

УДК 662.2.03:666.1

## ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ, УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТРИНИТРОТОЛУОЛА

© 2013 К.М. Иоганов, А.М. Пыжов, И.К. Кукушкин, Я.С. Попов, А.В. Иванков<sup>1</sup>, М.А. Янова<sup>2</sup>, П.П. Пурыгин<sup>3</sup>

В данной статье представлены результаты многолетних исследований по разработке способов утилизации и переработки отходов производства тротила. Предложены эффективные способы утилизации отходов при изготовлении керамзита, гипса, растворимого стекла и силикатного стекла.

**Ключевые слова:** очистка тротила-сырца, отходы производства тротила, способы переработки и утилизации, керамзит, гипс, растворимое стекло, силикатное стекло.

### Введение

В последние годы человечество все в большей степени приходит к пониманию того, что неправильное решение вопросов рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды может поставить под сомнение саму возможность дальнейшего существования цивилизации. Решение этих вопросов в первую очередь связано с комплексным использованием сырьевых ресурсов планеты — первичных и вторичных, а также с повсеместным внедрением технологий обезвреживания отходов, их утилизации, переработки и повторного использования.

Употребление промышленных отходов в технологических циклах позволяет не только провести процесс утилизации отходов наименее безопасным способом, но и обеспечить экономию природного или искусственного сырья при изготовлении различных материалов. Кроме того, переработка отходов позволяет освободить

<sup>1</sup>Иоганов Константин Михайлович, Пыжов Александр Михайлович ([argel33@mail.ru](mailto:argel33@mail.ru)), Кукушкин Иван Куприянович ([prof\\_kik@mail.ru](mailto:prof_kik@mail.ru)), Попов Ярослав Сергеевич ([aeqvitas@rambler.ru](mailto:aeqvitas@rambler.ru)), Иванков Александр Викторович ([megaivankov@mail.ru](mailto:megaivankov@mail.ru)), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

<sup>2</sup>Янова Мария Александровна ([mashechka2001@mail.ru](mailto:mashechka2001@mail.ru)), методический отдел Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

<sup>3</sup>Пурыгин Петр Петрович ([Purygin2002@mail.ru](mailto:Purygin2002@mail.ru)), кафедра органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

земельные участки, занятые захороненными отходами, и исключает в дальнейшем затраты на их захоронение, стоимость которых в 5–6 раз выше стоимости захоронения отходов на обычных коммунальных свалках [1].

Все это позволит значительно улучшить экологическую обстановку не только в местах образования отходов, но и на планете в целом.

## 1. Отходы производства тринитротолуола и известные способы их переработки

Показательна многолетняя история разработки способов обезвреживания, утилизации и переработки отходов производства тротила — в недавнем прошлом одного из основных энергонасыщенных материалов. Как известно, основным отходом тротилового производства являются сульфитные щелока, образующиеся при сульфитной очистке тринитротолуола-сырца от вредных примесей [2]. Количество образующихся сульфитных щелоков составляет около 0,5 м<sup>3</sup> на каждую тонну полученного тротила. Сульфитные щелока представляют собой раствор нитропродукта и неорганических солей натрия в воде и поэтому являются токсичными. В среднем в такой воде содержится до 80–90 кг токсигена на 1 тонну тротила [3]. До 1953 г. на заводах по производству тротила жидкие отходы в виде сточных вод сбрасывались в водоемы без очистки [4].

Начиная с 1953 года в действующее производство тротила была внедрена безопасная технология обезвреживания сульфитных щелоков путем их предварительного упаривания до 30–40 % и последующего сжигания. Образующаяся при этом сульфатсодержащая зола стала вывозиться в отвалы или складироваться в хранилища. Подобный способ обезвреживания значительно снизил токсичность отходов производства тротила, однако привел к появлению газообразных токсичных веществ и твердой сульфатсодержащей золы, которая под воздействием атмосферных осадков (при ненадлежащем хранении) также может превращаться в токсичные стоки, загрязняющие грунтовые воды. Такой способ обезвреживания токсичных щелоков, конечно, не является полностью экологичным, однако в сравнении со сливом в водоемы это несравнимо меньшее зло [4].

Таким образом, основными отходами тротилового производства являются сульфитные щелока и конечный продукт их термического обезвреживания — сульфатсодержащая зола. Сульфитные щелока представляют собой многокомпонентную смесь органических и неорганических соединений, количественный состав которой определить достаточно сложно. Так, например, в сульфитных щелоках присутствуют такие органические соединения, как динитротолуолсульфонаты натрия, тринитрометан, аддитивные соединения, образующиеся при взаимодействии тринитробензола с сульфитом натрия, продукты фенольного характера, аддитивные соединения тротила и др. Среди неорганических соединений присутствуют: натриевые соли азотистой, азотной, серной, сернистой кислот, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, NaCl и др.

Многообразие компонентов, присутствующих в сульфитных щелоках, делает экономически невыгодным их выделение в свободном или связанном виде с целью дальнейшего повторного использования. Тем не менее известны многочисленные попытки химической переработки сульфитных щелоков до соответствующих полезных продуктов: 2-нитро-4-диазо-5-толуол-сульфокислоты, метилтротила, промежуточных продуктов в производстве азокрасителей [3]. Однако ни один из пе-

речисленных способов не завоевал твердых позиций в промышленности, главным образом из-за экономических соображений.

Большинство предложенных методов переработки сульфитных щелоков оказались неприемлемыми по следующим причинам:

— сульфитный щелок нельзя обрабатывать реагентами кислого характера, так как в результате взаимодействия последних с натриевыми солями динитросульфокислот, сульфита и нитрита натрия, входящими в состав сульфитных растворов, образуется нитродиазотолуолсульфокислота, нестойкая к температурным воздействиям и очень чувствительная к удару, вследствие чего образование ее опасно и нежелательно [2];

— сульфитные щелока содержат в своем составе чувствительные взрывчатые вещества: аддитивные соединения тротила и тринитрометан.

В настоящее время, когда внедрена в действующее производство безопасная технология обезвреживания сульфитных щелоков путем термической обработки его влажного остатка, более перспективной с точки зрения утилизации отходов является проблема использования конечного продукта термической обработки — сульфатсодержащей золы.

Известные попытки утилизации сульфатсодержащей золы, заключающиеся в использовании золы в качестве добавки в шихту сырьевых композиций в производстве стекла, асфальта и бетона [3], из-за низкого качества получаемых изделий своего промышленного применения не нашли.

В работе [5] приведен анализ отечественных и зарубежных публикаций, посвященных проблемам переработки сульфитных щелоков целлюлозного производства относительно сравнимых с сульфитными щелоками тротилового производства. Из анализа следует, что было разработано достаточно большое количество способов их переработки в различные продукты. Но, как правило, самостоятельные продукты, полученные переработкой сульфитных щелоков, имеют себестоимость значительно выше обычной. Поэтому до сих пор такие отходы подвергаются захоронению.

Более обнадеживающие результаты могут быть получены при использовании сульфитных щелоков и золы без их предварительной переработки в качестве добавок и основных компонентов в бетоны, керамзит, асфальт и другие материалы, используемые в строительном и дорожном деле [6–8]. В этих случаях может быть получен положительный эффект, выраженный не только в экономии природных сырьевых материалов и улучшении экологической обстановки, но зачастую и в улучшении качества производимых материалов и изделий [1].

Упомянутые выше отходы целлюлозного производства — сульфитные лигнин-щелока и сульфатный лигнин-шлам, полученный их сжиганием, имеют относительно схожие свойства с сульфитными щелоками и сульфатсодержащей золой — отходами тротилового производства. Сульфитный лигнин-щелок представляет собой отработанный раствор, содержащий смесь органических (лигнин, лактоны оксикислот и соли уксусной и муравьиных кислот) и неорганических ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) соединений порядка 6–8 % от массы раствора [7].

Как уже было отмечено, самостоятельные продукты переработки сульфитных щелоков и сульфатсодержащей золы целлюлозного и тротилового производства, вследствие их высокой себестоимости или по причине их низкого качества, не нашли промышленного применения. Но использование сульфитных щелоков целлюлозного производства в промышленности строительных материалов [8; 9] частично позволило решить проблему их утилизации. Особенно эффективной оказалась

добавка сульфитного лигнин-щелока (около 0,2 %) и сульфитного лигнин-шлама (около 7 %) в исходную шихту при производстве керамзитового гравия.

## 2. Утилизация отходов тринитротолуола при изготовлении керамзитового гравия

Анализ формул изобретений [7–9] предложенных способов переработки этих отходов позволил сделать вывод о том, что положительный эффект их применения достигается за счет действия добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и органического вещества. Обнаруженный факт впоследствии был использован для разработки способов утилизации сульфитного щелока и сульфатсодержащей золы — отходов тротилового производства КПО "Полимер" при производстве пористого заполнителя — керамзитового гравия [10; 11]. Способ утилизации сульфитного щелока и сульфатсодержащей золы заключался в их использовании в качестве корректирующей добавки при получении керамзита.

Известно, что для получения керамзита с минимальной плотностью и улучшения процесса обжига целесообразно применение минеральных и органических добавок к исходному глинистому сырью. Корректирующие добавки способствуют снижению температуры начала перехода массы в пиропластичное состояние, расширению температурного интервала вспучивания, увеличению объема выделяющихся газов в интервале температур вспучивания и т. д.

Теоретические и лабораторно-технологические исследования по изучению физико-химических свойств глинистого сырья и отходов тротилового производства позволили сделать заключение о возможности использования сульфатсодержащей золы в качестве корректирующей добавки при производстве керамзита. Введение в шихту из плохо вспучивающегося суглинка до 40 масс. % сульфатсодержащей золы позволило снизить кажущуюся плотность керамзита до  $0,85 \text{ г/см}^3$  или на 10,5 %, а испытание гранул показало, что полученный продукт полностью соответствует требованиям, предъявляемым к этому строительному материалу.

Испытание керамзитового гравия, изготовленного на строительном комбинате г. Самары — КЖИ-81 в количестве 20 т с добавлением 10 масс. % сульфатсодержащей золы, подтвердило возможность его использования в качестве заполнителя при производстве легких бетонов, а также тепло- и звукоизоляционных засыпок в жилых и общественных зданиях. На опытный керамзитовый гравий получен санитарно-гигиенический сертификат.

## 3. Переработка отходов производства тринитротолуола в гипс

Другие способы утилизации сульфатсодержащей золы, использующие высокое содержание в ней сульфата натрия, были разработаны с целью совместной переработки хлоризвестковой суспензии и кальцийсодержащего отхода и сульфатсодержащей золы на гипс [12; 13].

Способ утилизации хлоризвестковой суспензии (ХИС) отхода хлорорганического производства заключается в обменном разложении ее растворимых кальций-хлорсодержащих компонентов сульфатсодержащими реагентами. Образующийся при этом раствор гипохлорита натрия может быть использоваться в качестве полу-

фабриката в производстве отбеливателей (типа "Белизна"), а дегидратация получаемого при этом гипсового шлама позволит получить строительный материал — гипсовое вяжущее.

В качестве сульфатсодержащего реагента было предложено применение упомянутой выше сульфатсодержащей золы или других сульфатсодержащих отходов (например, низкоконцентрированных сернокислотных композиций).

Опытная проверка разработанного способа позволила получить гипсовое вяжущее условной марки Г 2–2,5 и стабильную водную композицию, содержащую до 3,6 % активного хлора. Лабораторно-технологические исследования показали, что в случае замены до 30 масс. % исходного природного гипсового сырья (гипсового камня) гипсовым шламом, получаемым из отходов предприятий с последующей дегидратацией шихты, прочность на сжатие конечного продукта — гипсового вяжущего — повышается на 25 %.

Таким образом, использование гипсового шлама в производстве гипса позволяет не только утилизировать отходы путем замены ими части исходного природного сырья, но и повысить марку конечного продукта без изменения действующей технологии его получения. Санитарно-гигиеническое изучение гипсового вяжущего, полученного с применением отходов, показало соответствие продукта гигиеническим требованиям, предъявляемым к строительным материалам.

#### 4. Переработка отходов производства тринитротолуола в растворимое стекло — силикат-глыбу

Как уже было отмечено, все рассмотренные способы утилизации и переработки отходов производства тротила — сульфитных щелоков и сульфатсодержащей золы были ориентированы на использование одного из компонентов, содержание которого в отходах максимально — сульфата натрия. Так, в соответствии с техническими условиями (на опытную партию) "Зола сульфатсодержащая (ССЗ-КГ)" массовая доля сульфата натрия в золе составляет 71–92 % (табл. 1).

Таблица 1

**Химический состав сульфатсодержащей золы-отхода тротилового производства (ТУ 3.75 10103-13-90)**

Компонент	Содержание компонентов, %
Сульфат натрия	71–92
Карбонат натрия	9–23
Сернистые соединения, в пересчете на сульфид натрия	1–3
Хлориды, в пересчете на хлорид натрия	1–1,5
Сажа	1–5,8
Вода, не более	3,0

Кроме основных компонентов (табл. 1) в золе отмечено присутствие также небольших количеств других примесей, занесенных в сульфитные щелока с технологической водой:  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,031 %,  $\text{Mg}^{2+}$  — 0,031 %,  $\text{NH}_4^+$  — 0,044 %,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 0,041 %.

Практика разработки способов переработки сульфатсодержащей золы в полезные материалы, основанных на использовании одного из ее компонентов — сульфата натрия, показала, что присутствующие в золе другие компоненты ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , сажа), как правило, несколько снижают качество целевого материала (гипсовое вяжущее) или в лучшем случае не оказывают заметного влияния на его свойства (керамзит). В связи с этим авторами была предпринята попытка разработки таких способов утилизации отходов производства тротила, которые были бы основаны на использовании всех компонентов. В этом случае возможно получение материала не только без снижения его традиционного качества, но и с повышением последнего.

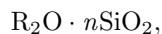
Как оказалось, существует такой строительный материал, для изготовления которого используется сырьевая шихта, состоящая из смеси сульфата и карбоната натрия, оксида кремния и углеродсодержащего материала, а сульфид натрия является промежуточным продуктом их взаимодействия. Таким материалом является растворимое натриевое стекло (силикат натрия) — один из важнейших продуктов силикатной промышленности, которое используется в качестве строительного вяжущего [14; 15].

Растворимое натриевое стекло (силикат натрия) — силикат-глыба — используется для изготовления жароупорных и кислотостойких материалов; в качестве защитно-декоративных покрытий, для антикоррозионной защиты, изготовления различных силикатных материалов (теплоизоляционных, декоративных, термоизоляционных — огнеупорных, огнестойких); в качестве клеящего и уплотняющего вещества, для изготовления силикатных красок, упрочнения грунтов, покрытия сварочных электродов и т. д.

Растворимый силикат натрия (силикат-глыба) изготавливается в соответствии с ГОСТ 13079–81 двух видов: содовый и содово-сульфатный, при использовании в качестве щелочного компонента шихты соответственно соды и смеси соды с сульфатом натрия.

Общий объем производства силикат-глыбы, например в 1996 году, превышал 700 000 т в год. Из общего выпуска растворимых силикатов (силикат-глыбы) основное количество (свыше 90 %) приходится на натриевую силикат-глыбу. Натриевая силикат-глыба является, как правило, содовой [16], но несмотря на различные затруднения и осложнения, получающиеся при варке силиката на сульфате натрия, он находит все большее промышленное применение, что объясняется, главным образом, экономическими соображениями [14].

Растворимым стеклом называется технический продукт в виде прозрачного стекловидного сплава, имеющего зеленую или желтую окраску с различными переходными оттенками и состоящего из щелочных силикатов. Состав растворимого стекла выражается формулой:



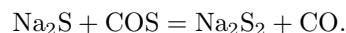
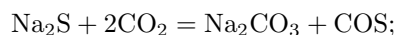
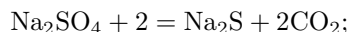
где под  $\text{R}_2\text{O}$  подразумеваются щелочные оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Формула эта обозначает, что на одну молекулу щелочного оксида приходится  $n$  молекул кремнезема.

Кремнеземсодержащим компонентом для производства растворимых силикатов натрия и калия является кварцевый песок [16]. Щелочесодержащими компонентами для производства содовой, содово-сульфатной и калиевой силикат-глыбы являются соответственно сода, сульфат натрия и поташ.

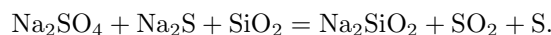
Для производства содово-сульфатной силикат-глыбы применяется сульфат натрия в смеси с содой. При производстве содово-сульфатной силикат-глыбы в со-

став стекольной шихты вводят кокс (коксовую мелочь), который выступает в роли восстановителя.

Специфика использования сульфата натрия в составе содово-сульфатной шихты связана с процессами его восстановления, которое обнаруживается с 600 °С. Сульфит натрия при восстановлении сульфата натрия не образуется, а схема восстановления описывается уравнениями [16]



Интенсивное силикатообразование в сульфатсодержащих шихтах наблюдается в интервале 850–900 °С по реакции



Для растворения кварца в силикатном расплаве и формирования однородного расплава, отвечающего составу промышленной силикат-глыбы, требуется температура до 1250 °С.

Для оценки возможности использования отходов тротилового производства при изготовлении растворимого стекла в условиях содово-сульфатного способа были подготовлены стекольные шихты на основе сульфатсодержащей золы и технически чистых реактивов (смеси сульфата натрия и карбоната натрия). После обжига стекольных шихт проводили сравнение полученных образцов силикат-глыбы.

В качестве восстановителя сульфата натрия были использованы древесный уголь, древесные опилки и сульфитный щелок. Соотношение содержания сульфата натрия и соды в стекольных реактивных шихтах выдерживалось таким же, как и в шихтах на основе золы. Состав стекольных шихт приведен в табл. 2. Были подготовлены образцы стекольных шихт с расчетным силикатным модулем 1,5.

Приготовленные шихты помещались в фарфоровые тигли и обжигались в шахтной печи при температуре 1260 °С в течение 30 минут. Все полученные образцы силикат-глыбы представляли собой прозрачную плотную массу от желтоватого до зеленоватого цвета. Измельченные образцы стекла при температуре 60–70 °С и интенсивном перемешивании растворялись в воде в течение 120 мин, после чего определялись их силикатный модуль (по ГОСТ 13078-81 "Стекло натриевое жидкое. Технические условия") и растворимость в воде.

Как оказалось, образец силикат-глыбы, изготовленной из технически чистых реактивов (эталон), имел модуль 3,6 при растворимости в воде 26,5 %, а образцы, изготовленные из отходов, — модуль 2,5–3,8 при растворимости в воде от 30,5 до 52 %.

Различие в величине силикатного модуля у полученных образцов, по-видимому, связано с существованием в камере обжига зон с различной температурой. При высоких температурах (свыше 1200 °С) происходит возгонка щелочных оксидов, в результате чего расплав переходит в область с более высоким содержанием кремнезема [16].

Таким образом, было обнаружено, что характеристики образцов силикат-глыбы, полученных по содово-сульфатной технологии с применением технически чистых реактивов и отхода тротилового производства — сульфатсодержащей золы, в значительной степени совпадают. Этим была показана возможность применения (утилизации) сульфатсодержащей золы при промышленном получении растворимого стекла (силикат-глыбы) по содово-сульфатной технологии.

Таблица 2

## Характеристики образцов силикат-глыбы

№ образца силикат-глыбы	Содержание компонентов в сырьевой шихте, %	Цвет силикат-глыбы	Растворимость силикат-глыбы, %	Силикатный модуль силикат-глыбы
Эталон	Кварцевый песок (SiO <sub>2</sub> )	Зеленоватый	26,5	3,6
	Смесь сульфата натрия и соды			
	Уголь (древесный)			
1	Кварцевый песок (SiO <sub>2</sub> )	Зелено-голубой	30,5	3,0
	Сульфатосодержащая зола			
	Уголь (древесный)			
2	Речной песок (SiO <sub>2</sub> )	Желто-зеленый	52	2,5
	Сульфатосодержащая зола			
	Опилки древесные			
	Щелок сульфитный			
3	Кварцевый песок (SiO <sub>2</sub> )	Голубой	44,1	3,8
	Сульфатосодержащая зола			
	Опилки древесные			

Способ получения растворимого стекла с применением отходов производства тротила защищен патентом РФ на изобретение № 2379233 от 25.08.2008 г. [17], включен в число 100 лучших изобретений России в 2009 г. и отмечен международной наградой — золотой медалью Американско-российского делового союза "Innovations for investment to the future". Работа по оценке возможности применения отходов производства тротила выполнялась в рамках договора с ОАО "Промсинтез", г. Чапаевск, Самарская область.

Несмотря на приемлемое качество силикат-глыбы, получаемой из сульфатосодержащей золы, некоторые ее компоненты теоретически все-таки могут снижать качество целевого материала и оказывать неблагоприятное воздействие на материал печей. Содержащиеся в золе небольшие количества соединений железа и кальция пусть незначительно, но окрашивают (соединения железа) и снижают растворимость (соединения кальция) силикат-глыбы в воде, а хлориды при разложении образуют газообразный HCl, который, взаимодействуя с материалом печей, разрушает его [14].

## 5. Переработка отходов производства тринитротолуола в силикатное стекло

Сравнительный анализ составов сырьевых шихт, применяемых для изготовления строительных материалов и отходов производства тротила, позволил предположить, что материалом, при изготовлении которого могут использоваться все компоненты отходов, является натрий-кальций-силикатное стекло.



Сырьевые материалы, которые применяются для изготовления стекла, подразделяются на главные и вспомогательные. К главным сырьевым материалам относятся вещества, с помощью которых в стекло вводятся кислотные, щелочные и щелочноземельные оксиды, являющиеся основой состава современных стекол. К вспомогательным сырьевым материалам относятся различные вещества, которые применяются для улучшения качества стекломассы, ее окрашивания и глущения, а также для ускорения времени ее изготовления [18].

Основу химического состава силикатных промышленных стекол — оконных, архитектурно-строительных, тарных и других составляют различные сочетания оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, для снижения склонности к кристаллизации и повышения химической стойкости стекол в их состав дополнительно вводят оксиды магния и алюминия. Так, например, еще в середине 30-х годов И.И. Китайгородским было разработано и внедрено в промышленность алюмомагнезиальное стекло состава, масс. %:  $\text{SiO}_2$  — 71,5–72;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,5;  $\text{CaO}$  — 8–8,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 15;  $\text{MgO}$  — 3,5 [19].

Для введения в состав стекла оксида натрия используют карбонат натрия или сульфат натрия. В связи с этим существуют два варианта стекольных шихт, содержащих сульфат натрия.

Сульфатная шихта — это оксид натрия целиком или в количестве более 25 % вводится в шихту с помощью сульфата натрия [19]. Однако процесс изготовления стекла из сульфатной шихты становится продолжительнее и требует более высоких температур. В этом случае для ускорения процесса силикатообразования и снижения температуры прибегают к предварительному разложению сульфата натрия до оксида натрия. Для этого в стекольную шихту вводят некоторое количество каменного или древесного угля, древесных опилок или стружек [18] или каких-либо органических веществ [14]. К способу получения стекла из сульфатной шихты прибегают в случае необходимости снижения стоимости производства продукции, поскольку исходный сульфат натрия является дешевым заменителем соды.

В настоящее время, как правило, для изготовления силикатного стекла используется содово-сульфатная шихта. В этом случае в стекломассу вводится 80–95 % оксида натрия с помощью кальцинированной соды, остальное — с помощью сульфата натрия, который играет роль осветлителя [19]. Основным недостатком изготовления стекла из подобной шихты являются относительно высокая стоимость соды и ее дефицитность, поскольку сода является сырьем, имеющим огромный спрос со стороны различных отраслей промышленности [20], и необходимость использования дополнительного углеродного топлива.

По мнению авторов, эффективная возможность применения отходов производства тротила при изготовлении силикатного стекла обусловлена следующими причинами:

- все компоненты отходов используются при промышленном изготовлении силикатного стекла;
- наличие в отходах веществ — ускорителей, осветлителей и красителей в составе отходов ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), используемых в промышленности для снижения энергозатрат, повышения однородности и окраски стекломассы;
- наличие в отходах углеродсодержащих компонентов — сажи (сульфатсодержащая зола) и органических соединений (сульфитный щелок), используемых в промышленных технологиях для восстановления сульфата натрия в оксид натрия в процессе плавки шихты;

- высокая дисперсность и однородность отходов;
- низкая стоимость стекольной шихты на основе отходов.

На первом этапе исследований по оценке возможности использования отходов при изготовлении стекла в лабораторных условиях были изготовлены образцы стекломассы из традиционного сырья — кварцевого песка, соды, сульфата натрия, доломита, каолиновой глины, мела и древесного угля БАУ. Использовалось сырье местных месторождений. Сырьевая шихта рассчитывалась на получение алюмомагнезиального стекла состава, масс. %:  $\text{SiO}_2$  — 72,0;  $\text{CaO}$  — 7,0;  $\text{MgO}$  — 3,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 16,5 [21]. Расчет состава шихт проводился по традиционной методике, принятой в стекольной промышленности [21].

В содово-сульфатной шихте соотношение сульфата натрия и соды выдерживалось таким же, как и в сульфатсодержащей золе производства тротила. Получение стекла проводили в лабораторной шахтной печи типа ШП-1 при температуре 1350–1400 °С и выдержке при максимальной температуре 30 мин. Качество полученных образцов стекла оценивали по удельной плотности, растворимости в воде, цвету и однородности. Характеристики полученных образцов стекла приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Качество образцов стекломассы, изготовленных из традиционного сырья местных месторождений**

№ шихты/ технология	Шихта		Стекло		
	Состав шихты, %		Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде, %	Цвет, однородность
1. Содовая из традиционного сырья	Кварц. песок	59,30	2,40	9,0	Светло-зеленое, однородное, пузыри и трещины
	Сода	21,95			
	Мел	1,46			
	Доломит	14,00			
	Глина	3,26			
2. Содово-сульфатная из традиционного сырья	Кварц. песок	53,50	2,43	7,5	Светло-зеленое, однородное, пузыри и трещины
	Сульфат натрия	22,10			
	Сода	5,30			
	Мел	1,32			
	Доломит	12,60			
	Глина	2,93			
	Уголь	2,21			
3. Содово-сульфатная из традиционного сырья	Шихта для изготовления промышленного бутыл. стекла для разлива минеральной воды (состав шихты неизвестен)		2,59	2,8	Светло-зеленое-голубое, однородное, без видимых дефектов
4. Содово-сульфатная из традиционного сырья	Шихта для изготовления промышленного бутыл. стекла для разлива шампанских и игристых вин (состав шихты неизвестен)		2,27	5,0	Насыщенное зеленое, без видимых дефектов

Окончание табл. 3

5. Содово-сульфатная из традиционного сырья	Шихта для изготовления промышленного бутыл. стекла для хранения неагрессивных жидких реактивов (состав шихты неизвестен)	2,12	6,6	Коричнево-оранжевое, без видимых дефектов
6. Содово-сульфатная с отходами	Кварц. песок 47,80 Зола 25,80 Мел 1,17 Доломит 11,30 Глина 2,63 Уголь 1,97 Сульфитный щелок 9,33	2,59	2,2	Светло-зеленое-голубое, однородное, незначит. количество пузырьков в стекломассе
7. Содово-сульфатная с отходами	Кварц. песок 47,74 Зола 25,78 Мел 1,17 Доломит 11,29 Глина 2,62 Уголь 2,06 Сульфитный щелок 9,32	2,94	2,6	Темно-коричневое, однородное
8. Содово-сульфатная с отходами и речным песком	Речной песок 46,86 Зола 25,30 Известняк 1,15 Доломит 11,08 Глина 2,57 Опилки 3,86 Сульфитный щелок 9,15	2,44	5,6	Светло-зелено-голубое, слегка неоднородное, незначит. количество пузырьков в стекломассе

На втором этапе исследований в тех же условиях были получены образцы стекломассы из шихт, в которых сода и сульфат натрия были заменены на сульфатсодержащую золу и сульфитный щелок. Остальные компоненты шихты оставались традиционными. Кроме того, были получены образцы стекломассы из дешевых низкосортных сырьевых материалов, таких как речной песок, известняк, древесные опилки и отходы тротилового производства. Такая дешевая стекломасса может применяться для изготовления технического стекла, используемого в производстве строительных материалов, например пеностекла. Для сравнения использовались образцы тарного промышленного бутылочного стекла.

Как видно из табл. 3, применение отходов производства тротила при изготовлении стекломассы в лабораторных условиях повышает качество образцов стекла по сравнению с образцами, изготовленными из традиционного сырья (образцы № 1, 2, 6, 7). Это свидетельствует о том, что применение отходов при получении стекла в лабораторных условиях приводит к повышению качества стекла. Причем качество полученного стекла (образцы № 6, 7) по таким показателям, как удельная плотность и растворимость, превосходит качество промышленного тарного стекла (образцы № 3, 4, 5).

Необходимо также учитывать и тот факт, что плавка стекла в лабораторных условиях проходила в значительно "мягких" условиях, отличных от промышленных — низкая температура плавки — 1400 °С и меньшее время выдержки — 30 мин в отличие от промышленных условий — 1500 °С и несколько часов соответственно. Тем не менее качество образцов стекол из отходов (образцы № 6, 7), полученных даже в таких условиях, находилось на уровне образцов промышленного стекла (образец № 3) или превышало их (образцы № 4 и 5). Образец стекла № 8, полученный из дешевого низкосортного сырья, по своему качеству соответствовал промышленным образцам тарного стекла.

Полученные результаты подтвердили предположения авторов об эффективной возможности использования отходов производства тротила при изготовлении силикатного стекла. По мнению авторов, данный способ переработки отходов производства тротила на сегодняшний день является самым эффективным, поскольку он не только утилизирует отходы, но и способен с одновременным повышением качества стекломассы снижать ее себестоимость.

Приведенная в данной статье многолетняя история разработки способов утилизации отходов производства тротила, в которую авторы внесли свой посильный вклад, наглядно иллюстрирует основную мировую тенденцию рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды — на планете не должно быть промышленных отходов, а должно быть только вторичное промышленное сырье, которое используется для изготовления полезных продуктов.

## Литература

- [1] Общая химическая технология: учеб. для химико-техн. спец. вузов: в 2 т. Важнейшие химические производства / И.П. Мухленов [и др.]; под ред И.П. Мухленова. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1984. 263 с.
- [2] Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М.: Химия, 1973. 688 с.
- [3] Выполнить комплекс исследований для определения принципиальной возможности получения керамзитового гравия с использованием отходов производства КПО "Полимер" г. Чапаевска: отчет о НИР (заключит.) по теме: "Разработка технологического процесса утилизации промышленных отходов" / Куйбышевский политехнический институт им. В.В. Куйбышева; рук. К.М. Иоганов; исполн.: А.М. Пыжов [и др.]. Самара, 1990. № ГР 01900056676. 155 с.
- [4] Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учеб. пособие. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005. 392 с.
- [5] Сапожников С.А. Использование сульфитных щелоков. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Лесная промышленность, 1981. 224 с.
- [6] Вяжущие для бетонной смеси или строительного раствора / В.В. Домико [и др.]. А.с. 1525127 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1989. № 44.
- [7] Комплексная добавка для бетонной смеси / А.В. Долгарев [и др.]. А.с. 1474125 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1989. № 15.
- [8] Сырьевая смесь для производства керамзита / З.О. Матвеева [и др.]. А.с. 667525 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1979. № 22.
- [9] Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя / К.М. Иоганов [и др.]. Ас 1775380 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1992. № 42.
- [10] Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя / К.М. Иоганов [и др.]. Ас 1775379 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1992. № 42.

- [11] Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя / А.М. Пыжов [и др.]. Патент РФ на изобретение. № 2381190. Заявка 2008135081. Приоритет 27 августа 2008 г. Оpubл. 10.02.2010. Бюл. № 4.
- [12] Способ переработки кальцийсодержащего отхода на гипс / К.М. Иоганов [и др.]. А.с. № 2055813. Оpubл. 10.03.96. Бюл. № 7.
- [13] Иоганов К.М., Пыжов А.М. Способ переработки кальцийсодержащего отхода на гипс. А.с. 2104937 (РФ) // Бюллетень изобретений. 1998. № 5.
- [14] Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло: получение, свойства и применение. М.: Гос. изд-во лит-ры по строит. материалам, 1956. 443 с.
- [15] Сулименко Л.М. Общая технология силикатов: учебник. М.: ИНФРА. 2004. 336 с.
- [16] Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996. 216 с.
- [17] Способ получения растворимого стекла / А.М. Пыжов [и др.]. Патент РФ на изобретение. № 2379233. Заявка № 2008134815. Приоритет 25 августа 2008 г. Оpubл. 20.01. 2010 г. Бюл. № 2.
- [18] Бутт Л.И., Полляк В.В. Технология стекла. М.: Стройиздат, 1971. 386 с.
- [19] Химическая технология стекла и ситаллов / М.В. Артамонова [и др.]; под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
- [20] Кукушкин Ю.Н. Химия вокруг нас: справ. пособие. М.: Высш. шк., 1992. 192 с.
- [21] Темкин Б.С. Технология стекла и стеклоизделий. М.: Ростехиздат, 1962. 460 с.

Поступила в редакцию 31/V/2013;  
в окончательном варианте — 31/V/2013.

## NEUTRALIZATION, UTILIZATION AND WASTE PROCESSING OF PRODUCTION OF TNT

© 2013 *К.М. Иоганов*, A.M. Pyzhov, I.K. Kukushkin, Y.S. Popov,  
A.V. Ivankov<sup>4</sup>, M.A. Yanova<sup>5</sup>, P.P. Purygin<sup>6</sup>

In the given article the results of perennial studies on the development of ways of utilization and waste processing of production of TNT are presented. The efficient ways of utilization of wastes at production of clayite, gypsum, water glass and silicious glass are suggested.

**Key words:** clearing of TNT-product in its raw state, waste of TNT production, ways of processing and utilization, clayite, gypsum, water glass, silicious glass.

Paper received 31/V/2013.

Paper accepted 31/V/2013.

---

<sup>4</sup>Ioganol Konstantin Mikhailovich, Pyzhov Alexander Mikhailovich ([argel33@mail.ru](mailto:argel33@mail.ru)), Kukushkin Ivan Kupriyanovich ([prof\\_kik@mail.ru](mailto:prof_kik@mail.ru)), Popov Yaroslav Sergeevich ([aeqvitas@rambler.ru](mailto:aeqvitas@rambler.ru)), Ivankov Alexander Viktorovich ([megaivankov@mail.ru](mailto:megaivankov@mail.ru)), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Combinations, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

<sup>5</sup>Yanova Maria Alexandrovna ([mashechka2001@mail.ru](mailto:mashechka2001@mail.ru)), Methodical Department, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

<sup>6</sup>Purygin Peter Petrovich ([Purygin2002@mail.ru](mailto:Purygin2002@mail.ru)), the Dept. of Organic, Bioorganic and Medical Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.