиеся при гидролизе хлоридов и оксихлоридов цветных и редких металлов: VOCl₃, NbOCl₃, T₂Cl₅, TiCl₄ и др. с последующим получением оксигидратов и оксидов этих металлов. Как правило эти растворы, согласно принятой технологии не перерабатываются, не обезвреживаются и без какой-либо предварительной обработки сбрасываются в цеховую канализацию, объединяются с общезаводскими сточными водами и затем, после некоторого разбавления этими стоками попадают в открытые водоемы хозяйственного и рыбохозяйственного назначения, в частности Камско-Волжский водный бассейн, что наносит непоправимый ущерб природной среде, т.к. концентрация ионов аммония в сбрасываемых стоках превышает ПДК в сотни и тысячи раз.



Практическая реализация этого способа может быть осуществлена либо при введении аммоний-содержащих сточных вод под слой гипохлоритной пульпы – отходов производства, образующихся при очистке отходящих газов от хлора известковым молоком (А.с. СССР № 998326).



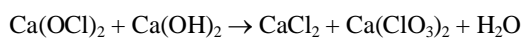
Либо путем введения аммоний-содержащих стоков в поглотительную жидкость – известковое молоко, циркулирующее в системе: орошаемый скруббер – циркуляционные баки (А.с. СССР № 1323394). Опытные испытания [2] показали, что в обоих случаях происходит практически полное обезвреживание отходов от ионов аммония: после вышеуказанной обработки ионы аммония не были обнаружены (остаточная концентрация ионов NH₄⁺ < 1 мг/л).

Достоинством этого метода является также то, что отходы одного производства используют-

ся для обезвреживания отходов другого производства. При этом значительно интенсифицируется процесс разложения и обезвреживания гипохлоритной пульпы от активного хлора. Согласно принятой в настоящее время технологии разложения гипохлорита кальция ведут путем обработки гипохлоритной пульпы (так называемого и отработанного известкового молока) острым паром при 80-90⁰С в течение 6-10 часов и сопровождаются образованием из гипохлорита кальция другого токсичного соединения – хлората кальция.

Анализ книжной, журнальной и патентной литературы свидетельствует о том, что за последние 30-50 лет разработано, испытано и освоено на промышленных предприятиях целый ряд принципиально различных между собой методов и технологических схем обезвреживания аммоний-содержащих растворов и сточных вод, основанных на процессах сорбции и ионного обмена, биохимической очистки, аэрирования и т.п. [1]. Эти способы обычно используются для обезвреживания стоков со сравнительно небольшим (до 0,1-1 г/дм³) содержанием аммонийного азота. Для более концентрированных (по NH₄⁺) растворов наибольшее распространение получила технология, заключающаяся в обработке аммоний-содержащих растворов известковым молоком, нагреванием полученной пульпы; отгонкой аммиака (NH₃) и его последующей конденсацией, утилизацией получаемой аммиачной воды в основных технологических циклах. Данная технология, являющаяся составной частью промышленного производства соды, к сожалению не нашла практического применения для решения задач локального обезвреживания аммоний-содержащих сточных вод.

Проведенные нами исследования показали, что для этих целей могут быть использованы методы, основанные на химических реакциях окисления-восстановления, в частности на реакции, протекающей при взаимодействии ионов аммония с солями хлорноватистой кислоты в щелочной среде:

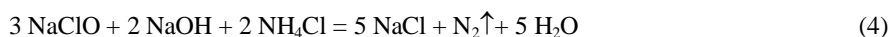


В случае обработки гипохлоритной пульпы аммоний-содержащими растворами и/или сточными водами в оптимальных условиях проведе-

ние процесса разложения гипохлорита кальция (реакция 2) протекает без предварительного нагревания, всего за 3-5 минут, а в производствен-

ных условиях время разложения гипохлорита кальция будет определяться временем закачки аммоний-содержащих стоков в бак для разложения гипохлоритной пульпы. Степень разложения гипохлорита кальция при этом достигает 95-98%. [2].

Для доразложения оставшегося количества гипохлорита кальция (1-5 г/дм³) может быть использована хорошо освоенная за многие годы операция обработки гипохлорита кальция серу-содержащими соединениями: сульфидом, и/или гидросульфидом, и/или сульфитом, и/или тиосульфатом натрия, и/или отходами производства,



В этих условиях обеспечивается 99-100% степень очистки растворов и сточных вод от ионов аммония и 95-98% степень разложения гипохлорита кальция и/или натрия.

Однако, промышленные испытания проведенные с использованием производственного технологического оборудования (баков для термического разложения гипохлоритных пульп), установленных в цехе пылегазоулавливания Березниковского титано-магниевого комбината показали, что оптимальные соотношение между реагирующими соединениями $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{Ca}(\text{OCl})_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$ является условием необходимым, но еще далеко недостаточным для эффективного и безопасного протекания процесса. При проведении промышленных испытаний [4] было установлено, что после подачи под слой гипохлоритной пульпы (40-80 г/дм³ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и 10-20 г/дм³ Ca) маточных растворов производства метаванадиевого аммония с концентрацией 40-60 г/дм³ NH_4Cl в количестве 30-70% от стехиометрически необходимого на уравнении реакции (1) и (2) в баках для разложения, наблюдаются «хлопки» (микровзрывы), сопровождающиеся выделением в газовую фазу через верхние люки баков хлор-содержащих газов. Химическим анализом газовой фазы в верхней части баков для разложения, было обнаружено наличие в воздушно-газовой смеси хлора (Cl_2) и диоксида хлора (ClO_2).

Кроме того, наличие у бака для разложения гипохлоритной пульпы плоской крышки способствовало тому, что в «пазухах» - в верхней свободной зоне бака происходило скапливание диоксида хлора и образование взрывоопасной смеси. Это и привело в конечном итоге к «хлопкам» и микровзрывам.

Учитывая изложенное и исходя из необходимости соблюдения условий охраны труда и техники безопасности, промышленные испытания на производственном технологическом оборудовании были прекращены, а лабораторные исследования продолжены.

содержащими эти соединения (А.с. СССР № 1023101).

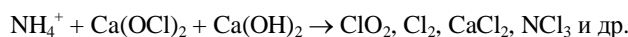
Многочисленные опыты по взаимному обезвреживанию растворов, содержащих 50-100 г/дм³ NH_4Cl и гипохлоритной пульпы, содержащей 50-100 г/дм³ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и 5-20 г/дм³ CaO и щелочных растворов гипохлорита натрия (50-100 г/дм³ NaClO) и 5-40 г/дм³ NaOH показали, что оптимальными условиями окисления ионов NH_4^+ солями хлорноватистой кислоты является мольное соотношение между реагентами: $\text{NH}_4^+ : \text{ClO}^- : \text{OH}^- = 2:3:2$, т.е. отвечающее уравнениям реакций (1), (2) и (4).

Выделение диоксида хлора при взаимодействии ионов NH_4^+ с гипохлоритной пульпой явилось причиной образования в свободной зоне бака взрывоопасных смесей и, как следствие, приводило к «хлопкам» и газовым выбросам.

Следует при этом особо отметить, что при проведении лабораторных исследований ни в одном из более 500 опытов выделения ClO_2 в газовую фазу и подобных хлопков не наблюдалось.

Сказанное, по-видимому, объясняется тем, что в лабораторных опытах обеспечивалось диспергирование растворов NH_4Cl и интенсивное перемешивание жидкой фазы сжатым воздухом в нижней зоне лабораторного реактора большое разбавление газовой фазы в верхней зоне реактора, а также постоянное удаление («отсос») воздушно-газовой смеси и предотвращение, тем самым, образования взрывоопасной смеси, содержащей диоксид хлора.

В производственных условиях при проведении промышленных испытаний все эти условия не были выполнены: ввод растворов хлорида аммония под слой гипохлоритной пульпы осуществлялось через резиновый шланг диаметром 25 мм, что приводило к тому, что в месте контакта струи раствора NH_4Cl создавался избыток ионов NH_4^+ по отношению к ClO^- и OH^- , что в конечном итоге повлекло за собой протекание побочных химических реакций:



Для выяснения особенностей процессов, протекающих при взаимодействии ионов аммония с солями хлорноватистой кислоты ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$, NaClO) была выполнена серия опытов, в которых были воспроизведены и смоделированы условия, возникающие при проведении промышленных испытаний, в частности, например локального избытка ионов NH_4^+ по отношению к ClO^- и OH^- (см. уравнения реакций (1), (2) и (4)).

Результаты некоторых опытов из этой серии приведены в таблице.

Таблица 1. Результаты опытов по окислению ионов NH_4^+ при взаимодействии NH_4Cl с гипохлоритной пульпой и растворами NaClO .

Исходные концентрации, г/дм³: 30-50 NH_4Cl ; 15-80 NaClO ; 20-80 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

№ п/п	Окислитель	Соотношения				Степень окисления/разложения %		Выделилось в газовую фазу мг/г Cl в ClO^-		
		$\text{NH}_4^+/\text{OCl}^-$		OH^-/OCl^-		NH_4^+	ClO^-	Cl_2	ClO_2	NCl_3
		$\frac{z-u}{z-u}$	% от стех.	$\frac{z-u}{z-u}$	% от стех.					
1	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,35	52,5	0,73	109,4	100,0	28,1	0,3	0,5	0,0
2	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,70	105,0	1,12	167,9	100,0	96,4	0,6	0,6	10,0
3	NaClO	0,36	54,0	1,39	208,5	100,0	81,5	0,5	0,7	2,1
4	NaClO	0,20	30,1	1,39	208,5	100,0	29,6	20,0	0,4	-
5	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,93	139,1	0,92	137,3	47,4	97,9	13,2	0,4	250,0
6	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	1,40	209,9	0,18	27,0	80,7	81,9	72,4	1,3	80,0
7	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,65	97,5	0,07	10,5	100,0	86,8	53,1	1,1	50,0
8	NaClO	0,60	89,4	0,63	93,7	88,9	92,1	40,8	0,4	118,3

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что взаимодействие ионов NH_4^+ с гипохлоритными ионами не ограничивается протеканием реакций (1, 2 и 4), а может сопровождаться целым рядом параллельных, побочных и сопутствующих химических реакций, которые могут существенно осложнить процессы взаимного обезвреживания отходов производства.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволила сформулировать основные рекомендации по реализации технологии обезвреживания аммоний-содержащих растворов и сточных вод солями хлорноватистой кислоты – гипохлоритной пульпой и/или щелочными растворами гипохлорита натрия:

- во-первых, обязательным условием осуществления процесса является наличие в системе небольшого (5-10%) избытка щелочи (CaO и NaOH) и недостатка (5-10%) ионов NH_4^+ по сравнению со стехиометрически необходимым по реакциям (1), (2) и (4);

- во-вторых, диспергирование раствора хлорида аммония, подаваемого на обезвреживание в нижнюю зону баков (реакторов) и для разложения гипохлоритных растворов. Это диспергирование может быть осуществлено, в частности, сжатым воздухом.

- в-третьих, для предотвращения накопления диоксида хлора в верхней зоне (в «пазухах») баков для разложения гипохлоритной пульпы и образования взрывоопасных газовых смесей необходимо снабдить эти баки эллиптической крышкой, организовать подачу в свободную зону бака сжатого воздуха и непрерывно удалять газоздушную смесь в систему сантехнического отсоса цеха.

Выполнение этих простых и, вместе с тем, крайне необходимых с точки зрения техники безопасности условий, в принципе не требует каких-либо значительных дополнительных капитальных затрат, связанных с реконструкцией действующего оборудования, установок, участков и отделений, а в конечном итоге дает возможность весьма эффективно и успешно осуществлять вза-

имное обезвреживание токсичных отходов производства.

Список литературы:

1. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. М.: Химия, 1978 – 280 с.
2. Кудрявский Ю.П., Юков А.Г., Василенко Л.В. Опытные-промышленные испытания технологии взаимного обезвреживания жидких хлоридных отходов. // Цветная металлургия, 1984, № 9. с. 55-57.
3. Белкин А.В., Яковлева С.А., Кудрявский Ю.П. Технология разложения пульпы гипохлорита кальция отходами производства красителей, содержащих тиосульфат натрия. // Цветная металлургия, 2000, № 1. с. 16-18.
4. Кудрявский Ю.П. Обезвреживание аммоний-содержащих отходов. // Цветная металлургия, 1997, № 8-9. с. 46-48.

АНТРОПОФИТНАЯ ФЛОРА – УГРОЗА ПРИРОДНЫМ ЛАНДШАФТАМ СЕВЕРНОГО КAVKAZA

Маренчук Ю.А.

Ставропольский государственный университет
Ставрополь, Россия

Сегодня во всем мире ведутся наблюдения за динамикой экосистем связанных с антропогенными воздействиями. Преобладающими типами растительности Северного Кавказа являются степные и полупустынные формации. В настоящее время степи большей части территории распаханы, но сохранились отдельные их участки и участки плакорной целины. На местах, подверженных сильному воздействию со стороны человека, развиваются вторичные растительные ценозы, антропофитная растительность.

Таким образом, антропофиты это растения, вошедшие в местную флору благодаря человеку (культурные, окультуренные, сорные и рудеральные растения), и любые виды, постоянно растущие на местообитаниях, созданных человеком.