

УДК 67.08

## ВЫБОР НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ



### THE CHOICE OF CONVERTERS WHEN USING WASTE

**Герайбейли Самира Аслан кызы**

старший лаборант,  
диссертант кафедры  
нефтехимическая технология  
и промышленная экология,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
geraybeylisamira@rambler.ru

**Geraybeyli Samira Aslan qizi**

Senior laboratory assistant,  
Dissertation of the department  
of petrochemical technology  
and industrial ecology,  
Azerbaijan State Oil  
and Industry University  
geraybeylisamira@rambler.ru

**Аннотация.** Основная цель данной статьи заключается в разработке технологии восстановления, потерявших свою плодородность, засоленных, окаменелых, и превратившихся в болота, почв, путем добавления смеси шлака, образующегося в ходе сжигания твердых бытовых отходов, шлама, образующегося при разработке нефтяных скважин, и богатой калием, калий-оксидной фонолитовой породы, обработанную отработанной 5–10 %-ной HNO<sub>3</sub>-ной кислотой. Было установлено, что из 100 гр. шлака, образующегося в ходе сгорания твердых бытовых отходов, 50–60 гр. нефтезайного шлама с добавлением 10–20 гр. фонолитовой породы, возможно получение органо-минерального комплексного удобрения, обогащенного макро- и микроэлементами, в особенности, калием и азотом.

**Annotation.** The main purpose of this article is to develop a technology of recovery, lost their fertility, saline, fossilized, and turned into swamps, soils, by adding a mixture of slag formed during the combustion of solid waste, sludge formed during the development of oil wells, and rich in potassium, potassium-oxide phonolite rock, treated with spent 5–10 % HNO<sub>3</sub> acid. It was found that out of 100 gr. slag formed during the combustion of solid waste, 50–60 g. oilfield slurry with 10–20 g. phonolite rock, it is possible to obtain organo-mineral complex fertilizer enriched with macro-and microelements, especially potassium and nitrogen.

**Ключевые слова:** шлак, шлам, фосфорит, концентрат, фонолитовая порода.

**Keywords:** slag, sludge, phosphorite, concentrate, phonolite rock.

**В** последнее время одним из основных вопросов, о которых задумываются люди, работающие в области науки и промышленности, и, самое главное, актуальная проблема, ожидающая решения, сводится к сокращению количества нефтепродуктов, соли, песка, загрязненных и загнанных, эрозийных и, наконец, потерявших плодородие земель. Вместе с тем известно, что общая площадь пригодных для посева земель в Азербайджанской республике составляет 1 млн 454 тыс. га. 42–43 % этого земельного запаса в той или иной степени подвержено эрозии, дает мало урожая или вообще не дает.

При этом некоторая часть земельного запаса засоляется и становится соленым. В целом же засоленные участки составляют 12,5 %, а соленные 11,2 %. С другой стороны, 30 000 га земли стали непригодными в результате эксплуатации полезных ископаемых.

При этом площадь непригодной земли на Апшероне составляет 33,3 тыс. га. Его 15 тыс. га были загрязнены нефтяными отходами и попали в неиспользуемое состояние.

Азербайджанская Республика для покупки минерального удобрения, который является основным сырьем апатитовый концентрат, серу и другое сырье закупала из дальних стран. Таким образом, удобрением обеспечивали не только себя, но и страны Закавказья, а также до Ростовской области Российской Федерации обеспечивали удобрениями и серной кислотой [1].

После распада Советского Союза связи были прерваны и закупка апатитовой серы из других стран была прекращена. В связи с этим в республике не было производства удобрений.

Необходимое стране удобрение закупается за рубежом по очень высокой цене. При нужде страны в 450–500 тыс. тонн различных видов удобрений, мелиоранта и защитных растительных соединений, в настоящее время ни то, ни другое удобрение, то что нужно почве и растению, в стране не производится.

В связи с этим в каждой стране начался поиск сырья: потому, что после распада Советского Союза, разрыва связей независимые страны требовали сохранения своей независимости. С другой стороны, наша независимая страна имеет достаточное количество природных минеральных соединений и промышленных отходов, которые остаются неиспользованными до сих пор. К сожалению, сегодня не используются ни природные соединения, ни их остатки, что приводит как к дефициту почвы, так и к нарушению экологического баланса. Вместе с тем, вначале мы отметили, что в республике существует множество действующих промышленных зон, в ходе деятельности которых образуется и не используется достаточное количество отходов. Одной из таких отраслей является нефтяная промышленность. Так, в период раскопки 2500 скважин при бурении нефтяных скважин из каждой скважины получают 80–100 м<sup>3</sup> шлам и буровой раствор. Он не используется в какой-либо области, он транспортируется в область шлама в Сангачале, где он остается неиспользованным и загрязняет окружающую среду [2].

Наряду с этим, одной из проблем, ожидающих решения в настоящее время, является повреждение и неиспользование остатков пищевых продуктов, образующихся при сортировке твердых бытовых отходов (органический минеральный комплекс). На этот завод ежедневно поступает 1700–1800 тонн твердых бытовых отходов. При сортировке 60 % из них составляют пищевые отходы, а оставшаяся часть – бумага, картон, дерево, стекло и другие отходы, которые сжигаются на мусоросжигательном заводе.

В данный момент отходы, состоящие из пищевых продуктов, выделяемых при сортировке, без повреждений закапываются в почву. Если со временем на человека в день приходилось 5-10 грамм, в настоящее время это количество увеличилось в 3–5 раз. Этот мусор не только нарушает экологический баланс, но и загрязняет пастбища, места обитания. Правда, со временем эта работа не нашла своего подтверждения, хотя и была проведена исследовательская работа в области отходов. В последнее время специалистами из Франции (2012–2013 гг.) разработана специальная технология и в настоящее время находится в стадии разработки. Но из тонны твердых бытовых отходов, сжигаемых в этом устройстве, получается 300–350 кг шлака, 30–35 кг летучей золы. Полученный шлак также не наносится на летающую золу в какой-либо области и нарушает экологический баланс. Из написанного можно сделать вывод, что природные минералы, которые мы будем использовать, имеют достаточное количество запасов различных местных и нефтяных промышленных отходов, информация о которых приведена ниже [3].

Природные минеральные соединения (доломит, перлит, фонолит, ракушка, бентонит, низкокачественный Нахчыванский фосфорит и др.) при извлечении из источника используются только 50–55 % из них. Общее количество неиспользованного этого материала в среднем составляет 20–25 тонн в день, что захватывает почву гектарами, что приводит к возникновению дефицита почвы.

Следует отметить, что количество образующихся отходов на этом не заканчивается. Это доказывает следующее. Так, из различных отраслей промышленности образуются такие отходы, как макро- и микроэлементно-технические, технологические процессы, интенсифицирующие, модифицированные шламы, шлаки, оксиды кремния и многие другие, которые до сих пор остаются неиспользуемыми и загрязняют окружающую среду. Но причина, по которой до сих пор они не используются или мало используются, заключается в том, что в них содержатся вредные микроорганизмы. До сих пор известно использование монтмориллонитов, бентонитов, кислот, щелочей, кислотно-щелочных остатков, геотермальных горных вод в качестве нейтрализаторов в получении удобрений, концентратов, мелиоранта, бытовых и других отходов производства [4]. Однако впервые при обезвреживании органических соединений, полученных нами из сортировки твердых бытовых отходов, в качестве инсектицидов, фунгицидов и антимикробных соединений использовались моно-, би-, три- и тетрациклические соединения, содержащие различные функциональные группы [5, 6].

Используемые такие материалы не наносят никакого вреда ни почве, ни растениям, которые там растут.

## Материал и метод

В качестве основного материала при проведении работ использовался шлак, образующийся при сжигании твердых бытовых отходов (масса %):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 5,82;  $\text{MgO}$  – 2,47;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,12;  $\text{SiO}_2$  – 9,13;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,20;  $\text{SO}_3$  – 2,60;  $\text{K}_2\text{O}$  – 6,60;  $\text{CaO}$  – 35,10;  $\text{TiO}_2$  – 0,98;  $\text{MnO}$  – 0,26;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8,7;  $\text{Cl}$  – 2,20. Разлагаемое соединение при высокой температуре – 19,3; (900–950 °C).

Здесь также использовался шлак, полученный при бурении нефтяных скважин (масса %):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,88;  $\text{MgO}$  – 3,40;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,9;  $\text{SiO}_2$  – 17,6;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,70;  $\text{SO}_3$  – 4,0;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,0;  $\text{CaO}$  – 6,0;  $\text{TiO}_2$  – 0,90;  $\text{MnO}$  – 0,10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,0;  $\text{BaO}$  – 10,9; остальная часть компонентов выделяется при 900–950 °C.

Как было отмечено ранее, органические отходы шлака и шлама, образующиеся в настоящее время в республике, всегда создавали проблемы и продолжают создавать новые. Так как раньше органический комплекс (остатки пищи) собирались вместе с ТБО, то сейчас в двух-трех районах Баку этот мусор сортируется зарубежными специалистами. Таким образом, количество органического комплекса (пищевого остатка) еще больше увеличивается. Конечно, чтобы нейтрализовать его, количество реагентов и компонентов умножается. Большая часть этих нейтрализаторов поступает из-за рубежа. Все отходы оставшихся районов Баку вместе с остатком пищи и другими отходами передаются на сортировочный завод, в барабан с отверстиями размером 8,0 мм. Там отделяется от твердых бытовых отходов (древесины, стекла, железа, бетона и др.) и остатков пищи. Отделанная древесина и другие сжигаются, а остатки пищи остаются неиспользованными и закапываются в почву. К сожалению, следует отметить, содержащийся в следующем составе ценный «мусор», остается неиспользованным и закапывается – загрязняет почву, подземную воду [7].

Химический состав этого отходов приведен ниже (масса %):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,70;  $\text{MgO}$  – 1,02;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,56;  $\text{SiO}_2$  – 16,50;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,58;  $\text{SO}_3$  – 2,56;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,31;  $\text{CaO}$  – 27,14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,63;  $\text{TiO}_2$  – 0,25;  $\text{MnO}$  – 0,10;  $\text{Cl}$  – 0,82; выделенное соединение при 90–950 °C – 42,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 10,5. Как видно из написанного, актуальной проблемой дня является получение мелиоранта и концентрата органического минерального комплекса на их основе, безвредившего неисчерпаемый запасной шлак, шлак и органический комплекс. Учитывая это, основная цель этой работы – разработать многокомпонентную концентратную технологию, доведя шлак, шлак и органический комплекс до состояния, которое будет использоваться с сильным обеззараживающим дезинфицирующим средством. Выполнение работы проводилось на следующей лабораторной установке (рис. 1). Схема устройства удаления соединений питательных элементов из многокомпонентной смеси на основе шлака, шлама и органического комплекса [8].

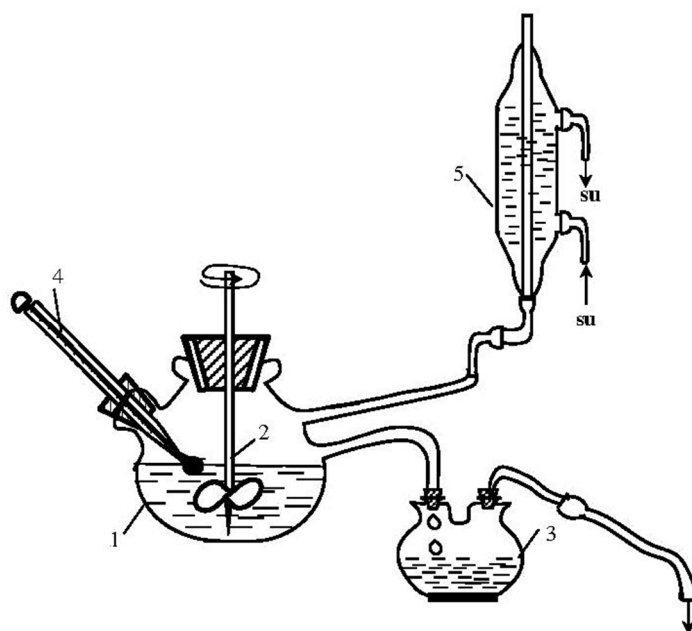


Рисунок 1 – Лабораторная установка:  
1 – реактор; 2- мешалка; 3 – насос; 4 – термометр; 5 – холодильник абсорбер

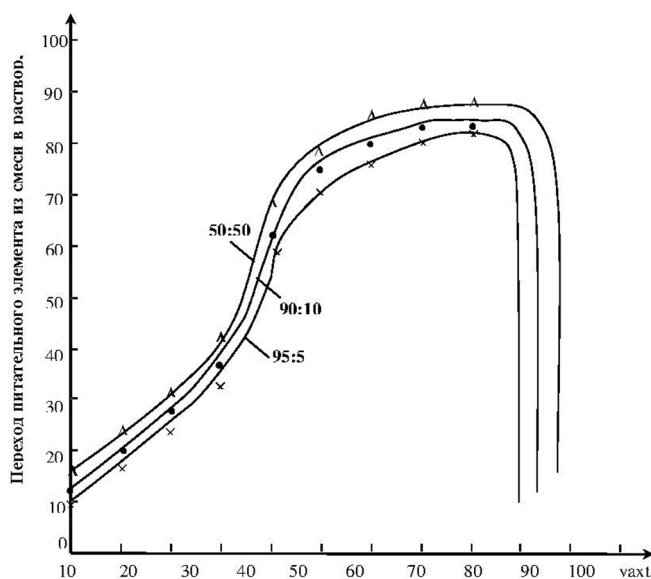
### Способ выполнения работы в лаборатории

В начале поступает в реактор, размер которого составляет 0,5 мм. В реакторе (1) запускается смеситель (2). Геотермальную или горную (местную) воду добавляют до тех пор, пока отношение твердой части к жидкости не станет 1:2. Скорость движения смесителя в реакторе составляет 40–120 циклов/мин. Затем в реактор добавляют 5 грамм шлама и 3 грамма органического комплекса. После того, как процесс в реакторе длится 30–35 минут, из реактора извлекается образец и анализируется избыток времени. Результаты эксперимента приведены в таблице и графике.

**Таблица 1** – Переход основных компонентов в раствор в зависимости от технических технологий. Скорость движения смесителя 120 циклов/д. Количество органического комплекса 3 г кислотной кислоты 2–5 %

Соотношение шлама, шлака, гр.	Время минута																			
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
95:5	6	10	15	22	32	36	40	49	60	66	70	73	74	76	78	80	80	80	80	80
90:10	6	11	16	23	33	37	42	49	61	65	70	74	75	77	80	82	80	80	80	80
80:20	7	12	17	23	33	37	42	49	61	65	70	74	75	77	80	81	84			
70:30	8	12	17	23	33	37	42	49	61	65	70	74	75	77	80	82	84	88	–	–
60:40	9	13	18	26	34	38	43	40	62	61	70	75	75	77	80	82	84	88		
50:50	9	14	18	26	34	38	43	49	62	66	71	75	75	78	81	82	84	80	80	
100	5	9	9	10	10	11	11	12	12	13	15	17	19	22	24	25	25	25	25	25

Из таблицы видно, что шлаковый шлам, используемый здесь в качестве основного сырья, поступает в органический комплекс и в жидкий (2–5 %-ый)  $\text{HNO}_3$ , а для его ополаскивания используется геотермальная и горнодобывающая вода. Установлено, что соотношение шлака к шламам составляет 95:50÷5:50. Скорость движения смесителя – 120 циклов / мин, количество органического комплекса с основным питательным элементом – 3 грамма. Процесс проводился в 35–45 °С. Через 5–100 минут можно графически показать составное соединение питательного элемента, отделенного от смеси, следующим образом. На графике 2 соотношение шлака к шламу: 95; 5: 90;10; в случае 30:50 дается график перехода питательных элементов в раствор в зависимости от времени [9, 10].



**Рисунок 2** – Соотношение шлака к шламу в зависимости от времени: 95:5; 90:10; 50:50 график перехода соединений питательных элементов в раствор. Скорость движения смесителя 120 д/мин., количество органического комплекса 3 гр

Как видно из рисунка, доля шлака к шламу составляет 95:5, в растворе пищевых элементов в течение 10 минут составляет 10 %; 30 минутах 22 %; 30 минутах 36 %, наконец, 100 минутах составляет 80 %. В тех же условиях не было никакого увеличения между 80 минутами и 100 минутами. Для этого есть две причины.

Во-первых, питательные элементы из смеси уже перешли в раствор, в смеси не осталось питательных элементов и соединений.

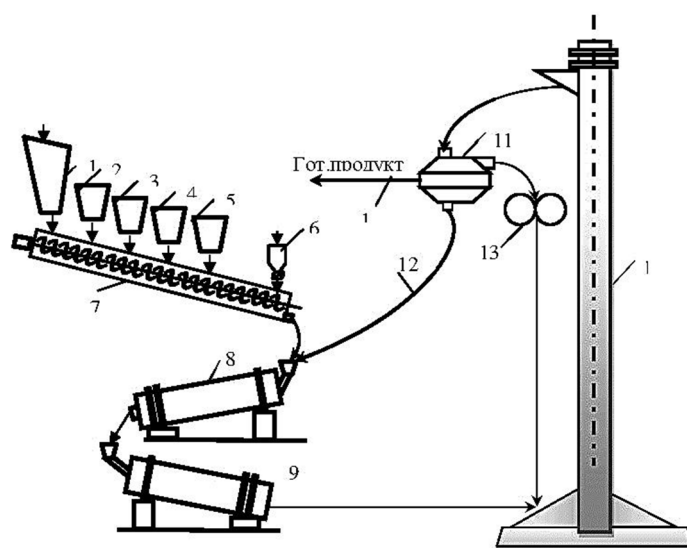
Вторая заключается в том, что из-за того, что раствор быстро всасывается, удалить оттуда питательные элементы из смеси не в силах.

Когда соотношение шлака к шламу составляет 90:10.

При тех же условиях – 10 минут 11 %; 20 минут 23 %; 30 минут 37 %; 40 минут 49 %; 50 минут 66 %; 60 минут 74 %; 70 минут 77 %; 80 минут 77 %; 90 минут 80 %; 100 минутах так же составляет 80 % . Наконец, соотношение шлака к шламу у составляет 50: 50, при пропуске в 10 минуте основных компонентов через раствор 14 %; в 20 минутах 26 %; в 30 минутах 38 %; в 40 минутах 49 %; в 50 минутах 66 %; в 60 минутах 75 %; в 70 минутах 78 %; в 80 минутах 82 %; в 90 минутах 80 %; в 100 минутах 25 %.

### Объяснение схемы

Раствор с питательным элементом, выделяемым в лабораторном устройстве, подается в специальный бункер (1) через насос. 2-й бункер заполнен жидкой  $\text{HNO}_3$  кислотой. Шлак, полученный при бурении нефтяных скважин 3-го бункера, заполняется местной породой из 4-го бункера. Сначала открываются крышки всего оборудования. Весь материал выгружается на шнек (7). Шнек движется с очень низкой скоростью . В самом конце в бункер добавляется 5 нейтрализаторов. Все дополнительные материалы из шнека (7) поступают в гранулятор через дозировку (6) в гранулятор (8). Гранулятор – также через сито (11) в выделенной кетуре (12) указывается линией. Количество нейтрализаторов, вносимых в гранулирующий агент, должно быть таким, чтобы образующаяся Ретура представляла собой удобрение в виде порошка размером менее 0,5 мм, влажность зерен 15-18 %. Зерна в таком количестве вносят в сушильный барабан удобрения-концентрат (9). Там он высушивается и попадает в элеватор (10), а оттуда в сито (11). Размер ретуры 0,5-1,0 мм; готовый продукт с размером 1–5 мм; большая часть с размером 6мм и более входит в дробилку (13) и возвращается к повторному процессу – возникает избыточная технология. В результате получается следующий состав (масса %): образец – 0,32–0,50;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,32–0,4;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,40–0,46;  $\text{CaO}$  – 15,6;  $\text{H}_2\text{O}$  – 2,5;  $\text{MgO}$  – 1,6;  $\text{SiO}_2$  – 15,8;  $\text{H}_2\text{O}_3$  – 7,9;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,50. Готовый продукт размером 1–5 мм – 87: твердость зерен – 16 кгс/см<sup>2</sup>.



**Рисунок 3** – Приобретение шлака и природных минеральных соединений, мелиоративных и технических средств для защиты растений:

1 – шлаковый бункер ТБО от сжигания; 2 – бункер для азотной кислоты; 3 – бункер для шламов, выходящих из нефтяных скважин; 4 – бункер для глауконитовой породы; 5 – бункер для известковой воды; 6 – дозатор; 7 – шнек; 8 – гранулятор; 9 – сушилка; 10 – элеватор; 11 – сито; 12 – линия ретуры; 13 – дробилка; 14-готовая линия продуктов.

### Литература

1. Маргалис Ф.Г., Уканыанц Т.Т. Производство комплексных удобрений. – Изд. Химия, 1996. – С. 117–128.
2. Ферсман А.Е. Наш апатит и фосфорит. – М., 1986.
3. Минеральные ресурсы Красноярского края Кадастр месторождений полезных ископаемых / под ред. С.С. Сордяка. – Красноярский РИИ, 2002. – С. 582.
4. Позин М.Е., Копышев Б.А., Алосманов М.С. Технология минеральных солей. – Ленинград : Изд. Химия, 1989. – С. 81.
5. Кононов А.В. Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М. : Химия, 1988. – С. 307.
6. Наблев М.Н. Азотнокислотное разложение фосфоритов. – ФАН, Т., 1976.
7. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Изд. Л. : Химия, 1991. – С. 1326–1327.
8. Кармашов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М. : Химия, 1983. – 300 с.
9. Bruce F. // Chem. Eng. News, 2016, v. 53, № 27, P. 9–15.

### References

1. Margalis F.G., Ukanyants T.T. Complex fertiliser production. - Chemistry Publisher, 1996. – P. 117–128.
2. Fersman A.E. Our apatite and phosphorite. – M., 1986.
3. Mineral Resources of the Krasnoyarsk Krai Cadastre of Mineral Deposits / edited by S.S. Sordiak. – Krasnoyarsk Research Institute, 2002. – P. 582.
4. Pozin M.E., Kopyshov B.A., Alosmanov M.S. Technology of Mineral Salts. – Leningrad : Chemistry Publisher, 1989. – P. 81.
5. Kononov A.V. Sterlin V.N., Evdokimova L.I. Basics of Complex Fertilizer Technology. – M. : Chemistry, 1988. – P. 307.
6. Nablev M.N. Nitric acid decomposition of phosphorites. – FAN, T., 1976.
7. Pozin M.E. Technology of Mineral Salts. – Ezd. L. : Chemistry, 1991. – P. 1326–1327.
8. Karmashov V.F. Chemical Processing of Phosphorites. - Moscow: Chemistry, 1983. – 300 p.
9. Bruce F. // Chem. Eng. News, 2016, v. 53, № 27, P. 9–15.