

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АДсорБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Захаренко Т.В., Чередниченко Д.В., Воробьев П.Д.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь, cherednichenko_dv@tut.by

The paper describes methods of purification of the halite concentrate produced during flotation of potash fertilizers from organic impurities – adsorbed molecules of collectors, depressors, etc. The possibility of liquid-phase oxidation of amines with sodium hypochlorite in the process of salt crystallization is shown.

Введение

Использование калийных удобрений в сельском хозяйстве является в настоящее время стандартным агрохимическим приемом в большинстве развитых стран мира. Спрос на калийные удобрения, по мере роста численности населения земли и сокращения количества пригодных для ведения сельского хозяйства земель, будет неуклонно увеличиваться. Единственным доступным источником калия в настоящее время являются природные месторождения, образовавшиеся миллионы лет назад из древних океанов. Большинство месторождений содержат, помимо калийных солей, значительное количество примесей. Наиболее часто встречающимся «попутным» минералом является галит.

В настоящее время образующийся в процессе обогащения руды галит не используется и направляется на складирование в поверхностные солеотвалы или выработанные пространства шахт. Галитовые отходы процесса переработки калийных руд являются постоянным источником засоления почв и подземных вод в районах расположения. Рассолы с содержанием солей до 300 г/л образуются из-за растворения солеотвалов атмосферными осадками, конденсационной влаги, отжима свежих галитовых отходов, имеющих начальную влажность 10–12%, которая при складировании понижается до 5–8%. Образующиеся рассолы проникают в подземные воды и, достигнув водоупора, распространяются в горизонтальном направлении до выхода подземных вод на поверхность. При современных масштабах производства калийных удобрений количество ежегодно получаемых галитовых отходов составляет миллионы тонн. Так, на производственном объединении ОАО «Беларуськалий» образуется около 25 млн. тонн галитовых отходов ежегодно. Наряду с пустой породой, солеотвалы калийного предприятия занимают площадь до 250 га.

Для снижения объемов галита, складированного на земной поверхности, на некоторых предприятиях калийной промышленности за рубежом размещение жидких и твердых солевых отходов проводят методом подземного складирования с использованием нагнетательных скважин и подземных выработок или сбрасывают в озера, реки и моря. Подземное складирование отходов калийного производства снижает отрицательное влияние солевых отходов на окружающую среду, однако требует дополнительных технически сложных операций и применимо лишь там, где существуют благоприятные гидрогеологические предпосылки. Сброс соли в водные природные источники требует сложной системы контроля и, аналогично поверхностному складированию, оказывает долгосрочное, часто непредсказуемое влияние на природный ландшафт и экосистему.

Наиболее перспективным способом использования галитовых концентратов является их переработка с получением технической или пищевой поваренной соли. В литературе описаны способы использования галитовых отходов галургических фабрик, не содержащих токсичных примесей, для получения антигололедных реагентов, технической и выварочной соли. Галитовые отходы, содержащие до 90 % хлорида натрия, могут быть использованы как сырье для содового, хлорного и некоторых других производств. Однако это целесообразно только для предприятий, расположенных вблизи разрабатываемых калийных месторождений, так как перевозка такого дешевого сырья экономически не оправданна.

Альтернативным галургическому способу выделения галита из калийных руд является флотация. В зависимости от минералогического состава и физических свойств руды используется прямая или обратная флотация галита. В любом случае образующийся в процессе обогащения галитовый концентрат загрязняется применяемыми в технологическом процессе органическими флотореагентами – солями алифатических или ароматических аминов различного типа.

Большинство аминов являются токсичными соединениями. Принято считать, что первичные алифатические амины токсичнее вторичных и третичных, диамины токсичнее моноаминов; изомерные алифатические амины более токсичны, чем алифатические амины нормального строения; моноамины с большей вероятностью обладают гепатотоксичностью, а диамины – нефротоксичностью. Наибольшей токсичностью и потенциальной опасностью среди алифатических аминов характеризуются непредельные амины из-за наиболее выраженной у них способности угнетать активность аминоксидаз [1].

Опасно как вдыхание их паров аминов, так и их контакт с кожей. Ароматические амины вызывают раковые заболевания, острое отравление, которое в конечном итоге, оказывает неблагоприятное воздействие на красные клетки крови (окисляют гемоглобин в метгемоглобин), чувствительность кожи и дыхательных путей. Воздействие алифатических аминов вызывает угнетение функций воспроизведения, хронические заболевания верхних дыхательных путей, установлено их отрицательное влияние на центральную нервную систему, функциональное состояние печени.

ПДК водных растворов для различных видов аминов находится в диапазоне от 0,01 до 170 мг/дм³. Применяемые в процессах обогащения калийных руд алифатические амины с углеводородным радикалом длиной в 12-14 атомов углерода или используемые для обратной флотации алкилморфолины имеют умеренную токсичность [1].

Наличие в составе флотационного галитового концентрата токсичных аминов в значительной степени ограничивает возможность использования галита, полученного флотационным способом обогащения руды, в качестве сырья для производства поваренной соли.

Исследованиями, проведенными в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси совместно с Белорусским научно-исследовательским институтом животноводства, показано, что использование поваренной соли, содержащей в одной тонне до 3,65 г жирных аминов, не оказывает отрицательного влияния на физиологическую деятельность организма животных, что позволяет использовать соль для корма животных. Однако дальнейшее снижение содержания амина в поваренной соли не только гарантировало бы применение ее в качестве кормовой, но и позволило бы использовать ее (при полном удалении амина) и для пищевых целей.

Рынок кормовой соли разделен на два сектора – рассыпная соль и брикетированная соль (лизуны). Рассыпная соль представляет собой аналог пищевой соли, но несколько худшего качества. Стоимость рассыпной соли примерно соответствует пищевой соли. Брикетированная соль в виде лизунов производится большинством предприятий-производителей соли, а также сторонними предприятиями, закупающими соль на рынке. Объем рынка лизунов – 3-5 тыс.т. т.е. около 0,5 %, но стоимость значительно выше – 300-400 у.е./т для лизунов производства стран Таможенного Союза и до 1000 у.е. для продукции Европейских производителей.

Специалисты прогнозируют, что рынок кормовой соли будет расширяться, особенно в условиях экономической конфронтации РФ со странами Запада и соответствующим потенциальным развитием внутреннего рынка. Согласно статистическим данным, поголовье животных в последние годы не увеличивается (в частности, в Российской Федерации), что, возможно, связано с общим экономическим спадом.

Ранее авторами [2] была показана возможность удаления алифатических аминов с поверхности поваренной соли путем термической обработки галитового сырья в присутствии окислителей – нитрита натрия и гипохлорита натрия. Авторами было показано, что применение указанных окислителей обеспечивает полное удаление жирных аминов из кормовой соли. Оптимальные, с точки зрения энерго- теплотрат, результаты достигаются при нагревании соли с нитратом аммония при температуре 300°C, а с гипохлоритом натрия при температуре 200°C. Применение гипохлорита натрия или нитрата аммония в качестве окислителей не приводит к появлению в поваренной соли после очистки дополнительных примесей, так как нитрат аммония при разложении образует газообразные продукты, которые выводятся из зоны реакции, а гипохлорит натрия химически превращается в хлористый натрий и кислород.

Целью настоящей работы являлось исследование окисления ароматических аминов, адсорбированных на поверхности частиц галита в процессе обратной флотации полиминеральных руд, для оценки возможности очистки галита от органических примесей.

Основная часть

Для проведения исследований использовались модельные образцы, полученные путем обработки хлористого натрия заданным количеством амина алкилморфолина. Для проведения исследований использовали хлористый натрий классификации ч.д.а. (ГОСТ 4233-77). Алкилморфолин использовали в виде технического продукта производства компании AzkoNobel. Обработку хлорида натрия осуществляли амином в виде его солянокислой соли. Обработанный образец высушивали при температуре не более 60 °С. Для окисления аминов в жидком виде использовали раствор гипохлорита натрия, произведенный согласно ГОСТ 11086-76.

Определение амина осуществляли с использованием методики, основанной на реакции комплексообразования аминов с индикатором «метилоранж» (производное ароматических сульфокислот) в кислой среде (рН=2,8), с последующей экстракцией образующегося комплекса хлороформом. Органический слой отделяли и анализировали методом спектрофотометрии.

Установлено, что без использования специальных добавок окислителя полностью удалить амин практически невозможно (эффективность не более 96–97%), даже при достаточно высоких температурах (600–700 °С), близких к температуре плавления соли.

Исследована зависимость эффективности отжига от температуры и длительности термообработки (рисунок 1). При низких температурах длительность обработки оказывает заметное влияние. При высоких температурах эффективность отжига практически не зависит от продолжительности термообработки. В процессе отжига одновременно происходит окисление аминов кислородом воздуха и процесс десорбции амина с поверхности. В целом, способ термического окисления в процессе сушки следует признать малоэффективным и дорогостоящим.

Использование гипохлорита или нитрита натрия позволяет снизить температуру окисления и длительность обработки хлорида натрия, но приемлемые с точки зрения эффективности очистки результаты могут быть получены только при достаточно длительной термообработке материала. Полученные закономерности в целом аналогичны результатам, полученным ранее другими исследователями [2].

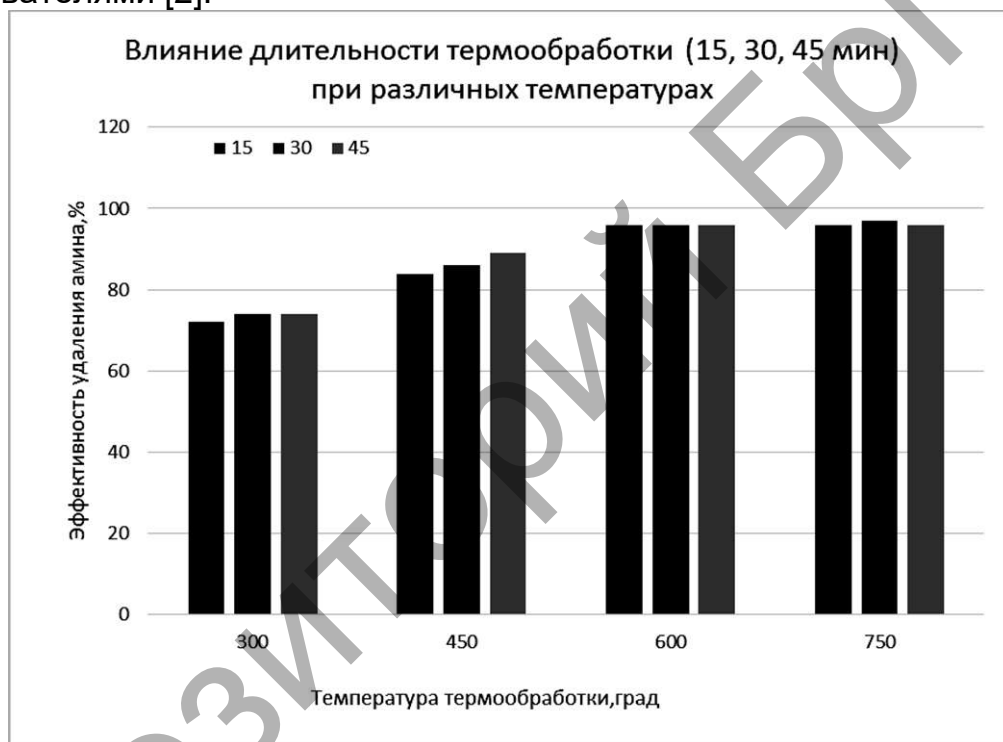


Рисунок 1 – Эффективность удаления адсорбированного алкилморфолина с поверхности поваренной соли путем термообработки

Недостатком технологии термической деструкции также является возможность образования токсичных продуктов окисления. Их улавливание требует оснащения печей обжига специальным оборудованием. В настоящее время разработано и апробировано в промышленности большое количество различных методов очистки газов от технических загрязнений: двуокиси серы, аммиака, оксида углерода, различных органических и неорганических веществ.

При использовании метода очистки от аминов адсорбционным методом физической или хемосорбцией в качестве поглощающего вещества используют жидкости (воду, органические растворители - для физической абсорбции; растворы солей, щелочей, органические вещества, суспензии различных веществ, взаимодействующие с извлекаемым компонентом, – для хемосорбции).

В случае адсорбционного термического метода с использованием твердых пористых поглотителей, основанного на прямом сжигании в печах или факельных

горелках легко окисляемых (горючих) токсичных веществ, проявляются загрязнители атмосферы, обезвреживание которых требует дополнительных мер. Каталитический адсорбционный метод основан на химических превращениях токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов.

Электронно-лучевой адсорбционный метод, основанный на воздействии потока ускоренных электронов на газовую среду, используется для очистки дымовых газов от двуокиси серы и окиси азота, в ходе которой происходит окисление кислородом этих компонентов до SO_3 и NO_2 , после чего они взаимодействуют с водой и (или) аммиаком. В рассматриваемом случае целесообразным является комбинированный метод очистки дымовых газов – озонно-аммиачный, по некоторым параметрам сходный с электроно-лучевым. Сущность метода заключается в окислении при $50-60^{\circ}C$ в специальном реакторе газов NO и NO_2 до N_2O_5 , поглощении образующегося соединения водой и нейтрализации раствором аммиака. Отходы, образующиеся при реализации данного процесса, могут быть использованы как азотное удобрение, хотя имеются сложности, связанные с необходимостью генерирования значительных количеств озона.

В связи с тем, что промышленные продукты флотации, как правило, содержат до 10–15 % нерастворимых примесей, получение качественной поваренной соли с содержанием основного компонента не менее 97,5–98,5% невозможно без перекристаллизации соли с выделением нерастворимой части в осадок на стадии растворения. Концентрированный солевой раствор, насыщенный по хлориду натрия, выпаривают. Выпарные аппараты, используемые для получения выварочной соли, работают в диапазоне температур от 120 до $60^{\circ}C$. Температура выпарки ступенчато снижается от первого корпуса выпарной установки к последнему. Высокие температуры и длительность процесса выпарки создают благоприятные условия для окисления аминов в жидкой фазе без отдельной технологической операции по термообработке соли.

Нами установлена возможность химического окисления аминов в жидкой фазе гипохлоритом натрия. Результаты выполненных исследований показали, что эффективность окисления тем выше, чем выше исходная концентрация амина (рисунок 2). Удаление остаточных количеств амина требует значительного избытка окислителя по сравнению со стехиометрическим по реакции окисления.

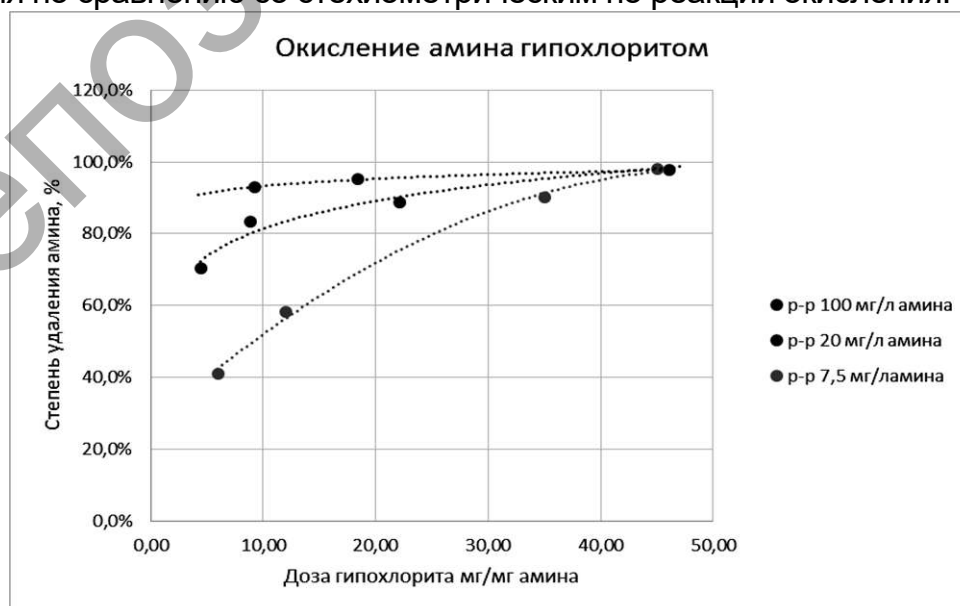


Рисунок 2 – Эффективность окисления алкилморфолина гипохлоритом натрия

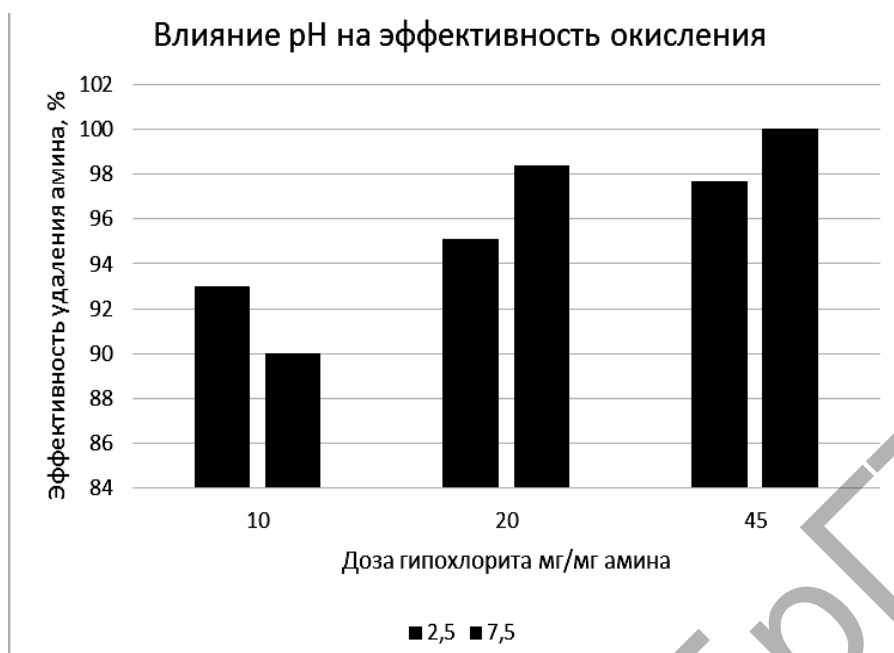


Рисунок 3 – Влияние pH насыщенного раствора хлорида натрия на эффективность окисления алкилморфолина гипохлоритом натрия

Как видно из рисунка 3, эффективность окисления зависит от pH солевого раствора. Оптимальные результаты получены при pH, близком к 7,5. Зависимость эффективности окисления от pH солевого раствора, вероятно, связана с изменением активной формы гипохлорита при изменении pH.

В процессе окисления содержащиеся в амине углерод, водород и азот, предположительно, окисляются до химических соединений CO_2 , H_2O и N_2 . Газообразные продукты реакции удаляются из щелока вместе с испаряемой водой. Гипохлорит в процессе реакции восстанавливается с образованием поваренной соли.

Заключение

Термическая обработка соли позволяет удалить 95-98 % амина от начального его содержания. Проведение очистки возможно только при длительной (более 30 минут) обработке соли при температурах около 200-250 °С в случае использования добавок окислителей, и около 400 °С без использования добавок. Практическая реализация способа связана с необходимостью использования дорогостоящего оборудования и высокими затратами тепловой энергии.

Предлагаемый способ окисления алкилморфолина гипохлоритом натрия в жидкой фазе в процессе выпарки позволяет достичь практически полной очистки рассола от органических примесей. Осуществление процесса не требует использования дополнительного оборудования. На эффективность обработки значительное влияние оказывает pH насыщенного раствора соли и соотношение между окислителем и алкилморфолином.

Список литературы

1. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд. / Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. — Санкт-Петербург : Химия, 1992. — 432 с.
2. Можейко Ф.Ф. Получение кормовой соли их отходов Солигорских калийных комбинатов / Ф.Ф. Можейко, А.М. Поляк, Н.П. Басова // Флотация растворимых солей; под ред. В.А. Глембоцкого, Х.М. Александровича. — Минск : Наука и техника, 1971. — С. 186-190.