

И. П. Наркевич, В. В. Печковский

УТИЛИЗАЦИЯ И ЛИКВИДАЦИЯ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ Веществ



Москва, «Химия», 1984

Наркевич И. П., Печковский В. В.

Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. — М.: Химия, 1984, 240 с., ил.

Дана характеристика основных химических производств с точки зрения образования отходов и их утилизации. Рассмотрены источники образования отходов, их классификация и воздействие на окружающую среду. Описаны механические, физико-химические, биологические и другие методы утилизации и ликвидации отходов.

Предназначена для инженерно-технических работников химической и смежных отраслей промышленности, занятых исследованиями и разработкой методов утилизации отходов. Полезна преподавателям и студентам вузов, специализирующимся в области неорганической технологии и защиты окружающей среды.

240 с., 43 табл., 57 рис., 340 библиографических ссылок.

Рецензенты: *докт. техн. наук* КАРМЫШОВ В. Ф.
и канд. техн. наук ФИЛИН В. Н.

Предисловие	5
Введение	6
Глава I. Общая характеристика отходов	15
Классификация отходов	19
Источники образования отходов	21
Воздействие отходов химической промышленности на окружающую среду	25
Трансграничный перенос загрязнений	30
Законодательства в области оценки воздействия промышленных предприятий на окружающую среду	32
Глава II. Методы утилизации и ликвидации отходов химической промышленности	40
Физико-химические методы переработки отходов	40
Способы ликвидации промышленных отходов	42
Свалки и шламохранилища	42
Отверждение отходов	44
Закачка отходов в глубинные горизонты	47
Термические методы удаления отходов	47
Выбор оптимального метода или варианта утилизации (ликвидации) отходов	50
Глава III. Технология серной кислоты	57
Краткая характеристика процессов	57
Способы утилизации огарков	60
Утилизация селенового шлама	67
Очистка отходящих газов от SO_2 и тумана серной кислоты	67
Метод двойного контактирования	69
Извлечение SO_2 и SO_3 из отходящих газов аммиачными растворами	71
Другие методы утилизации SO_2 и SO_3 из отходящих газов	73
Сравнение используемых процессов улавливания SO_2	75
Очистка сточных вод	77
Глава IV. Технология фосфорной кислоты и фосфорных удобрений	77
Краткая характеристика процессов	77
Производство экстракционной фосфорной кислоты	77
Производство фосфорных удобрений	81
Утилизация (обезвреживание) фторсодержащих газов	82
Переработка кремнефтористоводородной кислоты	95
Производство фторидов	97
Производство криолита	101
Получение плавиковой кислоты или газообразного фтористого водорода	104
Утилизация фосфогипса	112
Удаление и складирование фосфогипса	114
Использование фосфогипса в качестве регулятора сроков схватывания цемента и в качестве минерализатора при обжиге клинкерной шихты	117
Производство гипсовых вяжущих	120
Производство серной кислоты и цемента	127
Производство серной кислоты и извести	131
Получение сульфата аммония	132

Использование фосфогипса в сельском хозяйстве	133
Сравнение используемых процессов переработки фосфогипса	134
Утилизация кремнегеля	135
Очистка сточных вод	138
Утилизация шламов станции нейтрализации сточных вод	144
Глава V. Технология калийных удобрений	150
Краткая характеристика процесса	150
Утилизация галитовых отходов	153
Складирование галитовых отходов	156
Утилизация глинисто-солевых шламов	159
Утилизация избыточных рассолов и пылегазовых выбросов	161
Глава VI. Технология содопродуктов	164
Технология каустической соды	164
Краткая характеристика способа получения каустической соды в ваннах с ртутным катодом	166
Методы очистки отходящих потоков производства каустической соды от соединений ртути	168
Очистка газов от соединений ртути	169
Очистка сточных вод от соединений ртути и утилизация ртутьсодержащих шламов	172
Мембранный способ получения каустической соды	176
Технология кальцинированной соды	177
Краткая характеристика процесса производства кальцинированной соды	178
Способы утилизации дистиллерной жидкости	180
Улавливание газообразных и пылеобразных выбросов	188
Глава VII. Регенерация отработанных растворов серной кислоты	189
Регенерация сернокислых растворов, получаемых в органическом синтезе	190
Регенерация травильных растворов	196
Утилизация отработанных сернокислых растворов производства диоксида титана	200
Глава VIII. Регенерация соляной кислоты из отходов производства	208
Регенерация травильных растворов	208
Получение и применение абгазной соляной кислоты	215
Получение абгазной соляной кислоты	216
Применение абгазной соляной кислоты	220
Материалы, используемые при регенерации солянокислых растворов	222
<i>Литература</i>	223
Предметный указатель	232

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема использования различных технологических отходов в качестве источников сырья и энергии на современном этапе развития науки и техники является одной из самых актуальных задач при разработке малоотходных или безотходных процессов.

В книге освещены два основных пути снижения выбросов различных технологических отходов в окружающую среду заводами основной химической промышленности. Первый путь — это разработка рациональных методов утилизации и ликвидации образующихся и уже накопленных отходов, и второй — переход к более совершенным технологическим процессам, способным производить тот же продукт, но с минимальным или нулевым выбросом. Для выбора того или иного пути приведена характеристика химических отходов и основные физико-химические методы, используемые для их утилизации (ликвидации). Обобщенная информация об отечественном и зарубежном опыте, достигнутом в области утилизации (ликвидации) отходов производства неорганических веществ, позволяет определить приемлемый метод утилизации того или иного химического отхода и сделать некоторые выводы относительно наиболее рациональных путей его использования или обезвреживания.

Главы I—III написаны совместно Наркевичем И. П. и Печковским В. В., главы IV и VII, VIII — Наркевичем И. П., главы V и VI и Введение — Печковским В. В.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам: докт. техн. наук Кармышову В. Ф. и канд. техн. наук Филину В. Н.

Авторы признательны Н. Н. Наркевич за большую помощь, оказанную при оформлении и подготовке рукописи к печати.

Предприятия, вырабатывающие неорганическую продукцию, производят разнообразные соединения калия, натрия, азота, фосфора, кальция, серы, хлора, фтора, бора, железа, хрома, титана, магния и др. Среди этой продукции особое место занимает относительно небольшой ее ассортимент, который принято относить к продукции основной химической промышленности (основного неорганического синтеза). Это неорганические кислоты (серная, фосфорная, азотная), щелочи (аммиак, кальцинированная сода, едкий натр), соли (хлорид калия, аммиачная селитра, фосфаты кальция, натрия, аммония и некоторые другие, содержащие азот, фосфор и калий), элементарный фосфор. В настоящее время во всем мире производят около 120 млн. т H_2SO_4 , 130 млн. т минеральных удобрений ($N+P_2O_5+K_2O$), 30 млн. т Na_2CO_3 , 25 млн. т $NaOH$, 55 млн. т NH_3 , 24 млн. т калийных солей (в пересчете на K_2O), 25 млн. т H_3PO_4 (в пересчете на 100%-ный P_2O_5).

По темпам роста, уровню, масштабам и концентрации производства продукции основного неорганического синтеза Советский Союз занимает одно из первых мест в мире.

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» намечается увеличить объем производства химической и нефтехимической продукции в 11-й пятилетке на 30—33%, довести выпуск минеральных удобрений до 150—155 млн. т в условных единицах.

Если объем продукции всей промышленности в СССР с 1960 по 1975 г. увеличился в 3,25 раза, химической и нефтехимической в 5,75 раза, то продукции основного неорганического синтеза — в 7,64 раза. Изменение масштабов производства основной химической промышленности приведено в табл. 1.

Производство продукции основной химической промышленности сопряжено, как правило, с образованием большого количества отходов и выбросов. Это твердые отходы (фосфогипс, фосфоритная мелочь, галитовые отвалы, пиритные огарки, пыли), суспензии и шламы (глинисто-солевой шлам калийной промышленности, шламы и осадки систем пылегазоулавливания и очистки сточных вод), сточные воды (например, дистиллерная жидкость содового производства, гидролизная кислота производства диоксида титана), газообразные выбросы, содержащие SO_2 , SO_3 , оксиды азота, соединения фтора, пары, туман и брызги кислот, NH_3 , пыль и т. д.

Образование вредных выбросов в технологических процессах обусловлено рядом причин, важнейшими из которых являются несовершенство технологии, изменение качества и условий под-

Таблица 1. Масштабы производства основных неорганических продуктов в СССР

Вид продукции	Производство, млн. т				
	1950 г.	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.
Минеральные удобрения (N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)	1,26	3,28	7,39	13,11	21,50
в том числе калийные удобрения (K ₂ O)	0,31	1,08	2,96	4,08	7,94
Сода кальцинированная (100%)	0,71	1,79	2,73	3,63	4,69
Серная кислота (100%)	2,10	5,40	8,50	12,10	18,60

готовки сырья, несоблюдение технологических регламентов, неполнота химических реакций и протекание побочных процессов, несоответствие оборудования характеру протекающих процессов и т. д.

Отходы производства — это разнообразные по составу и физико-химическим свойствам остатки, образующиеся в процессе изготовления продукции и характеризующиеся потребительской ценностью, но использование которых в материальном производстве в виде вторичных материальных ресурсов требует дополнительных технологических операций. Для использования отходов в сфере производства необходимо знать ряд положений, устанавливающих связь между характеристикой отходов, областями их возможного применения, необходимой технологией переработки и ее технико-экономическими показателями.

В МХП и МПМУ СССР разработана отраслевая методика определения объемов вторичных материальных ресурсов для планирования их использования в промышленности. Эта методика содержит классификацию вторичных материальных ресурсов и способ их кодирования; нормы образования и расхода этих ресурсов; рекомендации для определения цен, организации учета, отчетности и текущего планирования использования отходов, а также экономической эффективности применения вторичных ресурсов. В настоящее время в химической промышленности насчитывается около 800 наименований отходов, из которых в номенклатуру вторичных материальных ресурсов включено пока около 120 наименований. Остальное число подвергается складированию, обезвреживанию и захоронению.

Одной из актуальных задач Советского государства на современном этапе развития является рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды, поэтому в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» говорится: «Продолжить работу по более широкому вовлечению в хозяйственный оборот вторичных материальных и топливно-энергетических ресурсов, бытовых отходов, а также попутных продуктов».

В мировой практике наиболее широко применяются следующие способы обезвреживания и захоронения промышленных отходов: биологическое окисление и физико-химическая очистка; термическая обработка, складирование в поверхностных хранилищах, захоронение жидких отходов в глубинные формации и подземные полости естественного или искусственного происхождения, захоронение токсичных веществ в поверхностные слои земли, обработка при высоком давлении и повышенной температуре, сброс отходов в глубинные части морей и океанов и т. д.

Одним из основных способов захоронения крупнотоннажных твердых, жидких и пастообразных отходов является их складирование в поверхностных хранилищах (отвалах и шламохранилищах). В последние годы для захоронения жидких отходов стали применять подземную закачку отходов в породы, имеющие высокую проницаемость (песчаники, известняки), расположенные ниже водоносных слоев и изолированные от них слабопроницаемыми породами. Удаление отходов в отвалы требует отчуждения значительных по размерам и часто ценных для сельского хозяйства земельных участков, а также затраты средств, составляющих от 8 до 30% стоимости производства основной продукции.

В условиях непрерывного производства и стабильного состава перерабатываемого сырья состав образующихся отходов и их количество на единицу продукции остаются относительно стабильными во времени. Однако в ряде производств выбросы носят нерегулярный, иногда залповый, кратковременный характер. Особенности некоторых технологических схем связаны с необходимостью периодической продувки аппаратов. Залповые выбросы и продувка аппаратов большой единичной мощности могут оказать более отрицательное экологическое воздействие, чем выбросы из аппаратов меньшей мощности. Поэтому в первом случае должна быть предусмотрена возможность очистки подобных выбросов. Примером неорганизованных выбросов являются токсичные фторсодержащие газы, выделяющиеся на стадии складского вызревания продукта в производстве простого и двойного суперфосфата.

Заводы, вырабатывающие неорганическую продукцию, являются крупными источниками отходов и вредных выбросов. Это относится в первую очередь к производству калийных удобрений, кальцинированной соды, фосфорных удобрений, азотной и серной кислот, диоксида титана. В производстве кальцинированной соды по аммиачному методу наиболее многотоннажным отходом является дистиллерная жидкость — суспензия различных нерастворимых примесей в растворе хлоридов кальция и натрия. Так, на 1 т Na_2CO_3 с дистиллерной жидкостью выбрасывается в шламонакопители до 1 т CaCl_2 и 0,5 т NaCl . При этом суммарные потери хлоридов оцениваются примерно в 9 млн. т/год. Для хранения такого количества выбросов еже-

годно под шламонакопители необходимо дополнительно отчуждать 30—40 га земли. Общий объем отходов содовой промышленности во всем мире оценивается в 200 млн. м³/год и при нынешних темпах роста производства кальцинированной соды к 1990 г. может достичь 300—350 млн. м³/год.

В производстве экстракционной фосфорной кислоты образуется один из самых многотоннажных отходов химической промышленности — фосфогипс. В зависимости от качества используемого сырья и принятой технологии на 1 т кислоты (в пересчете на 100%-ную H₃PO₄) образуется от 4,5 до 8,4 т влажного фосфогипса (или 3,6—6,2 т в пересчете на сухое вещество). В настоящее время в отвалах заводов СССР по производству фосфорных удобрений находится более 120 млн. т фосфогипса. Только в 1975 г. в отвалы поступило 10 млн. т фосфогипса (в пересчете на дигидрат CaSO₄·2H₂O), а во всем мире ежегодно сбрасывается в отвал около 120 млн. т фосфогипса. Фосфогипс можно использовать для мелиорации солонцовых почв, в производстве цемента, серной кислоты, высокопрочного гипсового вяжущего и изделий на его основе, в качестве серосодержащего местного удобрения.

При переработке природных фосфатов (а в них содержится до 3% фтора) в минеральные удобрения и фосфорсодержащие продукты наиболее токсичными компонентами отходящих газов являются соединения фтора (SiF₄ и HF). Их улавливание из газов необходимо не только для защиты воздушного бассейна, но и для получения соединений фтора, которые находят широкое применение в народном хозяйстве. В реализованных в настоящее время технологических схемах удается извлекать от 20 до 50% фтора, содержащегося в исходном фосфатном сырье. Остальное его количество безвозвратно теряется с отходами, главным образом, с фосфогипсом и готовой продукцией, что ведет к загрязнению водоемов и почвы растворимыми соединениями фтора.

При производстве хлорида калия из сильвинита около 80% извлекаемой из недр руды после переработки идет в отвал в виде галитовых отходов, глинисто-солевых шламов и рассолов. При получении 1 т KCl в отвал поступает 2,5—3 т галитовых отходов (влажностью до 10—12%) и 0,3 т нерастворимого остатка в виде шламосолевой пульпы с отношением ж : т в пределах 1,7—2,5. В настоящее время на поверхности Земли вблизи калийных предприятий скопились сотни миллионов тонн солевых отвалов, которые занимают более 900 га полезных земель. Столь же большие площади заняты шламонакопителями глинисто-солевого шлама. В настоящее время рассматривается вопрос о надежном захоронении твердых отходов калийного производства в выработанные пространства шахт и сброса рассолов через скважины в глубокие поглощающие горизонты.

В производстве серной кислоты из серного колчедана отходом производства является колчеданный огарок — тонкодисперс-

ный пылящий материал, количество которого составляет 0,7 т H_2SO_4 . В отходящих газах контактного сернокислотного производства, кроме того, содержатся сернистый ангидрид, туман и брызги серной кислоты, причем количество SO_2 в этих газах может быть снижено путем увеличения степени контактирования.

При получении пигментного диоксида титана путем сернокислотной переработки ильменитового концентрата отходом производства является гидролизная кислота. На каждую тонну TiO_2 образуется около 10 т такой кислоты, содержащей 10—20% H_2SO_4 , а также примеси сульфата железа и соединений титана. После упарки на стадии кристаллизации из раствора гидролизной кислоты выделяется около 2,3 т $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 1 т TiO_2 . После упарки и очистки серная кислота может быть снова использована для разложения титансодержащего сырья, а сульфат железа переработан на серную кислоту и железокислотные пигменты.

В производстве продуктов связанного азота (аммиака, азотной кислоты, карбамида) главными загрязнителями окружающей среды являются сточные воды, нитрозные газы и запыленный воздух. Так, в производстве аммиачной селитры при гранулировании плава на 1 т NH_4NO_3 подают до 10—12 тыс. м³ воздуха*. После грануляционной башни содержание аммиачной селитры в отходящем воздухе составляет около 0,3 г/м³. Степень очистки этого воздуха от пыли не превышает 60—80%, поэтому потери аммиачной селитры вследствие пылеуноса составляют от 3,0 до 3,6 кг/т продукции.

Аналогичная ситуация наблюдается при грануляции карбамида. С целью очистки воздуха от пыли карбамида был использован инжекционный скруббер, что позволило увеличить степень очистки до 97%. Одним из главных источников загрязнения воздушного бассейна при производстве разбавленной азотной кислоты являются оксиды азота, содержание которых в выхлопных газах достигает 0,15—0,3 объемн. %. Подсчитано, что предприятия, производящие и потребляющие азотную кислоту, выбрасывают в атмосферу более 150 млн. м³ оксидов азота в год. Оксиды азота являются весьма сильным ядом, отравление которым вызывает резкие нарушения в нервной системе. Оксиды азота разрушают растительный покров земли (действие на организм и растения проявляется при концентрации свыше 0,008 мг/л).

Эффективными методами снижения содержания оксидов азота в выхлопных газах производства разбавленной азотной кислоты является повышение давления на стадии абсорбции и применение каталитических методов тонкой очистки отходящих газов.

* Здесь и далее объем газа приведен к нормальным условиям.

Все современные схемы производства азотной кислоты, работающие под давлением 0,73 МПа, снабжены установками для высокотемпературной очистки газов от оксидов азота на палладиевом катализаторе. В этом случае концентрация оксидов азота в отходящих газах не превышает 0,005 объемн. %, что соответствует санитарным нормам.

Приведенные данные убедительно показывают, что предприятия химической промышленности, производящие неорганическую продукцию, являются потребителями огромных количеств минеральных природных ресурсов и энергии и в то же время — крупным источником загрязнения окружающей среды. Для этой отрасли промышленности огромную роль играют мероприятия по экологизации технологии, снижению расхода сырья и энергии.

Задача экологизированного производства заключается в создании замкнутых циклов производства с рециркуляцией сырьевых материалов, когда каждое конечное звено одного производства служит начальным звеном следующего, в результате чего во внешнюю среду не поступает (безотходная технология) или почти не поступает отходов (малоотходная технология). Министерством по производству минеральных удобрений в 11-й пятилетке намечено развитие отрасли без увеличения потребления свежей воды с достижением 90%-ного повторного водооборота.

Решение этих задач осуществляется одновременно по нескольким направлениям: создание эффективных методов очистки промышленных выбросов; комплексное использование сырья; создание новых и совершенствование существующих технологических схем, применение новых видов сырья, позволяющих исключить или сократить технологические стадии, на которых образуется основное количество отходов; разработка и создание территориально-промышленных комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов; разработка рациональных методов утилизации уже накопившихся отходов. Одним из примеров комплексного использования сырья может быть разработанная в СССР комплексная переработка хибинских апатито-нефелиновых руд (рис. 1). При флотации этой руды получают апатитовый концентрат, являющийся сырьем для фосфорной промышленности, и нефелиновый концентрат $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. На 1 т апатитового концентрата получают 0,6—0,7 т нефелина. Апатитовый концентрат идет для получения фосфорной кислоты и фосфорных удобрений. Отходы этих производств — фосфогипс и фтористые газы — могут быть переработаны в цемент, серную кислоту и фтористые соли.

При производстве суперфосфата может быть извлечено до 45%, а при производстве концентрированной фосфорной кислоты — до 75% фтора, содержащегося в исходном фосфорном сырье. В связи с этим при организации комплексной переработки природные фосфаты могут служить важным источником

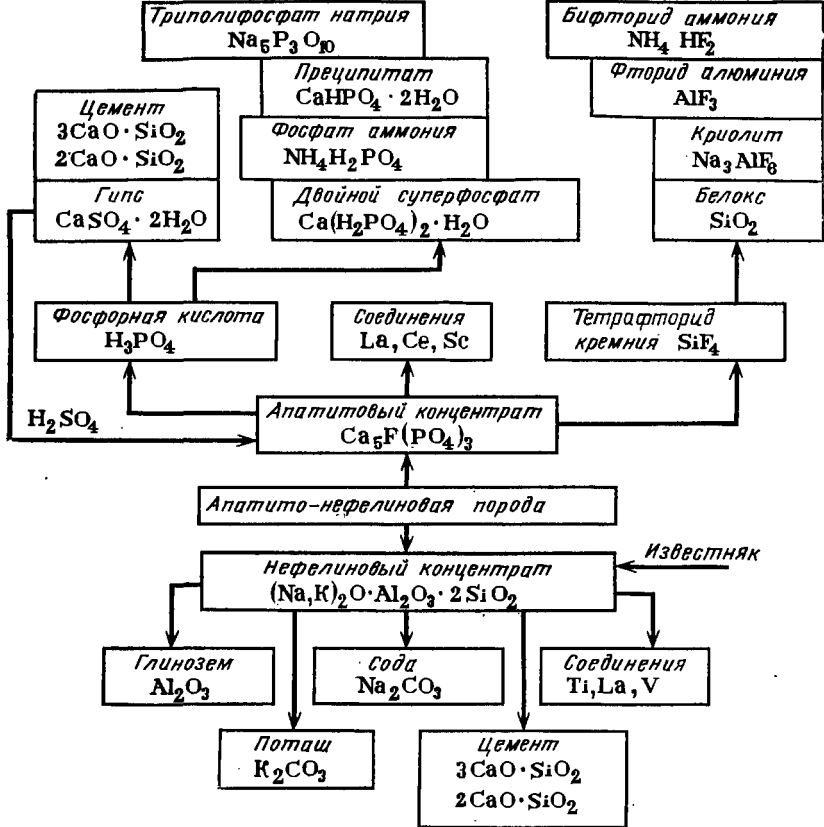


Рис. 1. Схема комплексной переработки апатито-нефелиновых руд.

фтора. При этом следует учесть, что основным сырьем для получения соединений фтора до последнего времени служил плавленый шпат — CaF_2 , разведанные мировые запасы которого составляют лишь 90 млн. т. Если потребление плавленого шпата сохранится на нынешнем уровне, то указанных выше запасов CaF_2 хватит всего на 15 лет. Вместе с тем в разведанных мировых запасах фосфатных руд содержится фтор в количестве, эквивалентном 5,4 млрд. т флюоритовой руды (в пересчете на 35% CaF_2).

В свою очередь, нефелин может быть переработан в глинозем, цемент, поташ и кальцинированную соду. Следует подчеркнуть, что применение нефелина для получения кальцинированной соды исключает образование такого многотоннажного отхода, как дистиллерная жидкость. При усложнении схемы из остатка можно дополнительно извлечь редкие элементы (лантан, церий и др.), а из нефелина — лантан, ванадий и титан. Таким образом, при комплексной переработке апатито-нефели-

новых руд помимо фосфатного сырья можно получить глинозем, содопродукты, фториды, портланд-цемент, диоксид титана, соединения редкоземельных элементов.

Примером комплексного использования сырья является также сернокислотная промышленность, где в качестве серосодержащего сырья используют отходящие газы цветной металлургии; флотационный серный колчедан, являющийся отходом обогащения медных руд; сероводород, выделяемый из газов нефтеперерабатывающих предприятий; попутные нефтяные и природные газы.

Встает вопрос об использовании в качестве серосодержащего сырья гидролизной кислоты, отходов углеобогащения (так называемых углистых колчеданов), травильных растворов, получаемых при травлении металлов в серной кислоте, кислых гудронов, являющихся обременительным отходом нефтеперерабатывающей промышленности.

При переводе сернокислотных установок с серного колчедана на использование элементарной серы, сероводорода или газов цветной металлургии в качестве отхода производства исчезает колчеданный огарок. А перевод установок контактной серной кислоты на метод двойного контактирования с промежуточной абсорбцией серного ангидрида позволяет снизить до санитарных норм количество SO_2 в выхлопных газах. Таким образом, производство серной кислоты контактным методом становится безотходным при внедрении двойного контактирования или тонкой очистки выхлопных газов и переработки огарков.

Практически безотходным становится и производство разбавленной азотной кислоты при внедрении каталитического метода обезвреживания выхлопных газов.

При производстве двойного суперфосфата возможен переход от камерного к камерно-поточному методу, что позволяет ликвидировать стадию длительного вызревания продукта на складе и, следовательно, существенно сократить выбросы газов, содержащих соединения фтора.

Разработана новая технология получения пигментного диоксида титана методом плазмохимического окисления $TiCl_4$. Образуемый при этом хлор снова возвращается в технологическую схему на хлорирование ильменитного концентрата. В результате реализуется замкнутая технология, лишенная таких отходов, как гидролизная кислота, которую получают при сернокислотном методе разложения ильменита.

В современных технологических схемах должно предусматриваться не только сокращение или ликвидация отходов производства, но также рациональное использование и снижение энергоресурсов, т. е. переход к созданию энерготехнологических процессов. Внедрение в сернокислотную промышленность интенсивных печей кипящего слоя большой единичной мощности позволило одновременно получать на 1 т H_2SO_4 более 1 т пара давлением 4,04 МПа.

При эксплуатации агрегатов мощностью 1360 т NH_3 в сутки, работающих по энерготехнологической схеме, расход энергии уменьшается примерно на 40 кВт·ч на 1 т NH_3 (за счет использования тепла реакции синтеза аммиака для получения пара).

Происходит замена устаревших технологий, экологически несовершенных, новыми. Если в черной металлургии смена технологии происходит за 20—25 лет, то в основной химической промышленности — за 6—7 лет. Так, в сернокислотной промышленности прекращено строительство башенных систем, использующих нитрозный метод получения серной кислоты. В этом методе образуются большие количества отбросных газов, содержащих оксиды азота (так называемый «лисий хвост»). На 1 т H_2SO_4 с отходящими газами выбрасывается от 8 до 10 кг оксидов азота (в пересчете на HNO_3).

Таким образом, в результате комплекса мероприятий, с одной стороны, по совершенствованию технологических процессов производства, а с другой стороны, по разработке рациональных методов утилизации образующихся или уже накопившихся в отвалах отходов, можно решить проблему защиты окружающей среды от негативного воздействия химических предприятий и одновременно сэкономить материальные и энергетические природные ресурсы.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ

Характеризуя тот или иной отход, прежде всего необходимо указать природу его образования, имея в виду процесс или сферу деятельности, в которой его получают. По этому признаку отходы подразделяют на отходы производства и отходы потребления. Последние состоят из отходов промышленного потребления — это изношенные шины, изделия из пластмасс, вышедшие из строя машины и оборудование, старые здания и сооружения и т. д., а также из бытовых отходов, которые представляют собой изношенную одежду, бумагу, стекло, пустую пластмассовую тару, остатки пищи и т. п. Рост количества бытовых или хозяйственных отходов, получаемых в больших городах, представляет собой одну из актуальных проблем, которая требует немедленного решения с целью достижения правильного взаимодействия города с окружающей средой. В США, например, на 1 человека ежегодно образуется более тонны таких отходов.

Темой настоящей книги является характеристика отходов производства и путей их утилизации. Для того, чтобы дать определение отхода производства, необходимо прежде всего обратиться к понятию технологического процесса или технологии конечного целевого продукта. Под технологией подразумеваются совокупность методов и средств, используемых для получения материальных богатств из природных ресурсов, т. е. последовательность механических и физико-химических операций, в результате которых сырье превращается в готовый продукт, необходимый обществу.

Как известно, минеральное сырье представляет собой сложную смесь, состоящую из различных соединений, включений и т. д. Концентрация того или иного соединения или отдельного компонента в сырье определяет его пригодность для производства необходимого целевого продукта. Например, концентрация P_2O_5 в руде является основной характеристикой фосфатов; содержание меди в полиметаллической руде указывает на возможность ее переработки для получения меди. Для извлечения того или иного компонента из минерального сырья необходимы его дробление, химическая обработка, кристаллизация, упаривание и т. д., т. е. осуществление технологического процесса. При этом, наряду с получением целевого продукта, образуются отходы или остатки, которые не являются конечными продуктами и в силу непостоянства своего состава не могут быть использованы непосредственно. Таким образом, отходы производства — это остатки, которые получают при технологической переработке сырья,

материалов или полуфабрикатов в конечные продукты и не соответствуют требованиям, предъявляемым к готовой продукции, и которые после предварительной обработки (или без нее) могут быть использованы в другом производстве в качестве сырья.

В том случае, если данный остаток представляет собой сравнительно чистый химический продукт, соответствующий требованиям ГОСТ или ТУ, он называется побочным продуктом производства (например, сульфат аммония в производстве капролактама; отходящие газы, содержащие SO_2 , в цветной металлургии и др.).

В ряде случаев получаемые отходы являются высокотоксичными и опасными соединениями. Это, прежде всего, отходы, содержащие радиоактивные вещества, тяжелые металлы, токсичные органические соединения, перед сбросом или захоронением которых необходима их тщательная обработка. Очевидно, отходами следует считать такие остатки, которые практически невозможно использовать на данном этапе развития технологии и которые должны быть обезврежены и складированы или захоронены. Другой же вид отходов, которые могут быть переработаны на данном этапе развития технологии, следует называть технологическими остатками.

В настоящее время накоплен огромный объем различных отходов производства и потребления, которые превратились в так называемые вторичные материальные ресурсы (ВМР). Отходы (остатки), технологически используемые в качестве источников сырья и энергии, относятся к категории реальных материальных ресурсов, а те, которые не находят применения и продолжают накапливаться, относятся к потенциальным ВМР.

На рис. 1.1 приведена общая схема процесса накопления и возможных путей использования ВМР [1]. Из этой схемы видно, что принципиально возможна полная рециркуляция отходов за исключением безвозвратных потерь, образующихся как в сфере производства, так и в сфере потребления. Причем один путь утилизации ВМР состоит в использовании их в качестве сырья для вновь разрабатываемой технологии, а другой — в добавлении их к исходному природному сырью с целью их дальнейшей переработки. Ежегодно в мире происходит образование и накопление миллиардов тонн различных отходов. Ниже показан объем твердых отходов, получаемых в различных отраслях экономики Великобритании в 1973 г. [2]:

	Млн. т
Добывающая промышленность	
угольная	58
минерального сырья	3
Разработка месторождений глины	22
Другие разработки	27
Бытовые отходы	18
Перерабатывающая промышленность	23
Зола и шламы электростанций	12
<i>Итого</i>	<i>163</i>

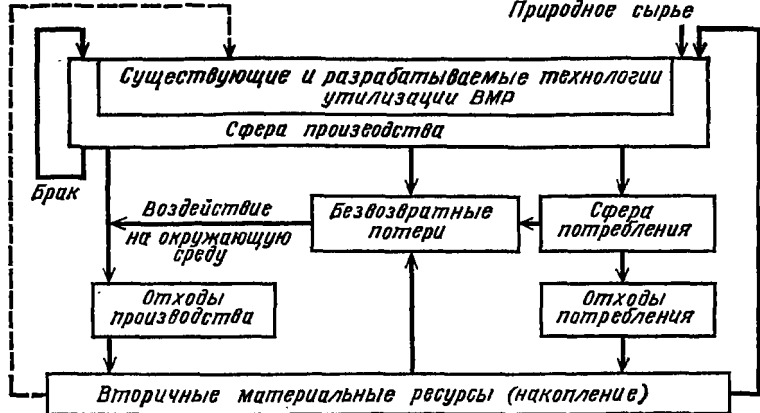


Рис. 1.1. Схема накопления и возможных путей использования ВМР.

Еще и сегодня степень утилизации отходов (их повторного использования) очень невысока. В качестве примера приведем данные по утилизации и ликвидации химических отходов в Нидерландах (табл. 1.1).

Из данных таблицы следует, что 25% производимых химических отходов используется повторно, причем 10% — самой химической промышленностью, а 15% — другими отраслями. Интересен и тот факт, что в процессе обезвреживания химических отходов почти половина их ликвидируется другими отраслями.

Что же касается рециркуляции металлов, то она несколько выше, чем утилизация отходов химической промышленности.

Таблица 1.1. Примерное распределение ежегодного объема химических отходов по методам их утилизации и ликвидации в Нидерландах [3]

Метод	Объем отходов, т		
	общий	утилизируемых в той же отрасли	утилизируемых или ликвидируемых другими отраслями
Повторное использование	250 000	100 000	150 000
Сброс в море (океан)	50 000	—	50 000
Детоксикация (обезвреживание)	7 000	6 500	500
Нейтрализация	80 000	75 000	5 000
Обезвоживание	50 000	45 000	5 000
Эмульсионная обработка	300 000	200 000	100 000
Сжигание	130 000	40 000	90 000
Специальное складирование	70 000	—	70 000
Неклассифицируемые отходы	80 000	60 000	20 000
<i>Итого:</i>	1 000 000	530 000	470 000

Например, в ФРГ повторное использование железа составляет 38%, олова — 34% и цинка — 33%, в США меди — 43%, в Великобритании свинца — 60% и алюминия — 33% [3].

Прежде чем рассматривать возможные пути повторного использования или обезвреживания отходов, необходимо вначале определить природу отхода (остатка), т. е. установить:

основные физические характеристики отхода: агрегатное состояние (жидкость; твердое — шлам, шлак, порошок, взвесь; газ), вязкость, температуры плавления и кипения, давление паров, плотность, цвет, запах и т. д.;

химический состав: концентрацию извлекаемого компонента в отходе и балласта, который может представлять интерес для другого производства, а также концентрацию особо опасных и вредных компонентов;

коррозионные свойства;

объем и место образования.

Одной из основных причин, по которым некоторые отходы (остатки) в настоящее время не перерабатываются, является неудовлетворительная экономика процессов, разработанных для их утилизации. Сегодняшние отходы производства могут стать сырьем завтра. Это зависит от наличия сырья по тому компоненту, который содержится в отходах, и соответствующей технологии для переработки данного отхода. Классическим примером является меднорудное сырье, перерабатываемое в настоящее время в США наряду с флотационными хвостами, содержащими более 0,6 масс. % меди.

Немаловажную роль при разработке методов утилизации (ликвидации) отходов играет правильная организация информации. В этой связи необходимо отметить опыт некоторых европейских стран по созданию специальных бюро или контор, занимающихся обменом отходами (Waste exchange). Эти бюро собирают информацию от фирм или заводов о наличии тех или иных производимых ими отходов (остатков). Фирмы представляют характеристику отхода (остатка), включающую физическое состояние, химический состав, отличительные особенности, производимый объем, место и район производства, упаковку и возможность транспортирования. Такая информация кодируется и затем публикуется в технических журналах, издаваемых самим бюро или другими издательствами. Заинтересованные предприятия посылают в бюро запрос относительно поставки того или иного отхода (остатка). Таким образом, бюро осуществляет непосредственную связь между фирмами. Указанные бюро существуют в Австрии, Бельгии, Швейцарии, ФРГ, Скандинавских странах, США, Японии, ГДР, — причем как на национальном, так и на международном уровнях. Опыт работы таких бюро показывает целесообразность их организации, а эффективность их деятельности зависит от следующих факторов [4]:

цен на традиционные сырьевые материалы;

стоимости отходов (остатков);

стоимости обработки отходов по сравнению со стоимостью их ликвидации;

наличия приемлемых технологических процессов для их переработки;

потребности рынка в продукте, производимом на основе отхода (остатка).

В СССР, на страницах журнала «Химия и жизнь» под рубрикой «Банк отходов» также публикуется информация о наличии химических отходов на том или ином предприятии.

Подходы к системе классификации отходов весьма разнообразны. Авторы [5] классифицируют отходы по двум основным признакам: источнику образования и направлениям использования. Схема классификации по источнику образования включает несколько ступеней, показывающих, каким образом вторичные материальные ресурсы (отходы производства и потребления) могут быть превращены в конечные продукты, используемые на том же предприятии и в смежных производствах или подлежащие складированию и захоронению.

В работе [6] в основу классификации отходов положен метод проектного исследования, используемый для выбора способа производства любого химического продукта. При этом учитываются основные характеристики отходов, способы и место переработки, продукты переработки и области их использования.

Отходы, получаемые в химической промышленности, можно классифицировать либо по агрегатному состоянию, либо по методам их утилизации. Наиболее общепринятой и понятной является классификация по агрегатному состоянию.

Твердые отходы — это отходы, получаемые в виде порошков, пыли, слитков или затвердевшей массы. Сюда относятся: огарки, зола, частицы пыли и сажи, отходы пластмасс и резины, минеральные металлосодержащие остатки после обогащения руд, органические разлагающиеся остатки.

Жидкие отходы — это отходы, почти полностью состоящие из жидкой фазы и содержащие растворенные в воде или других растворителях соли, щелочи, кислоты, а также примеси взвешенных частиц. Причем количество взвешенных частиц не превышает уровня, при котором происходит их осаждение. Жидкие отходы — подвижные и должны легко перекачиваться насосами, используемыми для транспортирования жидкостей в химической промышленности. Концентрация растворимых веществ не должна превышать предел растворимости, при котором происходит их кристаллизация из раствора при обычных условиях. Сюда относятся прежде всего производственные сточные воды, которые могут сбрасываться в канализацию без предварительной обработки на заводе; сточные воды, загрязненные токсичными и ядовитыми соединениями и требующие специальной обработки (воды, содержащие кислоты, щелочи, хлориды, фториды, бромиды, растворенные металлы, токсичные органические соединения и т. д.); отработанные органические растворители и органические токсичные жидкости (производство пестицидов).

Газообразные отходы — это газовые выбросы промышленных печей, сушильной аппаратуры, отдувочных аппаратов, газовые выделения химических процессов и т. д. Сюда относятся различные дымы, газы, обладающие запахом, содержащие дисперсные твердые или жидкие частицы в виде тумана, а также содержащие NO_x , SO_2 , HCl , HF и др., пары органических ве-

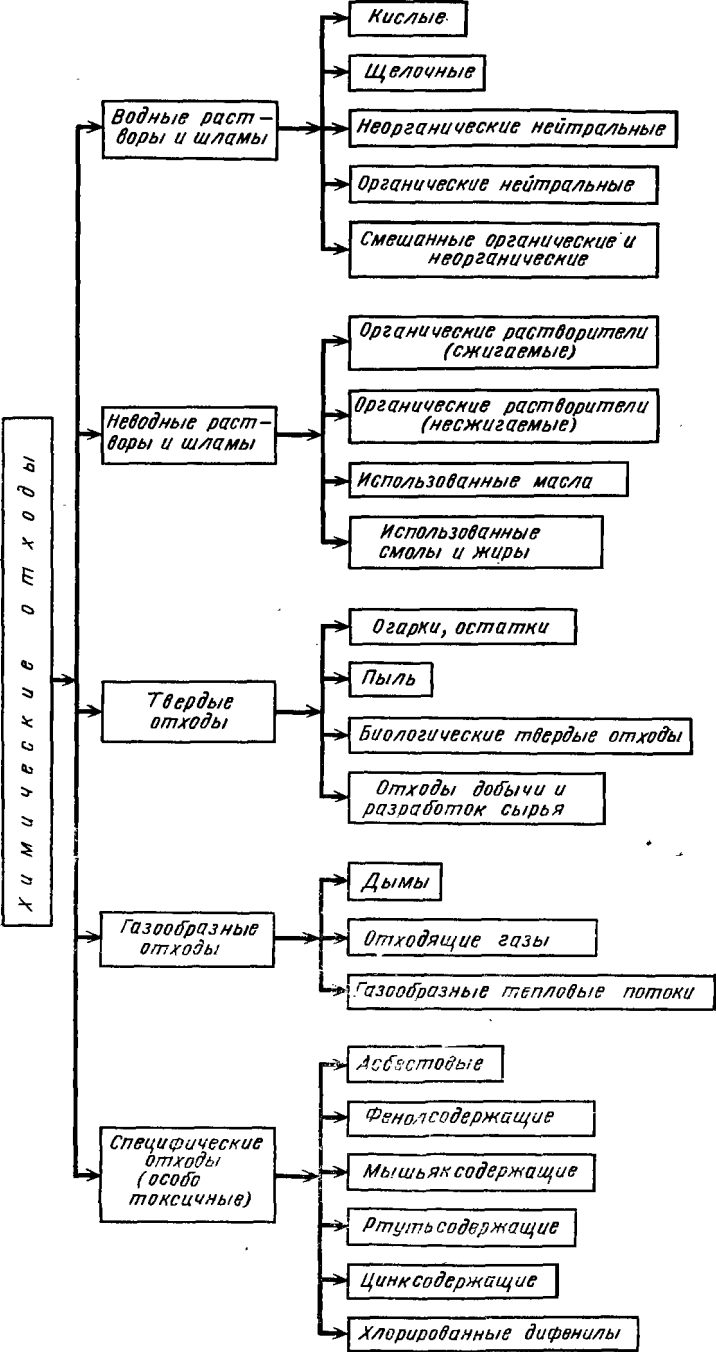


Рис. 1.2. Схема классификации химических отходов.

ществ, паровоздушные смеси, загрязненные токсичными примесями.

В отдельную категорию следует также выделить отходы, получаемые в виде шламов, которые нельзя причислить ни к жидким, ни к твердым отходам. Обычно они представляют собой аморфные или мелкокристаллические массы, содержащие от 20 до 80 масс. % воды и плохо поддающиеся транспортированию без предварительной обработки (сушки, вымораживания и т. д.). Сюда относятся остатки процессов фильтрации и седиментации, шламы, получаемые при нейтрализации или специальной обработке жидких отходов, шламы или илы, получаемые в процессе очистки фекальных сточных вод. К этой категории следует отнести смолы, кислые и вязкие гудроны, остаточные нефтепродукты, получаемые в органическом синтезе.

Рассматривая систему классификации химических отходов, нельзя не отметить такую важную их характеристику, как токсичность. По этому признаку химические отходы можно подразделить на безвредные, токсичные и особо токсичные. Понятие «токсичность» включает степень воздействия химических отходов на живую природу. Прежде всего это относится к человеку, а затем к животным и растительности. Практически все химические отходы являются токсичными, а их воздействие зависит от дозы вещества, с которой соприкасается человек или природная сфера. Кроме того, многие химические вещества обладают способностью аккумулироваться как в организме, так и в окружающей среде и тем самым усиливать свое токсичное действие со временем. Складирование и захоронение химических токсичных отходов приводит к попаданию токсичных компонентов при испарении и вымывании в окружающую среду, где и происходит их циркуляция. Очевидно, классифицируя химические отходы, необходимо указывать степень их токсичности, для определения которой необходимо знать химический состав, уже имеющуюся концентрацию этих веществ в окружающей среде, способность к аккумулированию и биологической деградации. Токсичные и особо токсичные отходы следует отнести к особой категории «специфических» отходов, нуждающихся в особых методах обезвреживания перед их сбросом или захоронением.

На рис. 1.2 приведена схема классификации химических отходов, учитывающая их агрегатное состояние, химическую природу и специфику.

ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ

Производство готового химического продукта обычно состоит из многочисленных последовательных операций, начиная с обработки сырья и кончая кондиционированием получаемого продукта. При этом используются физические, механические, химические и физико-химические процессы. На каждой стадии получения того или иного продукта, как правило, образуются отхо-

Таблица 1.2. Основные промышленные загрязнители атмосферы и водоемов [8]

Отрасли промышленности	Водоемы				
	растворы органических веществ	твердые суспензии	сульфаты, фосфаты, нитраты	тяжелые металлы	щелочи, кислоты
Металлургия (цветная и черная)		*	*	*	*
Химическая	*	*	*	*	*
Нефтехимическая	*				*
Энергетика (сжигание угля, нефтепродуктов)		*			
Ядерная энергетика					
Целлюлозно-бумажная	*	*	*		*
Пищевая	*	*	*		
Автомобильная (производство и эксплуатация)					

Продолжение

Отрасли промышленности	Водоемы			Атмосфера				
	тепло	радиоактивность	пестициды	оксиды азота	оксиды серы	оксид углерода	углеводороды	частицы (пыль)
Металлургия (цветная и черная)				*	*			*
Химическая			*	*	*		*	*
Нефтехимическая				*	*	*	*	*
Энергетика (сжигание угля, нефтепродуктов)	*			*	*	*	*	*
Ядерная энергетика	*	*						
Целлюлозно-бумажная					*	*		*
Пищевая								*
Автомобильная (производство и эксплуатация)				*		*	*	*

ды или остатки в виде пыли, газов, жидкостей, шламов, а зачастую — в виде частиц сырья. При размоле руды, например, образующаяся пыль может быть извлечена с помощью фильтров и возвращена в процесс; то же относится к стадии сушки и кондиционирования твердых продуктов. Всевозможные отходы, являющиеся основными загрязнителями атмосферы и водоемов, образуются в различных отраслях народного хозяйства. В табл. 1.2 приводятся загрязнители, выбрасываемые в окружающую среду (водоемы и атмосферу) в результате производственной деятельности. Для более полного понимания проблемы, создаваемой для окружающей среды промышленными выбросами, необходимо знать их количественную характеристику. Ниже приведены объемы загрязнителей, выбрасываемых на-

Газообразные	
SO ₂	27 772
NO _x	11 850
CO	112 284
углеводороды	22 391
Жидкие	
серосодержащие соединения	1015
соединения связанного азота	4228
фосфорсодержащие соединения	26
кислоты и щелочи	3174
Суспензии	5196
Твердые частицы	71 526

Приведенные данные показывают, что ежегодно в результате производственной деятельности только в США в окружающую среду выбрасываются миллионы тонн соединений серы, азота, углерода, различные кислые и щелочные растворы и суспензии.

Химическая промышленность относится к одной из тех отраслей народного хозяйства, в которых образуются большие объемы разнообразных отходов.

В настоящее время из 4 млн. идентифицированных химических веществ около 30 тыс. производят в промышленном масштабе. При этом в каждом отдельном технологическом процессе создается определенный тип отходов, которые в большинстве случаев не могут быть использованы по месту их производства. Технология неорганических веществ играет особую роль в химической промышленности, так как в ней производится наиболее многотоннажная продукция, используемая во многих отраслях народного хозяйства. Масштабы производства основной химической промышленности по многим продуктам превышают миллионы тонн.

Ниже приведены данные мирового производства некоторых продуктов основной химической промышленности в 1974 г., а в табл. I.3 — те же данные для некоторых высокоразвитых стран. Мировое производство продукции основной неорганической химии в 1974 г. (в млн. т) [8]

Удобрения (в пересчете на питательные элементы	
N, P ₂ O ₅ , K ₂ O	87,8
в том числе азотные	40,5
фосфорные	25,1
калийные	22,2
Серная кислота (100%-ная H ₂ SO ₄)	115,8
Фосфорная кислота (100%-ная P ₂ O ₅)	27,0
Азотная кислота (100% HNO ₃), производственная	
мощность	60,2
Кальцинированная сода (Na ₂ CO ₃)	20,0
Каустическая сода (NaOH)	27,0
Хлор	23,0

Таблица 1.3. Объем производства основных продуктов основной химии в некоторых индустриально развитых странах (1979 г.) [9] (в тыс. т)

Страна	Серная кислота (моногидрат)	Фосфорная кислота (P ₂ O ₅)	Удобрения			Кальцинированная сода	Каустическая сода
			азотные (N)	фосфорные (P ₂ O ₅)	калийные (K ₂ O)		
ЧССР	1253	56	591	357	199	119	312
Франция	4957	—	1993	1304	1921	1550	1410
ФРГ	5065	331	974	411	2616	1401	3415
Италия	2955	278	1150	293	128	690	986
Нидерланды	1644	—	1518	414	0,5	—	—
ВНР	612	4222	550	165	—	—	174
СРР	1750	—	1317	336	—	893	986
СССР	22 364	489	7736	2630	6161	4782	2680
США	38 059	9241	11 229	8575	2990	7503	11 283

Объем производства этих же продуктов в таких странах, как СССР, США, ФРГ, Чехословакия, также превышает миллионы тонн. Например, производство кальцинированной соды в США составляет 7503 тыс. т в год, а производство серной кислоты — 38 059 тыс. т (см. табл. 1.3).

Наряду с готовой продукцией основная химия также производит значительные количества газообразных, жидких, твердых и шламовых отходов. Так, при производстве кислот в атмосферу выбрасываются оксиды серы, азота, фтористые соединения; при производстве серной кислоты из колчедана образуется огарок. В аммиачных производствах образуются стоки и газы, содержащие NH₃, растворенные аммиачные соли и т. д. При подготовке сырья и сушке готовой продукции (например, минеральные удобрения) образуется большое количество пылей. При производстве калийных удобрений более 75% сырья уходит в отходы в виде глинистых шламов и галитовых отходов.

Таблица 1.4. Количество газообразных выбросов некоторых производств в США [8] (в кг на 1000 кг продукта)

Производимый продукт	Выбрасываемый загрязнитель	Количество, кг на 1000 кг
Хлор	Хлор;	10—80
Кальцинированная сода	пары ртути	2,5
	Содовая пыль;	3,0
	аммиак (процесс Сольве)	3,5
Серная кислота	SO ₂ ;	10,8—42,5
	туман H ₂ SO ₄	0,2—4,5
Азотная кислота	NO _x	21,5
Экстракционная фосфорная кислота	Соединения фтора; пыль	Сильно колеблется
Диоксид титана: сульфатный способ	Туман H ₂ SO ₄ ;	31,0
		SO ₂
хлоридный процесс	Пыль;	59,5
		HCl

В табл. 1.4 приведены данные об источниках образования различных отходов в технологических процессах основной химической промышленности. Сегодня практически не существует безотходного процесса получения товарной продукции. В табл. 1.5 указано количество газообразных выбросов в некоторых производствах основной химической промышленности в расчете на 1 т готового продукта.

Таким образом, можно сделать вывод, что основная химическая промышленность, производя многотоннажную продукцию попутно выбрасывает в окружающую среду огромные количества разнообразных жидких, газообразных и твердых отходов, утилизация которых необходима как с точки зрения комплексного использования природных ресурсов, так и с точки зрения защиты человека и природы от их негативного воздействия.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Попадая в окружающую среду, химические вещества не могут не оказывать воздействия на человека и природу. Негативное воздействие загрязнителей на биосферу в целом следует рассматривать прежде всего с точки зрения охраны здоровья и благосостояния человека, а затем уже — защиты экологической целостности природы. Под термином «воздействие на окружающую среду» необходимо понимать все те негативные последствия, которые вызывают промышленные выбросы при контакте с человеком, животными и физической средой (воздухом, водой, почвой, неодушевленными предметами), включая естественно-исторические, эстетические и психологические изменения в природе.

В результате миграции химических веществ, содержащихся в отходах, по воздуху, в воде и путем вымывания их в нижние слои литосферы, происходит непосредственное соприкосновение их с человеком и живой природой. Распространенным примером является гибель около 4000 человек, страдавших заболеваниями легких и сердца, в результате воздействия смога, образовавшегося в Лондоне в 1952 г. Это событие заставило ученых весьма серьезно заняться исследованием влияния загрязнений на человека и природу. Так, воздействие загрязнителей воздуха на животный мир является причиной сокращения или исчезновения некоторых видов животных [10]. В качестве примеров такого воздействия можно привести флюороз у белохвостых оленей под влиянием фторидов и гибель птиц из отряда воробьиных при действии сероводорода в Канаде, поражение зрения у большерогих баранов и мелких млекопитающих при действии окислителей (США), накопление кадмия у птиц (Англия).

Для правильного и полного понимания природы воздействия отходов на фауну и флору необходимо знать механизм превращения соединений, первоначально содержащихся в отходах, механизм миграции вредных и токсичных соединений из мест складирования отходов в окружающую среду и пути попадания этих загрязнителей непосредственно в организм человека и животных.

Таблица 1.5. Отходы производства основной химической промышленности

Продукт	Отходы			
	газообразные	жидкие	твердые	шламы
Серная кислота: контактный способ	Отходящие газы, содержащие SO_2 и туман H_2SO_4	Кислые сточные воды	Огарок	Шламы станции нейтрализации
нитрозный способ	Отходящие газы, содержащие NO_x	То же		То же
Экстракционная фосфорная кислота	Фторсодержащие газы (HF и SiF_4)	»	Пыль при транспортировании апатита	Фосфогипс
Фосфорные удобрения	Газы, содержащие HF , SiF_4 , и пыль	»	Пыль при сушке, транспортировании и затаривании	Шламы станции нейтрализации
Элементарный фосфор	То же	Сточные воды, содержащие фосфор	Шлаки, фосфоритная мелочь	Шламы обработки сточных вод
Сложно-смешанные удобрения	Газы, содержащие NH_3 , HF , SiF_4 , HCl , пыль	Сточные воды	—	То же
Азотная кислота	Газы, содержащие NO_x	Кислые сточные воды	—	Шламы нейтрализации
Азотные удобрения	Газы, содержащие аммиак, туман HNO_3	Сточные воды	Пыль аммиачной селитры, карбамида	—
Аммиак	Отдувочные газы, содержащие CO , NH_3	То же	Отработанный катализатор	—
Калийные удобрения (KCl из сильвинита)	Вентиляционные газы, содержащие HCl , пыль	»	Флотационные хвосты	Глинистые шламы
Кальцинированная сода	Вентиляционные газы	Растворы, содержащие NaCl , CaCl_2 и др.	—	Шламы очистки рассола

Хромовые пигменты	—	Растворы, содержащие NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Твердый продукт, состоящий из PbCrO_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$	—
Титановые пигменты: сульфатный процесс	Вентиляционные выбросы	Стоки, содержащие H_2SO_4 и сульфаты железа	Остаток руды, содержащий примеси оксидов кремния, хрома и ванадия	Шламы нейтрализации
хлоридный метод	Вентиляционные газы, содержащие Cl_2 , HCl	Кислые стоки, содержащие соли тяжелых металлов	Твердый остаток, состоящий из неразложившейся руды, углерода, нелетучих хлоридов и металлических примесей (Ti , V , Al , Cu , Cr , Zr)	Шламы после обработки жидких отходов
Травление металлических поверхностей	Пары, содержащие H_2SO_4 и HCl	Кислые стоки, содержащие ~10 масс. % H_2SO_4 и ~15% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или HCl и FeCl_2	—	—
Каустическая сода: ртутный способ	Вентиляционные газы, содержащие Cl_2 , CO_2 , CO , H_2	Стоки, содержащие хлорированные углеводороды; суспензии, содержащие NaCl и HgCl_4	Графит, сульфиды ртути	Шлам очистки раствора, содержащий CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , NaCl и HgCl_4
диафрагменный процесс	—	Сточные воды, содержащие свинец (из ячеек диафрагм)	Асбестовые отходы (из диафрагм)	То же, содержащий CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, BaSO_4

Многие газообразные химические соединения, попадая в атмосферу, превращаются под воздействием водяных паров и кислорода в другие, более токсичные, вещества и находятся в атмосфере в определенном равновесии с ее компонентами. Воздействие любого загрязнителя непосредственно зависит от его химических и физических свойств [11].

Таким образом, NO_x в атмосфере присутствует не только в виде NO и NO_2 , но и превращается в азотную кислоту, нитраты и органические нитросоединения, которые абсорбируются капельками воды, образуя аэрозольные агломераты. Наличие в атмосфере других газообразных соединений, например SO_2 , растворимого в тумане NaCl , приводит к еще более сложному механизму взаимодействия компонентов окружающей среды. Как известно, в воздушной среде присутствуют также и углеводороды, которые, вступая во взаимодействие с HNO_3 , HCl , O_2 , H_2CO_3 , CO_2 , образуют ряд вредных и токсичных соединений, т. е. наблюдается явление синергизма — усиления токсичного действия того или иного первоначального загрязнителя. Поэтому, рассматривая воздействие промышленных выбросов на организм человека и живую природу, необходимо учитывать весь сложный механизм превращения отдельных компонентов отходов в окружающей среде в токсичные и вредные химические соединения.

Как было сказано ранее, химические отходы подразделяются на особо токсичные, токсичные и безвредные. Для определения степени токсичности того или иного химического отхода необходимо установить общие критерии оценки:

- токсичность по отношению к человеку, т. е. эффект непосредственного воздействия на здоровье людей (хронические заболевания, канцерогенность, мутагенность, поражение различных органов и т. д.);
- токсичность по отношению к животным (домашним и диким);
- биоаккумулятивные свойства;
- устойчивость в окружающей среде и последующее действие;
- свойства продуктов разложения (токсичность, устойчивость; биоаккумулятивность);
- синергетический эффект.

Установив эти критерии, необходимо выяснить объем производства токсичных веществ и пути их попадания вместе с отходами в окружающую среду. К особо токсичным необходимо отнести отходы, содержащие ртуть, свинец, кадмий, олово, мышьяк, таллий, бериллий, хром, сурьму, цианиды, фосфорорганические вещества, асбест, хлорированные растворители, фторхлоруглеводороды, полихлориды дифенилов, полициклические и ароматические углеводороды, пестициды, а также радиоактивные отходы. К токсичным веществам относятся также соединения серы (SO_x), азота (NO_x) и оксид углерода, выбрасываемые в

окружающую среду в количествах, намного превышающих предельно допустимые нормы.

Отходы, относящиеся к категории нетоксичных (фосфогипс, галитовые отходы, отходы производства кальцинированной соды), требуют огромных земельных участков для их складирования. Отрицательное воздействие на природу, вызываемое этими отходами, состоит в выщелачивании из них NaCl, фтористых соединений и проникновении последних в поверхностные и грунтовые воды.

Воздействие химических соединений, содержащихся в отходах, на человека и живую природу происходит как прямыми, так и косвенными путями. К прямым путям относится попадание вредных соединений в организм человека с воздухом и питьевой водой; к косвенным путям относится, например, биологический. Вначале загрязнители попадают в растения, поедаемые животными, и затем с пищей — в организм человека. При этом с первоначальными соединениями происходят химико-биологические превращения, приводящие к образованию новых, более или менее вредных для организма веществ. Особую опасность представляют соединения, способные к аккумуляции в трофических (пищевых) цепях, начиная с планктона и кончая организмом человека (например, ртуть, ДДТ).

Ниже рассмотрим действие, оказываемое основными вредными загрязнителями на человека и животных.

Диоксид серы и сульфаты. Возможны два пути попадания диоксида серы в организм человека, это (если можно так назвать) химический путь превращения его вначале в триоксид, а затем в сериую кислоту или сульфаты с последующим вдыханием этих соединений. Второй возможный путь — это адсорбция SO₂ на частицах, содержащихся в атмосфере, и затем непосредственное вдыхание их с воздухом; десорбция SO₂ происходит уже в легких.

Действие сернистого ангидрида на человека и живую природу сказывается при концентрации его паров в воздухе 0,03—0,05 мг/л. Он вызывает раздражение слизистых оболочек и верхних дыхательных путей. При высоких концентрациях возможно острое отравление, сопровождающееся отеком легких и расширением сердца. ПДК сернистого ангидрида составляет 0,01 мг/л.

Оксид углерода оказывает непосредственное влияние на процесс переноса кислорода, образуя с гемоглобином карбоксилгемоглобин. Реакция обратима и при уменьшении дозы оксида углерода происходит обратный процесс превращения карбоксилгемоглобина в гемоглобин. Действие оксида углерода на животных заключается в видимых изменениях мозга и центральной нервной системы.

Фотохимические окислители. К этому типу загрязнителей прежде всего относится озон, далее нитраты пероксиацета, акролеин, формальдегид. Действие повышенных концентраций озона на организм проявляется в раздражении полостей носа и глотки, он также изменяет функцию легких, ухудшает физическое состояние человека. Действие озона на животных уменьшает сопротивляемость к инфекции и увеличивает смертность. Характер воздействия других фотохимических окислителей изучен мало, однако имеются сведения, что воздействие нитратов пероксиацета на мышью, подобно действию оксидов азота, приводит к смертельному исходу, причем действие их выражено в большей степени, чем оксидов серы, и в меньшей, чем озона.

Оксиды азота в первую очередь поражают легкие и увеличивают восприимчивость к респираторным инфекциям. Образующиеся в атмосфере нитрозамины являются канцерогенными соединениями. Общее их воздействие

может приводить к хроническим нефритам и кардио-сосудистым заболеваниям.

Твердые частицы и пыль относятся к основным респираторным раздражителям. Частицы оксидов металлов являются катализаторами реакций, происходящих между компонентами атмосферы, усиливая или уменьшая их воздействие. Например, частицы, содержащие ванадий, воздействуют на ферментативную систему, уменьшают уровень холестерина в организме и способствуют нарушениям в метаболизме аскорбиновой кислоты. Пыль, состоящая из органических полициклических соединений, никеля, асбеста, кадмия, хрома и т. д., признана канцерогенным агентом.

Однако очень трудно точно установить или предвидеть возможный эффект, который вызывают атмосферные загрязнители в живом организме. Это зависит от многих факторов, например, от восприимчивости организма к тому или иному загрязнителю; индивидуальных особенностей организма; состава атмосферы (наличие смеси загрязнителей); погодных условий и места нахождения (город, поле, лес и т. д.).

ТРАНСГРАНИЧНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Концентрация промышленности в высокоразвитых европейских странах и Северной Америке создала серьезную проблему переноса загрязнителей воздуха и водоемов из одной страны в другую. Так, например, газообразные выбросы Англии распространяются над территорией Скандинавских стран; то же происходит в Северной Америке, где выбросы предприятий США являются причиной загрязнения территории Канады. Загрязнение канала Лав Чэнэл в районе Ниагарского водопада (на границе США и Канады) выбросами фирмы Hooker Chemical and Plastic Corporation в течение многих лет привело к распространению таких заболеваний, как врожденная дефективность, умственная отсталость, заболевания крови и т. д. Примерно 200 семей были эвакуированы в результате несчастного случая вблизи Ниагарского водопада, когда сточные воды с содержащимися в них токсичными химическими веществами проникли в жилую зону, заполнив подвалы домов [12].

Таблица 1.6. Общий объем серосодержащих выбросов в Европейском регионе и Северной Америке [14]
(в тыс. т SO₂)

Страна	Год		
	1978	1985	1990
Бельгия	808	—	—
Болгария	1000	—	—
Канада	5000—5500	5000—6500	5000—6500
Чехословакия	3000—3200	3600—3700	3600—3800
Дания	455	399—433	361—324
Финляндия	574	510—570	470—680
Франция	3270	3270	—
Федеративная Республика Германии	3500—3800	3500—3800	3500—3800
Венгрия	1640	1800	1700—2000
Люксембург	30	—	—
Нидерланды	490	500	500
Норвегия	147	135	130—140
Румыния	2000	2000	2000
Испания	1451	2730	—
Швеция	620	390	330
Швейцария	124	76—127	76—139
Великобритания	5255	4815—4945	4920—5235
США	27 000	—	—

Специалистами было установлено, что около 100 токсичных веществ, включая 12 канцерогенных, входили в состав сточных вод, сбрасываемых этой компанией в близлежащие водоемы.

Характерным примером трансграничного переноса является загрязнение рек, протекающих по территории нескольких государств, а также озер и морей, принадлежащих нескольким государствам (Рейн, Дунай, Средиземное и Балтийское моря и т. д.). Уровень загрязнений, особенно соединениями фосфора и азота, в этих водоемах увеличивается из года в год, что приводит к их эвтрофикации — быстрому увеличению количества водорослей и обескислороживанию воды. На рис. 1.3 приведены данные о содержании нитратов в реках, протекающих по территории стран — членов Организации экономического сотрудничества и развития [13]. Данные приведены в относительных показателях за период с 1965 по 1975 годы (концентрация нитратов в 1965 году принята за 0).

Как видно из этой диаграммы, концентрация азотных соединений во многих реках мира за период с 1965 по 1970 год возросла в 50—100 раз, а с 1965 по 1975 год, в некоторых случаях, — в 200 и более раз (Маас (Рейн) — Бельгия, Сена — Франция, Ли, Ирвелл и Мерсей — Великобритания).

Особое беспокойство вызывает трансграничный перенос газообразных загрязнителей по воздуху, характерный для Европейского региона, который может быть рассмотрен на примере SO_2 . В табл. 1.6 показано изменение объемов выбросов диоксида серы от 1978 до 1985 и 1990 годов.

Выделения таких количеств сернистого ангидрида в атмосферу не могут не создавать повышенные его концентрации над территорией вышеназванных стран. Ниже приводятся данные о плотности SO_2 в атмосфере европейских стран (в $т/км^2$) [15]:

	1968 г.	1974 г.
Нидерланды	31	12
Бельгия, Люксембург, Великобритания	20—24	23—33
Федеративная Республика Германия	13	16
Дания, Австрия, Франция, Швейцария	3—6	3—14
Южная Швеция	2	3
Финляндия, Норвегия, Исландия, Северная Швеция, не более	1	3

Из приведенных выше данных следует, что наибольшая плотность SO_2 наблюдается в атмосфере Нидерландов, стран Бенилюкса и Великобритании. Следствием этого явилось выпадение «кислотных дождей» в Нидерландах; пиковая кислотность дождевой воды зарегистрирована в 1966 г. ($pH=3,78$). В последние годы pH дождевой воды в Нидерландах вновь снизилась до 4, что в 10—10 000 раз больше естественно возможной величины [15]. Согласно данным того же источника, плотность SO_2 в Нидерландах в 1975 г. составляла $40 т/км^2$, а к 1985 и 2000 годам, по прогнозам, увеличится соответственно до 60 и $70 т/км^2$ [15].

Центрами выпадения кислотных дождей в Западной Европе в 1956 г. были юг Великобритании, север Франции и Бельгии, Люксембург. Последствием выпадения кислотных дождей является их отрицательное воздействие на растения, закисление природных пресных вод, коррозия зданий и сооружений.

Таким образом, проблема загрязнения биосферы уже давно не является частной для одной, отдельно взятой, страны и носит международный характер. Решение этой проблемы, особенно для промышленно развитых и густонаселенных регионов (Европа, Северная Америка, Япония и т. д.), возможно только с помощью объединенных усилий, заключающихся в разработке комплекса мероприятий по снижению выбросов промышленных предприятий.

Многие региональные организации ООН выполняют международные проекты и исследования в области охраны окружающей среды. Например,

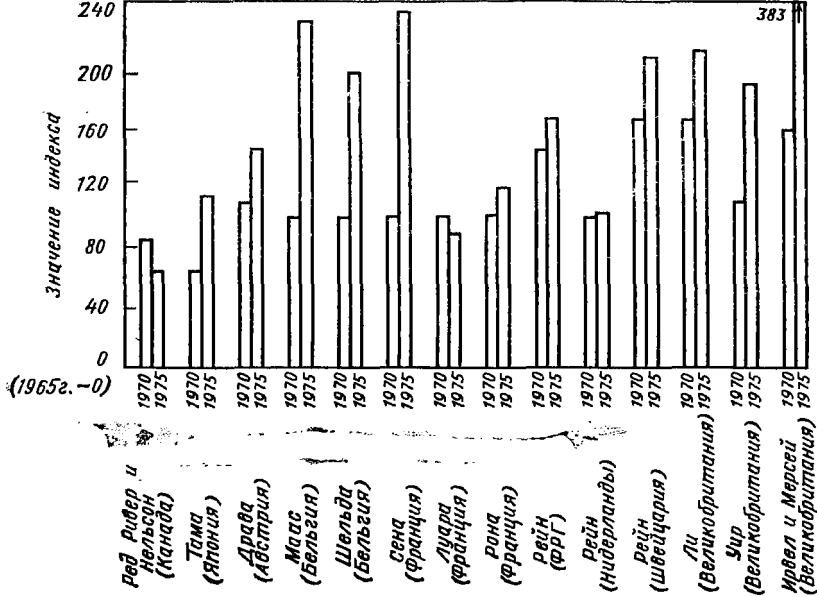


Рис. 1.3. Увеличение концентрации нитратов в устьях некоторых рек на национальных границах.

Программой Организации Объединенных Наций по окружающей среде (ЮНЕП) совместно со Всемирной метеорологической организацией и Европейской экономической комиссией ООН, начиная с 1977 г., ведется наблюдения и оценивается трансграничный перенос загрязнителей воздуха в Европейском регионе. Деятельность этих организаций по «Совместной программе наблюдения и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих воздух веществ в Европе» происходит по метеорологическому и химическому направлениям [16]. Координационный химический центр, созданный при Норвежском институте воздушных исследований, осуществляет сбор и обработку данных по качеству воздушной среды с 60 станций, расположенных более чем в 16 странах мира. Эти данные являются основой для определения направления потоков и объема загрязнителей, проходящих через национальные границы, и составления метеорологических дисперсионных моделей. По этой программе действуют два метеорологических центра: Восточный — в Москве и Западный — при Норвежском институте воздушных исследований в г. Осло. В настоящее время ведется также наблюдения за распространением соединений серы. Так, например, было установлено, что на территорию СССР с западных границ в течение 6 месяцев поступает $(1-5,2) \cdot 10^5$ т выбросов серы (в пересчете на S), а из Норвегии в Швецию в течение года переносится около $5 \cdot 10^3$ т серы. Сейчас уже начата работа по наблюдению за трансграничным переносом других загрязнителей, таких, как тяжелые металлы (по воде), соединения азота, хлорированные углеводороды, окислители и т. д.

ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВА В ОБЛАСТИ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

В настоящее время вопрос охраны окружающей среды приобрел значение первостепенной государственной важности. В СССР уже создана так называемая «Система правовой охра-

Таблица 1.7. Государственная документация, отражающая нео хозимность защиты окружающей среды при социально-экономическом планировании [20]

Страна	Документ	Год принятия	Краткое содержание
Австрия	Промышленный кодекс (разделы 74, 79)	1973	Требует получения специального разрешения от федеральных министерств на строительство установки, причиняющей вред окружающей среде посредством распространения шума, вибрации, выбросов вредных газов и пыли
Бельгия	Закон о градостроительстве и районной планировке	1962	Предусматривает зонированное землепользование на национальном уровне
	Дополнительное постановление об охране труда	1978	Требует представления информации о загрязнении, связанном со строительством объекта
Болгария	Методика экономической и внеэкономической оценки воздействия человека на природу (разработано СЭВ)	—	Проблемы охраны окружающей среды включаются в оперативное планирование
Канада	Федеральная оценка экологического воздействия, основанная на твердой договоренности министров, входящих в федеральное правительство	1973	Оценка влияния на окружающую среду планируемых объектов и при необходимости внесение в них изменений. На основании данных комиссии, производящей оценку, министр по окружающей среде и министр-инициатор проекта принимают решение
Чехословакия	Методика экономической и внеэкономической оценки воздействия деятельности человека на окружающую среду	—	Применяется для планирования с учетом практического опыта в различных районах страны. Оставский район является одним из примеров
Дания	Закон о защите окружающей среды	1973	Требует представления на рассмотрение и утверждение те проекты, которые могут повлечь загрязнение среды
Финляндия	Закон о планировании и строительстве	1958	Предусматривает оценку воздействия на окружающую среду в целом
Франция	Закон об охране природы (статья 2)	1976	Требует изучения воздействия на окружающую среду проектируемых объектов, проекты которых должны утверждаться правительством
Германская Демократическая Республика	Предписания по региональному распределению капиталовложений	—	Для всех проектов центрального подчинения, превышающих сумму 100 тыс. марок, требуются предложения о развитии района с учетом всех юридических обязательств по охране окружающей среды

Таблица 1.7. Государственная документация, отражающая нео хозимность защиты окружающей среды при социально-экономическом планировании [20]

Страна	Документ	Год принятия	Краткое содержание
Австрия	Промышленный кодекс (разделы 74, 79)	1973	Требует получения специального разрешения от федеральных министерств на строительство установки, причиняющей вред окружающей среде посредством распространения шума, вибрации, выбросов вредных газов и пыли
Бельгия	Закон о градостроительстве и районной планировке	1962	Предусматривает зонированное землепользование на национальном уровне
	Дополнительное постановление об охране труда	1978	Требует представления информации о загрязнении, связанном со строительством объекта
Болгария	Методика экономической и внеэкономической оценки воздействия человека на природу (разработано СЭВ)	—	Проблемы охраны окружающей среды включаются в оперативное планирование
Канада	Федеральная оценка экологического воздействия, основанная на твердой договоренности министров, входящих в федеральное правительство	1973	Оценка влияния на окружающую среду планируемых объектов и при необходимости внесение в них изменений. На основании данных комиссии, производящей оценку, министр по окружающей среде и министр-инициатор проекта принимают решение
Чехословакия	Методика экономической и внеэкономической оценки воздействия деятельности человека на окружающую среду	—	Применяется для планирования с учетом практического опыта в различных районах страны. Оставский район является одним из примеров
Дания	Закон о защите окружающей среды	1973	Требует представления на рассмотрение и утверждение те проекты, которые могут повлечь загрязнение среды
Финляндия	Закон о планировании и строительстве	1958	Предусматривает оценку воздействия на окружающую среду в целом
Франция	Закон об охране природы (статья 2)	1976	Требует изучения воздействия на окружающую среду проектируемых объектов, проекты которых должны утверждаться правительством
Германская Демократическая Республика	Предписания по региональному распределению капиталовложений	—	Для всех проектов центрального подчинения, превышающих сумму 100 тыс. марок, требуются предложения о развитии района с учетом всех юридических обязательств по охране окружающей среды

Страна	Документ	Год принятия	Краткое содержание
Федеративная Республика Германии	Принципы оценки экологической приемлемости государственных мероприятий, проводимых федерацией	1975	Требует оценки предлагаемых решений с точки зрения экологической политики и обязывает консультироваться в случае необходимости с экспертными агентствами
Греция	Закон 360/1976, касающийся охраны окружающей среды	1976	Рассматривает планирование с учетом охраны окружающей среды
Нидерланды	Закон об охране окружающей среды	1980	Содержит унифицированные положения о консультациях с ведомствами и привлечении общественности к выполнению процедур лицензирования, связанных с рядом законов по окружающей среде
Норвегия	Закон об административном контроле	1977	Требует коллективной оценки всех крупных промышленных объектов с точки зрения социально-экономического балансирования, состояния рынка и охраны окружающей среды
Польская Народная Республика	Указ Центральной плановой комиссии	1971	Требует, чтобы в предложениях о размещении предприятий указывалось их воздействие на сельскохозяйственные угодья, лесные массивы и водные ресурсы
Испания	Закон по окружающей среде и охране водной среды	В стадии утверждения	Вводит в практику процедуры всеобъемлющей оценки воздействия на окружающую среду
Швеция	Закон о строительстве (раздел 136)	—	Требует, чтобы вновь строящиеся и реконструируемые предприятия были оценены с точки зрения их экологического воздействия
Швейцария	Правила, принятые во исполнение Федерального закона об охране природы и ландшафта	1966	Обязывает власти, выдающие разрешения и субсидии на строительство новых предприятий, запрашивать экспертную консультацию Федерального комитета об охране природы и ландшафта

3) проведение консультаций между проектируемой и общественными организациями, занимающимися вопросами охраны окружающей среды;

4) независимый анализ влияния на окружающую среду, проводимый группой экспертов;

5) формулировку решения по оценке, которая включает также и мероприятия по уменьшению вредного воздействия на окружающую среду;

6) контроль за осуществлением решения, принятого в результате такой оценки;

7) взаимосвязь последствий для окружающей среды.

Так, в СССР в процессе принятия решения о строительстве нового химического предприятия принимается во внимание около 200 показателей, характеризующих настоящее состояние окружающей среды и возможные последствия, вызываемые этим предприятием. Примерно 10—20% капитальных расходов от общей суммы, отпущенной на строительство, планируется на мероприятия по охране окружающей среды. В настоящее время общая оценка работы предприятий включает не только объем и качество выпускаемой продукции, но также данные о наличии производимых ими отходов и степень их влияния на окружающую среду. ЦСУ СССР разработало и утвердило специальные статистические формы, используемые предприятиями для отчетности об охране воздушного бассейна [17]. Специальные формы донесения о невыполнении постановлений правительства и приказов министерства по сокращению промышленных выбросов в атмосферу по материалам обследования, утвержденные и введенные в действие Управлением по разработке и производству газоочистного и пылеулавливающего оборудования, стали обязательными для всех министерств и ведомств.

Для осуществления контроля качества работы промышленных предприятий и состояния окружающей среды разработаны специальные нормативы. Нормативы уровня загрязнения окружающей среды подразделяются на качественные и количественные. Первые представляют собой предельно допустимый уровень или предельно допустимую концентрацию (ПДУ — ПДК). Под ПДК понимают такую концентрацию химического соединения, которая при ежедневном воздействии на организм в течение длительного времени не вызывает каких-либо патологических изменений или заболеваний, обнаруживаемых современными методами, а также не нарушает биологического оптимума для человека.

Количественные нормативы устанавливают величину предельно допустимых выбросов (ПДВ), которые учитывают состояние окружающей среды того или иного района, т. е. ее геофизические факторы, наличие промышленных предприятий, чистоту воздуха и водоемов (степень их загрязнения). ПДВ также относят к единице выпускаемой продукции и называют удельными предельно-допустимыми выбросами (УПДВ).

Имеются также нормативы, учитывающие комбинированное действие двух или нескольких загрязнителей.

В СССР установлены и утверждены Министерством здравоохранения предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе и в воде, причем их значения являются самыми низкими в мире. В СССР ПДК установлены более чем для 150 веществ и 20 их сочетаний в воздушной среде, а также для более чем 500 веществ в воде и водоемах, используемых для бытовых нужд. Имеются ПДК для 32 веществ, содержащихся в морской воде. Стандартизации подвергнута также и почва.

ПДК обычно подразделяются по времени их воздействия (разовые и среднесуточные). ПДК в атмосферном воздухе населенных пунктов СССР и в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования установлены для тех химических соединений, которые выбрасывают заводы, выпускающие неорганическую продукцию [17].

В табл. 1.8—1.10 для сравнения приведены ПДК, установленные для вредных соединений в других странах мира. В 1970 г. в США было установлено 247 национальных стандартов качества воздуха в 50 штатах. Стандарты учитывают географическое расположение штата, наличие и объем источников загрязнения, структуру управления и степень урбанизации.

Поддержание предельно допустимых концентраций вредных неорганических веществ в атмосфере и водоемах возможно только при соблюдении норм по объему выбросов этих соединений в окружающую среду и правильном размещении промышленных предприятий. В табл. 1.11 приведены реальные объемы выбросов некоторых производств неорганической химии в США, а также существующие удельные предельно допустимые выбросы этих веществ на 1 т выпускаемой продукции в 1974 г.

Таблица 1.8. Национальные стандарты качества воздуха, принятые в США [22]

Загрязнитель	Среднее время воздействия, ч	ПДК, мг/м ³	
		первичные стандарты	вторичные стандарты
Частицы	Ежегодное (геометрическое)	0,075	0,060
	24	0,260	0,150
SO ₂	Ежегодное (арифметическое)	0,080	—
	24	0,365	—
CO	3	—	1,300
	8	10	—
	1	40	40
NO _x	Ежегодное (арифметическое)	0,100	—
Фотохимические окислители	1 ч	0,160	0,160
Углеводороды (не метаны)	3	0,160	0,160

Таблица 1.9. ПДК в атмосфере некоторых вредных неорганических соединений [23]
(данные ГДР)

Загрязнитель	ПДК, мг/м ³	
	действие 10—30 мин	24 ч
Газообразные соединения фтора (HF+SiF ₄)	0,02	0,005
Сернистый ангидрид	0,5	0,15
Оксиды азота (NO ₂)	0,1	0,04
Аммиак	0,3	0,1
Фосфорный ангидрид	0,15	0,05
Серная кислота (туман)	0,05	0,02
Хлор	0,10	0,03
Хлористый водород	0,05	0,015
Свинец и его соединения	Нет данных	0,0007

Приведенные данные показывают, что реальные выбросы вредных соединений в США намного превышают установленные государственные нормы предельно допустимых выбросов. Следовательно, соблюдение ПДК в промышленных районах намного труднее, чем в районах, менее индустриальных и урбанизированных. Очевидно, при разработке нормативов необходимо учитывать тип территории, где будут действовать эти стандарты.

Согласно [24], предлагаются следующие классы территорий, для которых возможна разработка различных нормативов: А — районы с высокоразвитой промышленностью и большой плотностью населения (промышленные зоны, включающие и исключаящие жилье, крупные магистрали и жилые районы, прилега-

Таблица 1.10. ПДК некоторых неорганических вредных соединений в воздухе [23]
(данные ПНР)

Загрязнитель	ПДК, мг/м ³		Загрязнитель	ПДК, мг/м ³	
	действие 20 мин	средне- суточное		действие 20 мин	средне- суточное
Сернистый ангидрид	0,9	0,35	Диоксид титана	0,05	0,02
Серный ангидрид	0,3	0,1	Фосфорная кислота	0,1	0,05
Серная кислота (туман)	0,3	0,1	Хлор	0,1	0,03
Оксиды азота	0,6	0,2	Хлористый водород	0,2	0,1
Азотная кислота	0,1	0,05	Ртуть и ее соединения	0,001	0,0003
Аммиак	0,4	0,2	Пыль нетоксичная	0,6	0,2
Пентоксид фосфора	0,15	0,05	Натрия карбонат (пыль)	0,3	0,1
Фтор и его соединения	0,03	0,01	Карбамид (пыль)	0,5	0,2

Таблица 1.11. Реальные объемы выбросов и существующие федеральные лимиты для некоторых производств США [23]

Производимый продукт	Загрязнитель	Реальные выбросы, кг/т	Существующие ПДВ, кг/т
Хлор	Хлор	10—80	0,01
Кальцинированная сода	Пыль	3	0,95
Серная кислота	SO ₂	10,8—42,5	2,00
	H ₂ SO ₄ (туман)	0,2—4,5	—
Азотная кислота	NO _x	21,5	1,5
Экстракционная фосфорная кислота	Соединения фтора	Сильно изменяются	0,03
	Пыль	11,15	0,95
Диоксид титана	SO ₂	21,0	Нет ограничений
	сульфатный процесс	H ₂ SO ₄ (унос)	31,0
хлоридный процесс	Пыль	69,0	2,35
	»	59,5	2,35
	HCl	27,5	Нет ограничений

ющие к ним, пригороды, перспективные для новой застройки и уже застроенные, особо охраняемые зоны и городские рекреации); Б — зоны с высокой плотностью населения и низким загрязнением (территории, перспективные для промышленного использования, старые застройки, пригороды, сельская местность, курортные зоны); В — районы с высоким уровнем промышленного загрязнения и низкой плотностью населения; Г — зоны с низкой плотностью населения и низким уровнем загрязнения.

Такой дифференцированный подход к проблеме разработки стандартов (ПДК) приведет к правильному использованию территории с точки зрения загрязнений. Однако наиболее важным фактором является связь между уровнем (т. е. уже имеющимся количеством загрязнителей в окружающей среде) загрязнения той или другой территории и объемом загрязняющих веществ, выбрасываемых предприятиями. Израэль Ю. А. с сотрудниками предложили формулу для определения допустимого выброса (ПДВ) загрязнителя для того, чтобы его предельно допустимая концентрация не превышала установленной нормы в воздухе [25]:

$$C_m = Mf(A, H, v, \Delta T, r) + C_{\phi}$$

где C_m — максимальная концентрация при неблагоприятных условиях; M — количество выбросов загрязнителя; A — климатические характеристики неблагоприятных условий; H — высота источника; v и ΔT — объем и перегрев выбрасываемых газов; r — коэффициент учета рельефа; C_{ϕ} — фоновая концентрация.

При этом необходимо выполнение условия, чтобы $C_m \leq \text{ПДК}$. Тогда $M = \text{ПДВ}$; $\text{ПДВ} = 1/f(C_m - C_{\phi})$.

МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ И ЛИКВИДАЦИИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

В процессах утилизации или обезвреживания отходов используются различные физические, физико-химические, биохимические и другие известные методы, применяемые в химической технологии. Сущность этих методов достаточно хорошо освещена во многих монографиях, учебниках и статьях [26—33]. Специфические особенности и физико-химические свойства отходов, используемых в качестве исходного сырья, требуют адаптации известных методов и приемов применительно к технологии их переработки.

Цель настоящей главы — показать, каким образом существующие технологические методы (механические, физико-химические, биохимические и др.) могут быть успешно применены при переработке и обезвреживании отходов, а также попытаться дать первоначальную информацию для выбора конкретного способа утилизации того или иного отхода. Другими словами, предоставить первоначальную информацию исследователю, который столкнулся с проблемой утилизации отхода с известными физико-химическими характеристиками и составом, для установления основного способа и оптимальной последовательности операций его переработки. Отходы обычно представляют собой сложные гомогенные или гетерогенные системы, и первым вопросом, стоящим перед исследователем, является выбор рационального метода их разделения по фазам и компонентам с последующим использованием или удалением конечных продуктов. На рис. II.1 приведена классификация химических отходов по методам их утилизации и ликвидации. В основе этой классификации заложен принцип, определяющий первоначальную и конечную цель переработки или ликвидации химических отходов.

В зависимости от состава отходов и их физико-химических и механических свойств на первой стадии выбора рационального пути их обработки необходимо определить: 1) метод разделения фаз; 2) способ выделения отдельных компонентов; 3) необходимость химической или биохимической обработки; 4) возможность их удаления без предварительной обработки. Обычно одного конкретного способа утилизации или ликвидации недостаточно; необходимо использовать их в сочетании. Например, для первичной обработки — осаждение, фильтрование, коагуляцию, флотацию, выпарку, для вторичной обработки — осаждение с помощью реагентов, для третичной обработки — сорбцию на активированных углях, биологическую обработку, ультра-

филтрацию и т. д. В некоторых случаях достаточно одно­го опера­ции, например, разделения водно-органического раствора пу­тем дистилляции или выпарки.

Из рис. II.1 можно видеть, что, если необходимо фазовое разделение отходов, альтернативными методами могут быть: осаждение под действием гравитационных сил, фильтрование, коагуляция — флокуляция, флотация, выпарка, центрифугиро­вание; для извлечения отдельных компонентов — ионный обмен, сорбция, методы мембранного разделения (обратный осмос, диализ и электродиализ, ультрафилтрация), выпарка, отгон­ка паром, экстракция растворителями; для химической обработ­ки — нейтрализация, осаждение, окислительно-восстановитель­ные процессы, гидролиз, электролиз, сжигание, катализ, фото­лиз; для биологической очистки — аэробная обработка в аэра­торах, биофилтрах, прудах и полях орошения и анаэробное разложение. В некоторых случаях отходы не подвергаются ни­какой обработке, а удаляются путем закачки в море, складиро­вания в шламохранилищах и на свалках, закладки в подземные слои или сжигаются.

В связи с достаточной изученностью многих физико-химиче­ских методов, используемых в технологии переработки отходов, в этой главе ограничимся их классификацией (см. рис. II.1), а в последующих главах будут приведены конкретные примеры утилизации отходов технологии неорганических веществ с использованием этих способов.

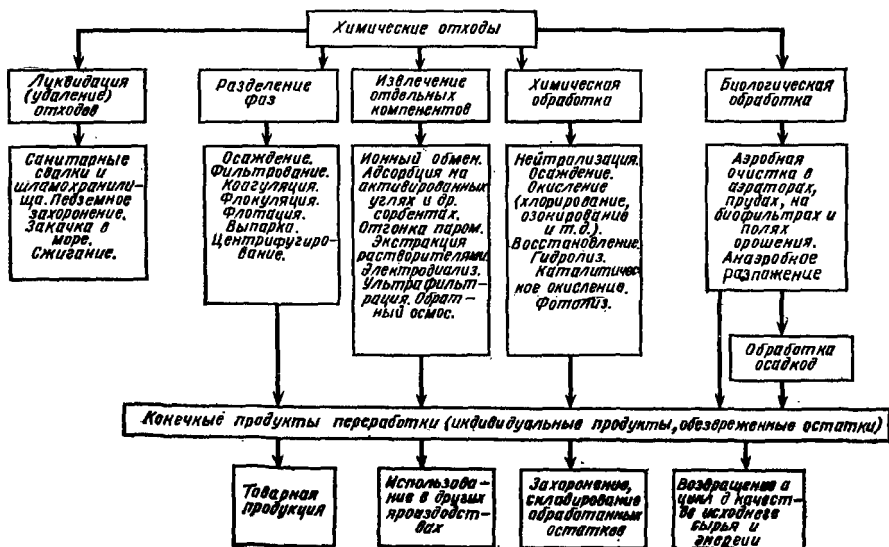


Рис. II.1. Схема классификации химических отходов по методам их утилизации или ликвидации.

Особое внимание в настоящей главе уделено методам ликвидации химических отходов (эта область менее представлена в отечественной литературе).

СПОСОБЫ ЛИКВИДАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

До настоящего времени многие промышленные отходы подвергались удалению (или ликвидации) с предварительным их обезвреживанием или без него. Такой подход к решению проблемы отходов устарел; ликвидации подвергаются только те отходы, которые практически не могут быть использованы или переработаны на целевые продукты современными методами. Но во многих случаях в результате физико-химической обработки отходов, т. е. извлечения из них отдельных полезных компонентов, образуются новые твердые или шламообразные остатки, дальнейшая переработка которых нецелесообразна. Таким образом, в технологии переработки отходов заключительной стадией процесса может быть ликвидация высокотоксичной части отходов или конечного осадка, извлечение из которого полезных компонентов практически невозможно. Например, в Австрии создан Центр по переработке промышленных и бытовых отходов, в котором осуществляется комплексная переработка отходов, включающая следующие стадии: нейтрализацию, обезвреживание, декантацию, обезвреживание, выделение отдельных компонентов, а затем сжигание с использованием тепла отходящих газов и захоронение или сельскохозяйственную утилизацию золы.

Из существующих методов ликвидации отходов, которые нашли практическое применение у нас и за рубежом, можно отметить свалки и шламохранилища, санитарную земляную засыпку, захоронение или закачку в глубокие подземные скважины, сжигание и пиролиз.

Свалки и шламохранилища

Свалки представляют собой участки земли за городом, на которых бесконтрольно хранятся промышленные и бытовые отходы. Часто для уменьшения объема хранящихся отходов их поджигают. Такой метод хранения отходов является крайне непригодным, и в настоящее время он запрещен законодательствами во многих странах мира, так как свалки являются серьезным источником загрязнения как воздушной, так и водной среды. При хранении химических отходов на открытых свалках происходит взаимодействие компонентов отходов с влагой и кислородом воздуха, в результате чего образуются токсичные или вредные соединения, выщелачиваемые или поглощаемые дождевыми и поверхностными водами с последующим попаданием в реки и озера. Однако такие свалки промышленных отходов все еще существуют: это наземное складирование галитовых отходов

(г. Солигорск, г. Березники), фосфофосфат (заводы по переработке фосфатного сырья, разбросанные по всей территории СССР), огарка — отхода заводов по переработке пиритового сырья; различные шлаки. О некоторых рациональных способах утилизации вышеназванных отходов будет сказано ниже.

Шламохранилища — это специально построенные наземные сооружения, предназначенные для хранения и отстаивания шламов. Обычно шламохранилища оборудованы специальной дренажной системой для отвода сточных вод, а их дно и берега изолированы водонепроницаемым слоем из уплотненной глины, полимерных материалов, битума и т. д.; сточные воды поступают в специальные отводные каналы или в дренажную систему.

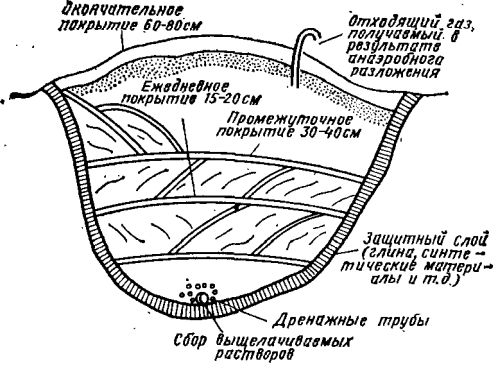
В качестве примера рассмотрим процесс хранения осадков сточных вод и твердых отходов на крупном химическом комплексе в ФРГ [34]. Площадь для захоронения отходов составляет 32,3 га, а объем принимаемых отходов 6,3 млн. т со сроком эксплуатации 30 и более лет. Водонепроницаемый защитный слой состоит из слоя глины 60 см, полиэтиленовой пленки — 2,7 мм и слоя песка и гравия — 30 см. Качество грунтовых вод контролируется путем периодического отбора проб из 7 колодцев, вырытых вокруг хранилища. Пробы сточных вод анализируют на содержание в них тяжелых металлов, цианидов и фтора. Состав отходов: 50% активного ила, 15% осадков после физико-химической обработки сточных вод, 20% промышленных отходов и 15% мусора. Ежедневно при эксплуатации такого отходоаккумулятора образуется 35 м³ сточных вод (а в дождливую погоду — до 100 м³), которые по дренажной системе отводятся на биохимическую очистку. Состав вод (в г/л): ХПК ≤ 9, БПК ≤ 4,1, общий углерод ≈ 3, хлориды 0,3—6,5, сульфаты — 0,3—1,2, фториды — 0,01 и нитраты — 0,001—0,002.

Такой метод хранения отходов также не является решением проблемы в целом. Шламохранилища — открытые сооружения, с поверхности которых происходит постоянное выделение газообразных веществ в атмосферу, а в случае повреждения дренажа или изолированного слоя — утечка загрязненных сточных вод. Кроме того, воды в любом случае нуждаются в дополнительной обработке на очистных сооружениях перед сбросом их в канализацию.

Широкое распространение за рубежом получила так называемая санитарная земляная засыпка отходов [4]. Этот метод обычно применяется для захоронения твердых отходов. При проектировании таких санитарных земляных засыпок необходимо учитывать объем отходов, их состав и физико-химические свойства; правильно выбирать место с предварительным изучением грунта; вести контроль за состоянием (загрязнением) наземных и грунтовых вод; осуществлять защиту от выделяющихся при хранении отходов токсичных газов; проводить уход за содержанием засыпки (уплотнительная техника, ежедневная или периодическая засыпка слоем земли); производить окончательное покрытие свалки земляным слоем толщиной не менее 60 см.

Санитарную засыпку отходов можно осуществлять как в специальные каналы и подготовленные ямы, так и путем наземно-

Рис. II.2. Схема устройства санитарной засыпки.



го складирования — формирования буртов высотой от 2,5 до 14 м. Типичная схема такой санитарной свалки представлена на рис. II.2. Основным условием эксплуатации подобных свалок является уплотнение отходов и их ежедневная засыпка

слоем земли. Так могут быть ликвидированы отработанные суспензии скрубберной очистки газов от SO_2 совместно с золой электростанций [35]; при таком хранении отходов происходит их анаэробное разложение с выделением CH_4 и CO_2 .

В США построена полупромышленная установка производительностью 16 тыс. м^3 CH_4 в сутки [36]. При этом отходы складывают в бетонированные ямы и закрывают; выделяющиеся CH_4 и CO_2 отводят через полихлорвиниловые трубы, соединенные в один коллектор. Газ очищают от CO_2 и других компонентов путем адсорбции на активированном угле, компримируют и подают в общегазовую сеть. Соединения хлора и серы, присутствующие в газе, усиливают коррозию аппаратуры, поэтому при изготовлении оборудования требуется применение спецсталей.

Отверждение отходов

Захоронение токсичных химических отходов даже на контролируемых санитарных свалках невозможно без их предварительной обработки. Например, захоронение цианидсодержащих отходов без предварительной обработки приводит к их улетучиванию на 90% в виде цианистого водорода и других азотсодержащих соединений, около 3% остается в отходах и около 3% выщелачивается в грунтовые воды [37]. Поэтому необходимо предварительное обезвреживание отходов, для этой цели можно применять нейтрализацию, обработку одних отходящих потоков другими с получением труднорастворимых соединений. Например, отходы, содержащие соединения мышьяка, обрабатывают сульфидными отходами, получая при этом нерастворимые сульфиды мышьяка.

Наиболее распространенным приемом обезвреживания химических отходов является их отверждение, т. е. превращение токсичных компонентов в нерастворимые соединения, и формирование легко транспортируемых блоков (агломератов), из которых токсичные примеси не могут вымываться. Этот прием ча-

Таблица 11.1. Основные преимущества и недостатки методов отверждения (стабилизации) отходов

Метод и области применения	Преимущества	Недостатки
Добавка цемента (токсичные неорганические отходы, скрубберные шламы)	Простота, доступность материалов и оборудования, возможность использования различного рода отходов	Неустойчивость смеси к кислотным компонентам, необходимость предварительной обработки отходов для удаления примесей, мешающих схватыванию цемента, увеличение общей массы отходов
Добавка извести (токсичные неорганические отходы, скрубберные жидкости)	Простота аппаратурного оформления, дешевизна и доступность извести, процесс хорошо изучен	Неустойчивость к кислотным растворам, увеличение массы отходов
Добавка битума, парафинов, полиэтилена с последующей термообработкой (токсичные неорганические отходы)	Устойчивость продуктов в большинстве вредных растворов; степень выщелачивания токсичных соединений ниже, чем в других процессах; хорошая смешиваемость	Невозможность использования для отходов, содержащих летучие соединения, сложное аппаратное оформление, необходимость сушки шламов перед смешиванием, трудности транспортирования конечных блоков (нужны специальные контейнеры)
Полимеризация с карбамидоформальдегидными смолами (токсичные неорганические отходы)	Универсальность процесса, низкая удельная плотность	Потери смолы с отходами, использование катализатора при полимеризации, необходимость специальных перевозок, не всегда устойчивы к биологическому разложению
Капсулирование (токсичные и растворимые неорганические отходы)	Полная изоляция токсичных отходов от внешней среды, простота хранения	Используется полибутандиеновый слой в сочетании с полиэтиленовым, что удорожает процесс, необходимо специальное оборудование
Сплавление со стеклообразующими соединениями (жидкие токсичные неорганические и радиоактивные отходы)	Высокоэффективное связывание токсичного компонента	Высокое потребление энергии, сложность аппаратного оформления из-за применения высоких температур

то используется для обезвреживания таких особо вредных и токсичных отходов, как радиоактивные, ртутьсодержащие отходы, включающие тяжелые металлы, а также плохо транспортируемые промышленные шламы и осадки. Отверждение промышленных отходов гарантирует их безопасное хранение и предупреждает загрязнение грунтовых вод.

Для превращения отходов в безвредные отвержденные блоки используют технические приемы, основанные на добавке к отходам следующих вяжущих компонентов: цемента, извести и ее производных, битума, парафинов, органических полимеров, силикатных материалов и др. Используется также метод капсулирования отходов, когда токсичный отход обволакивается инертной пленкой. При выборе необходимого метода для отверждения должны быть приняты во внимание объем отходов и степень их токсичности; состав и физико-химические свойства; затраты; наличие связующей основы; характеристика конечных продуктов.

В табл. II.1 приведены различные методы отверждения (стабилизации) отходов. Как видно из этой таблицы, наиболее дешевым и доступным процессом для отверждения токсичных неорганических отходов является обработка известью или цементом с последующим захоронением.

В работе [38] предлагается смешивать шлам или промышленные сточные воды с цементом и силикатным порошком (50—80% SiO_2), 80% гранул которого имеют размер ≤ 10 мкм. При этом уменьшается расход цемента при достаточно высокой скорости отверждения смеси.

Применение добавок водного раствора олефинового сополимера для отверждения шламов и шлаков описано в японской заявке [39]. Для этого шлам (шлак) смешивают с полимером, получая агломерат, который рассеивают по фракциям. Конечный продукт может быть использован в качестве медленнодействующего удобрения или искусственной почвы. Способ применим к водосодержащим осадкам.

Технология обезвреживания отходов, содержащих тяжелые металлы, с получением безвредных материалов основана на смешивании жидких и твердых отходов с последующим добавлением оксидов кальция, магния или железа до $\text{pH} = 7-10$ [40]. После этого в состав вводят алюмосиликаты в виде частиц размером ≤ 200 мкм и $S_{\text{уд}} \approx 1500-6000$ см²/г, 30—100 ч. портландцемента на 100 ч. смеси и отверждают массу при температуре 100°C и давлении 2 МПа в присутствии битума. Технология включает несколько последовательно проводимых процессов, осуществление ее на практике связано с определенными трудностями.

Обработка отходов различными стабилизирующими и обезвреживающими добавками удорожает процесс удаления (ликвидации) отходов. Так, стоимость удаления 1 м³ сточных вод путем добавки стабилизирующих веществ составляет 7,85 долл.

Другим методом ликвидации отходов путем их захоронения является закачка жидких отходов в глубокие горизонты. Закачку осуществляют через поглощающие скважины ниже уровня грунтовых вод в водоносные слои рассолов, не имеющих практической ценности. Глубина скважин колеблется от нескольких сотен метров до 4000 м, производительность 0,05 до 10 м³/мин.

При выборе места и объема скважин необходимо учитывать — геологические характеристики поглощающего горизонта (пористость, проницаемость, герметичность, создаваемую верхними слоями, график сезонных колебаний уровня подземных вод и т. д.);

— состав отходов (содержание суспендированных частиц, сероводорода, SO₂, микрофлоры и т. д.);

— рН раствора (должно быть на 0,5 ниже, чем рН грунтовых растворов);

— необходимость принятия мер по защите артезианских вод;

— необходимость контроля за эксплуатацией скважин.

Для закачки удобно использовать уже имеющиеся скважины. Например, в США, в штате Огайо, производится закачка травильных растворов, содержащих соляную и серную кислоты, и сточных вод, включающих акрилонитрил, ацетон, фенолы, рассолы, в выработанные нефтяные и газовые скважины. Глубина скважин 1100—1200 м, производительность 4—32 тыс. м³/мес. [41].

До настоящего времени используется закачка жидких и твердых отходов в глубинные слои морей и океанов. Так, кислые отходы, получаемые при производстве TiO₂ в Испании (г. Уэльва), ликвидируют путем сброса их в Средиземное море. С берегов Великобритании в Северное море ежегодно вместе с различными промышленными отходами сбрасывают около 112 т кадмия, 61 тыс. т марганца, 3600 т свинца, 140 т ртути, 660 кг хлорированных пестицидов, 5700 т меди, 1 млн. т органических соединений (в пересчете на БПК) [42]. Конечно, такой подход к проблеме утилизации отходов не является рациональным, и в настоящее время разрабатываются или уже действуют законопроекты по запрещению сброса отходов в моря и океаны.

Термические методы удаления отходов

Одним из наиболее приемлемых методов ликвидации отходов является их сжигание или пиролиз. Эти способы применимы как для жидких, так и для твердых отходов. Использование пиролиза или высокотемпературного обжига дает возможность уменьшить объем отходов на 85%.

Основными преимуществами метода сжигания по сравнению с другими методами ликвидации отходов являются универсальность, возможность обработки любых отходов, не поддающихся уничтожению другими путями, легкость автоматизации, возможность использовать тепло отходящих газов, т. е. утилизировать теплотворную способность сгораемой части отходов, а остаток или золу после сжигания использовать в качестве удобрения.

В настоящее время для сжигания отходов используют промышленные печи различных конструкций: камерные, шахтные, барабанные, циклонные и печи с псевдоожиженным слоем [26, 28]. Перспективным направлением в этой области является использование вихревых и циклонных печей, а также комбинированных установок, включающих циклонные печи и печи с псевдоожиженным слоем. Для каждого конкретного случая возможно усовершенствование факельных горелок печей, системы подачи отходов и удаления шлака, методов обработки отходящих газов с последующим использованием продуктов сжигания.

В ФРГ построена промышленная установка для сжигания химических отходов производительностью 500 тыс. т в год [43]. Система включает 4 бункера для подачи и дозирования твердых отходов, сжигаемых во вращающейся трубчатой печи длиной 13,5 м и диаметром 3,5 м при 1200—1300 °С, блок сжигания жидких отходов, камеру дожигания, систему обработки отходящих газов, состоящую из холодильника, электрофильтра, трехступенчатого скруббера для промывки газов, аппарата для окисления продуктов обжига в абсорбционном растворе, теплообменника и дымовой трубы высотой 100 м. Капиталовложения на сооружение этой установки составляют 27 млн. марок.

Авторы [44] исследовали обезвреживание химических отходов путем их сжигания на установках, имеющих различный тепловой режим и конструкцию, с целью гигиенической оценки этого способа. В отходящих газах анализировали содержание O_2 , CO , H_2O , предельных и непредельных углеводородов, метилхлорида, формальдегида, бензопирена. Было обнаружено, что при сжигании сточных вод органических производств (полиэфиров, пластификаторов и т. д.) в отходящих газах присутствует 0,17—0,19 мкг/м³ бензопирена, т. е. использование метода сжигания для обезвреживания органических стоков требует тщательной очистки отходящих газов.

Термическому обезвреживанию твердых и жидких отходов путем пиролиза, сжигания с получением жидких шлаков посвящены работы [45—47].

Рассмотрев различные способы удаления (ликвидации) химических отходов, необходимо сделать вывод, что выбор того или иного метода для ликвидации отходов целесообразно сделать только после того, как будет установлено, что данный отход не представляет ценности как сырье или источник энергии. Выбор метода ликвидации отходов зависит от следующих факторов:

- объема и состава отходов;
- места расположения завода, производящего данный отход (город, сельская местность, концентрация промышленности, наличие естественных или искусственных водоемов, наличие свободных участков земли и их геологические характеристики);
- обеспеченности завода и района энергией (близость источников энергии);
- наличия стандартного оборудования;
- транспортных возможностей.

Таблица 11.2. Характеристика методов ликвидации химических отходов

Метод ликвидации (хранения)	Преимущества	Недостатки
Санитарное захоронение	<p>Землю можно использовать, если соблюдены все необходимые меры предосторожности.</p> <p>Если производится предварительная обработка отходов, то нет риска загрязнения поверхностных и грунтовых вод.</p> <p>Не требует изолирующего слоя, когда отходы обезврежены</p>	<p>Требуются незанятые земельные площади</p> <p>Имеется потенциальная опасность загрязнения вод в случае устойчивых химических отходов или в случае разрушения изолирующего слоя.</p> <p>Связано с применением дорогостоящих и не всегда доступных изоляционных материалов</p>
Шламохранилища	Относительно недорогой метод	<p>Требует наличия больших земельных участков.</p> <p>Земля не может быть использована.</p> <p>Потенциальный источник загрязнения вод и воздуха.</p> <p>Требует применения дорогостоящих и не всегда доступных изоляционных материалов</p>
Сжигание	<p>Эффективен для обезвреживания токсичных соединений.</p> <p>Не требует использования земельных участков</p>	<p>Относительно дорогой.</p> <p>Требует дополнительного расхода топлива.</p> <p>Образуются остатки, требующие складирования.</p> <p>В процессе горения образуются вторичные загрязняющие вещества</p>
Подземное захоронение	Не требует использования поверхности земли	<p>Требует специфических геологических условий.</p> <p>Может быть источником неконтролируемого загрязнения подземных вод в будущем</p>
Спуск и поверхностные водоемы	<p>Относительно недорогой.</p> <p>Не требует использования земли</p>	<p>Потенциальный источник загрязнения водоемов.</p> <p>Экономически нецелесообразен, если нет близости водоемов</p>
Захоронение в океан	Недорогой. Не требует использования земли	<p>Приводит к деградации океанов и прибрежных зон в случае неконтролируемого сброса отходов.</p> <p>Неэкономичен в случае удаленности от океана</p>

Каждый из известных методов утилизации отходов обладает своими преимуществами и недостатками. Для предварительного анализа существующих методов в табл. II.2 приведены их основные достоинства и недостатки.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ИЛИ ВАРИАНТА УТИЛИЗАЦИИ (ЛИКВИДАЦИИ) ОТХОДОВ

Использование одного метода утилизации (ликвидации) того или иного отхода во многих случаях недостаточно, и только путем сочетания различных физических, физико-химических, биохимических и других методов можно достичь конечной цели. На рис. II.3 дана альтернативная схема утилизации сточных вод крупного химического комплекса [33], содержащих взвешенные частицы и растворенные вещества.

Из этой схемы видно, что последовательность операций для очистки жидких стоков, содержащих как суспендированные, так и растворенные соединения, может быть следующей: усреднение (2), удаление масла/нефти (3), осаждение (4), удаление масла/нефти (3), осаждение одного или нескольких растворенных соединений (4), отделение фильтрата путем обратного осмоса (концентрирование), затем ликвидация или повторное использование жидкой фазы (11—16). Осадок, полученный на стадии (4), поступает на сгущение (19) и удаление (20, 21). На рис. II.4 дана схема альтернативных вариантов удаления (ликвидации) твердых отходов, которая включает предварительную обработку шламовых и жидких отходов с целью улучшения их транспортабельности с последующим уда-

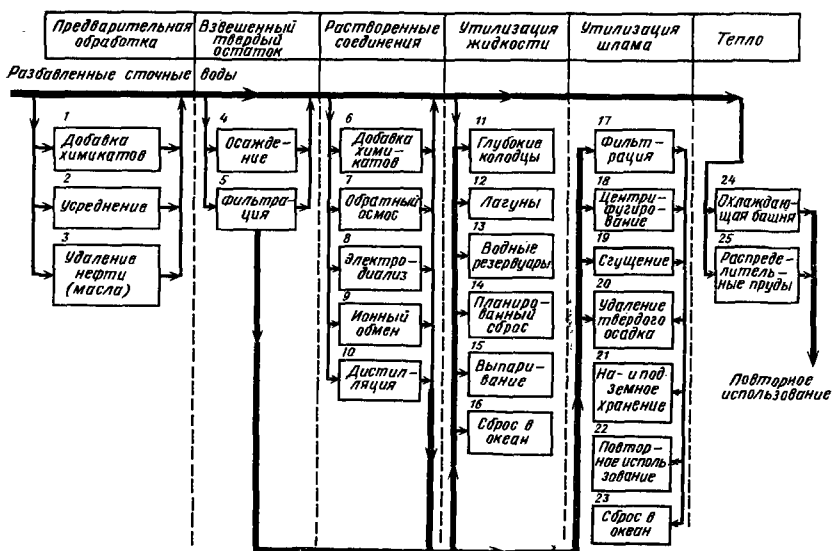


Рис. II.3. Схема альтернативной утилизации сточных вод.

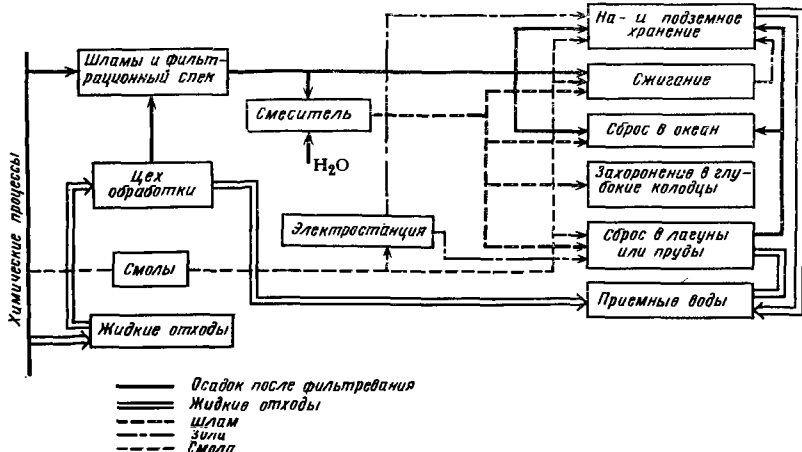


Рис. II.4. Схема альтернативных вариантов утилизации твердых отходов химического завода.

лением твердых обезвреженных осадков на свалки, сбросом в океан, захоронением в колодцы и т. д. [48].

При абсорбционной очистке серосодержащих газов в скрубберах с помощью раствора известкового молока в качестве отхода получают сульфат-сульфитный кальциевый шлам, удаление которого представляет серьезную проблему. Фирма Dravo Corporation разработала три альтернативных варианта ликвидации этого шлама путем его обработки составом, полученным на основе доменного шлама (рис. II.5) [37]. Шлам после уплотнения поступает в смеситель, куда подают также известь и «Кальсилоркс» — продукт фирмы Dravo. Затем смесь может быть направлена на хранение в постоянные (долговременные) пруды, либо в кратковременные пруды с последующим складированием в земле. По третьему варианту смесь подвергают вакуум-фильтрованию, к осадку добавляют золу и полученную массу складировуют.

Таким образом, выбор оптимального метода или пути утилизации (ликвидации) того или иного отхода не представляется легкими. В табл. II.3 приведены данные, с помощью которых можно выбрать метод обработки технологических отходов с целью их утилизации или ликвидации, согласно схеме классификации отходов, приведенной на рис. II.1. В третьей колонке таблицы для каждого метода указаны возможные области его использования с целью переработки отходов, затем даны варианты стадий последующей обработки получаемых в результате переработки продуктов, и, наконец — конкретные примеры его осуществления в лабораторном, полупромышленном или производственном масштабах и ссылки на литературные источники. Зная приблизительный состав отхода и его физико-химические

Таблица 11.3. Основные методы утилизации и ликвидации химических отходов и области их использования

Методы утилизации и ликвидации отходов	Возможные области использования	Методы последующей обработки	Конкретные примеры осуществления процесса
<i>Первоначальная цель обработки — разделение фаз</i>			
Осаждение путем отстаивания	Обезвоживание шламов и суспензий (содержание твердого вещества в шламе до 15 масс. %)	Декантация, фильтрация, центрифугирование	Удаление сульфат-сульфит кальциевых шламов очистки отходящих газов от SO ₂ [33]
Фильтрование	Разделение суспензий, обезвоживание шламов (содержание твердого вещества в шламе до 70—80 масс. %)	Выделение компонентов из раствора, переработка или удаление осадка путем складирования или химической обработки	Отделение гидроксидов железа, хрома, никеля [50—52], отделение металлов в виде сульфидов [53] после обработки стоков известковым молоком или сероводородом
Центрифугирование	Более глубокое разделение суспензий и шламов (содержание твердого вещества в осадке до 98 масс. %)	То же	Центрифугирование гидроксидов металлов [54].
Коагуляция и флокуляция	Осаждение эмульгированных примесей и коллоидных частиц при очистке сточных вод (первичная обработка)	Осаждение, фильтрование, центрифугирование	Разделение водно-нефтяных суспензий [55] Очистка сточных вод от тяжелых металлов [56], разделение нефтепродуктов [57], обесцвечивание сточных вод [58], осветление [59]
Флотация и электрофлотация	Извлечение диспергированных и растворенных веществ из стоков (пенная сепарация)	Обработка осадка химическими методами и извлечение растворенных компонентов из жидкой фазы или ее повторное использование	Очистка сточных вод [60—64], очистка от ртути [65]
Выпарка	Обработка вредных и токсичных отходов, например, радиоактивных, концентрирование шламов, содержащих летучие компоненты, концентрирование металлсодержащих отходов	Использование дистиллятов, центрифугирование кубовых остатков	Разделение водно-нефтяных смесей [66], обработка сточных вод, получение солей из сточных вод [67], отгонка легколетучих компонентов из сточных вод [68]
Адсорбция на активированных углях и других твер-	Очистка от фенола, комплексная очистка сточных вод, очистка газовых выбросов, удаление запахов	Десорбция и повторное использование адсорбата	Очистка черных щелоков в производстве целлюлозы [69], сточных вод [70, 71], очистка газов от CO, NO _x ,

дых сорбентах
Ионный обмен

Извлечение токсичных металлов из сточных вод, очистка от цианидов, извлечение сульфатов, нитратов, фенолов, ртути

Регенерация ионита и использование обратного осмоса для концентрирования раствора, осаждение растворенного вещества

SO₂ [72], NO_x [73] и H₂S [74]

Удаление ионов ртути из воды [75], извлечение NH₄⁺, фосфатов и органических соединений [76], извлечение цианидов [77], хроматов [78], фосфатов [79], хрома [80], очистка стоков с получением удобрений [81]

Отгонка паром и воздухом

Извлечение NH₃, H₂S, регенерация фенолов, извлечение легких хлорированных углеводородов из отходов

Конденсация и использование отдельных компонентов

Отдувка сточных вод нефтехимической промышленности от H₂S и NH₃ [82], отдувка NH₃ из сточных вод воздухом [83], предварительная обработка сточных вод путем отдувки воздухом от органических соединений, NH₃ и H₂S [84]

Извлечение отдельных компонентов

Экстракция органическими растворителями

Извлечение органических и неорганических растворенных примесей из растворов (фенол, уксусная кислота, ароматические кислоты, хлорированные углеводороды)

Регенерация растворителя, извлечение полезных компонентов и их использование

Извлечение ароматических углеводородов из воды [84], извлечение фенола из сточных вод в производстве фенолформальдегидных смол [85], концентрирование щелоксодержащих сточных вод сульфатцеллюлозного производства [86]

Ультрафильтрация

Концентрирование сточных вод, разделение двух растворенных компонентов, разделение низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений

Повторное использование выделяемых компонентов

Очистка сточных вод от красящих веществ [87], очистка масляных эмульсий [88], очистка сточных вод нефтехимических предприятий [89]

Обратный осмос

Концентрирование сточных вод органических и неорганических производств с целью уменьшения их объема и выделения растворенного вещества. Очистка воды, используемой для технических целей

Использование концентрированного раствора

Очистка кислых шахтных вод [90, 91], очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы [92], доочистка сточных вод после биологической обработки [93]

Методы утилизации и ликвидации отходов	Возможные области использования	Методы последующей обработки	Конкретные примеры осуществления процесса
Электролиз	Обработка сточных вод, содержащих неорганические соли, с целью получения кислот и оснований	Повторное использование полученных растворов кислот и оснований	Доочистка сточных вод после биологической очистки [94], очистка промышленных вод нефтехимических производств [89, 95], очистка сточных вод от соединений фтора [28]

Химическая обработка

Нейтрализация	Нейтрализация кислых отходов целлюлозно-бумажного производства, травильных растворов; обработка шламов, нейтрализация щелочных растворов	Регенерация солей из раствора, удаление нейтральных стоков	Нейтрализация сточных вод, содержащих NaOH, при помощи CO ₂ отходящих газов [95, 96], нейтрализация стоков фосфорного производства [97], очистка сточных вод от углеводов и гидроксида алюминия [98], нейтрализация стоков производства титана аммиаком [99], нейтрализация сточных вод дымовыми газами [100]
Окисление	Обезвреживание высокотоксичных отходов, окисление органических отходов, обработка сточных вод, содержащих аммонийцианиды, сульфиды, ферроцианиды и т. д.	Удаление обезвреженных отходов, доочистка отходящих газов (озонирование, использование O ₂)	Очистка сточных вод от красителей [101], обезвреживание цианосодержащих стоков [102], дезинфекция биологически-очищенных сточных вод [103], обезвреживание сульфидных стоков [104], окисление меркаптанов, фенолов [105]
Восстановление	Удаление ионов хрома, обезвреживание нитратных растворов	Фильтрование и использование осадков гидроокиси хрома	Восстановление Cr ⁺⁶ до Cr ⁺³ с помощью SO ₂ [57], CaSO ₃ [106]; обезвреживание нитратов [107]

Электролиз

Извлечение тяжелых металлов из сточных вод, окисление цианидов, разделение водно-масляных эмульсий

Очистка стоков от тяжелых металлов [108], от этиленгликоля и метанола [109], хромовых соединений [110], от цианидов [111], от фосфатов [112]

Гидролиз

Детоксикация фосфорсодержащих органических соединений, регенерация H_2SO_4 , гидролиз органических кислых шламов и остатков, гидролиз пенополиуретана

Переработка продуктов гидролиза

Переработка пенополиуретановых отходов [26]

Каталитическое окисление

Обезвреживание органических отходов, содержащих соединения серы, азота, хлора и т. д., каталитическое окисление цианидов, сульфитов

Переработка обезвреженных осадков и газов

Каталитическая очистка промышленных газов (от паров толуола, дивинила, альдегидов, спиртов, окиси пропилена и этилена [113]), каталитическая очистка газов от SO_2 и NO_x [114], каталитическая очистка от NO_x [115]

Биохимическая обработка

Аэробная и анаэробная

Обработка концентрированных органических отходов, очистка от NH_3 , сульфидов, нитритов

Обезвреживание: окисление, адсорбция

Очистка сточных вод нефтехимического комплекса [116], промышленная очистка сточных вод концерна Хекст [117], очистка стоков на голландской фирме ДСМ [118], процесс «биогаз» (анаэробное разложение) [119—124]

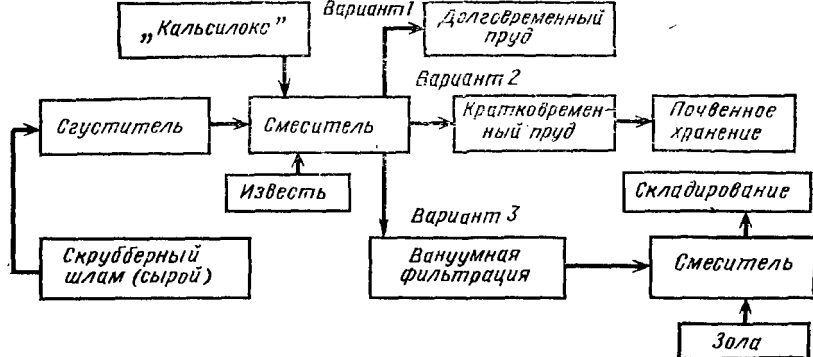


Рис. II.5. Схема процесса Драво, характеризующая 3 возможных варианта утилизации сульфат-сульfitных кальциевых шламов скрубберной жидкости.

характеристики, можно найти альтернативные методы его утилизации или ликвидации, а воспользовавшись литературной ссылкой, — узнать методику проведения процесса извлечения, обработки или удаления отхода.

На рис. II.6 приведена диаграмма, которая позволяет определить метод фазового разделения или извлечения отдельных компонентов из раствора, если известны размеры взвешенных частиц, растворенных молекул и ионов, входящих в его состав [49]. Так, например, для отделения частиц размером $1-10^2$ мкм от раствора или газа можно использовать: гравитационное осаждение, гидроциклонную очистку, центрифугирование, сита и фильтры, а для смесей, состоящих из частиц, соизмеримых с размерами ионов, т. е. для растворов, приемлемыми методами могут быть обратный осмос, диализ и электродиализ, ионный обмен, экстракция и ультрафильтрация.

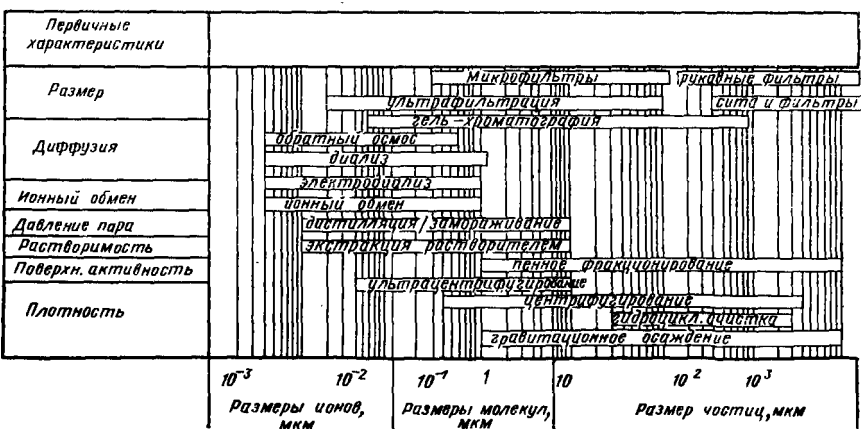


Рис. II.6. Диаграмма для определения метода разделения.

ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ

Серная кислота является одним из многотоннажных продуктов основной химической промышленности. В табл. III.1 приводятся данные по производству серной кислоты в некоторых развитых странах в 1977—1979 гг. Из табл. III.1 видно, что объем производства серной кислоты в таких странах, как Канада, Чехословакия, Финляндия, Франция, ФРГ, Италия, Нидерланды, Польша, Румыния, Великобритания, США, Япония, превышает миллионы тонн в год.

Сырьем для производства серной кислоты служат элементарная сера, серосодержащие минералы (колчедан и CaSO_4) и отходящие газы, содержащие SO_2 и H_2S .

Существуют два способа получения серной кислоты: контактный и нитрозный. В первом случае окисление сернистого ангидрида в серный происходит на катализаторе, а во втором — с помощью оксидов азота, растворенных в серной кислоте (нитроза). Второй путь получения серной кислоты утратил свое практическое значение, и в настоящее время проектирование новых заводов по этому способу не проводят, поэтому ниже будут рассмотрены пути утилизации отходов, образующихся в производстве серной кислоты контактным способом.

Сущность контактного способа производства H_2SO_4 состоит в следующем: получение сернистого ангидрида путем обжига

Таблица III.1. Объем производства серной кислоты (включая олеум) в некоторых развитых странах мира (тыс. т. моногидрата) [9]

Страна	Годы				
	1977	1978	1979	1980	1981
Бельгия	2016	2112	—	—	—
Болгария	860	974	998	852	912
Канада	3140	3261	3686	4295	4117
Чехословакия	1276	1195	1252	1284	1317
Финляндия	982	852	1022	—	1058
Франция	4501	4589	4957	4952	4339
ГДР	927	971	952	958	948
ФРГ	4678	4671	5065	4777	4832
Венгрия	678	690	612	616	602
Италия	2983	2945	2955	2827	2477
Нидерланды	1572	1680	1644	1726	1726
Польша	3268	3172	2983	3019	2776
Румыния	1523	1655	1750	1756	—
Испания	2997	2932	2950	3052	2873
СССР	21 104	22 411	22 364	23 033	24 100
Великобритания	3405	3453	3498	3381	2889
США	34 852	37 352	38 059	39 643	36 900
Япония	6390	6437	6582	—	—

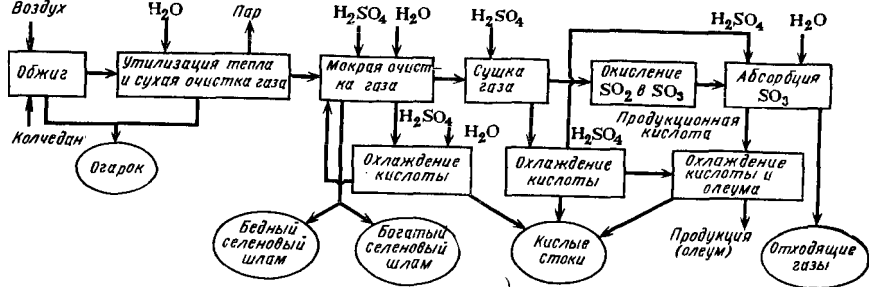


Рис. III.1. Основные стадии процесса получения серной кислоты из колчедана (классическая схема).

серосодержащего сырья, окисление SO_2 в SO_3 кислородом воздуха и абсорбция серного ангидрида водой или растворами серной кислоты. Технологические схемы и аппаратное оформление контактного серноокислотного процесса несколько различаются в зависимости от вида используемого сырья.

Начиная с 1831 г. (когда был открыт способ окисления SO_2 в SO_3 на платиновом катализаторе), развитие производства серной кислоты происходило в следующих направлениях:

- изыскание новых эффективных катализаторов;
- разработка оригинальных конструкций контактных аппаратов;
- использование воздуха, обогащенного кислородом;
- применение давления;
- использование отходящих серосодержащих газов вместо традиционного сырья;
- разработка систем двойного контактирования и так называемой системы CO (сухая очистка).

В результате этого в настоящее время созданы технологические схемы, снабженные аппаратами большой единичной мощности (1000—2000 т/сут H_2SO_4).

На рис. III.1 представлены основные стадии технологической схемы производства серной кислоты контактным способом с использованием в качестве сырья колчедана, а на рис. III.2 — с использованием в качестве сырья природной серы, и указаны образующиеся в этих процессах отходы. Как видно из этих рисунков, основными отходами в производстве серной кислоты являются огарок и селеновый шлам (при работе системы на колчедане), отходящие газы, содержащие SO_2 и туман H_2SO_4 , а также кислые стоки.

При рассмотрении конкретных способов утилизации отходов производства серной кислоты необходимо учесть некоторые важные современные тенденции развития этой технологии, оказывающие значительное влияние на решение проблемы в целом.

Таблица III.2. Структура производства серной кислоты в СССР из различных видов сырья (в %) [126, 127]

Год	Сырье				
	серный колчедан	элементарная сера	отходящие газы, содержащие SO ₂	сероводород	прочие
1965	44,7	28,2	20,0	7,1	—
1970	45,8	23,6	23,2	6,8	0,6
1975	41,7	33,6	18,4	6,0	0,3
1976	35,4	41,5	17,5	5,3	0,3
1977	38,8	40,0	16,0	4,9	0,3
1980	32,0	49,0	15,0	3,7	0,3

1. Изменение структуры потребления серосодержащего сырья. Доля колчедана в общем объеме потребления серосодержащего сырья для производства H₂SO₄ в мире уменьшилась с 38,63% в 1950 г. до 20,19% в 1977 г. [125], а доля элементарной серы увеличилась с 48,52% в 1950 г. до 61,54% в 1977 г. Кроме того, начиная с 60-х годов, возросло производство серной кислоты из отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид. Такая же тенденция наблюдается и в СССР. В табл. III.2 приведена структура потребления различных видов сырья для производства серной кислоты.

2. Разработана и внедрена в промышленность система двойного контактирования с промежуточной абсорбцией, что привело к увеличению общей степени окисления SO₂ в SO₃ до 99,5—99,7% и соответственному уменьшению концентрации SO₂ в отходящих газах.

Однако переход к новым системам с двойным контактированием или полный отказ от использования колчедана в качестве сырья будет, очевидно, происходить не столь быстро, поэтому проблема утилизации колчеданных огарков и отходящих газов будет оставаться актуальной в ближайшие годы.

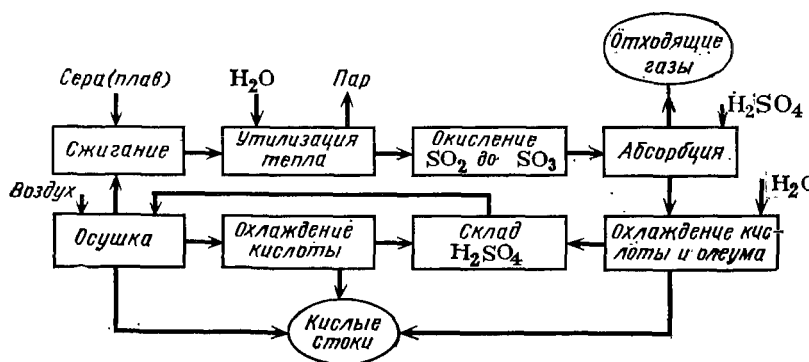


Рис. III.2. Основные стадии процесса получения серной кислоты из серы.

Основной минерал, входящий в состав пиритных руд, — сульфид железа. Кроме него, руда содержит также соединения меди в виде CuFeS_2 , Cu_2S , CuS , цинка (ZnS), мышьяка (FeAsS), а также в небольших количествах соединения селена, Co , Ni , Mn , Ag , Au и т. д. После флотации таких полиметаллических руд получают флотационный концентрат и флотационный колчедан, содержащий от 40 до 45% серы и от 35 до 39% железа. Соединения цветных и драгоценных металлов, содержащиеся в исходной руде, также частично переходят в флотационный колчедан. При высокотемпературном обжиге флотационного колчедана (обычно при температуре 750—800 °С) образуется около 700 кг огарка на 1 т колчедана.

Сегодня в мире в результате обжига колчедана образуется около 18—20 млн. т огарка, представляющего собой ценное сырье, в первую очередь, для металлургической промышленности. Состав образующихся огарков зависит от природы используемого сырья и окислительного агента, температуры обжига и конструкции печей (КС, циклонные и т. д.). В качестве примера ниже приведен усредненный состав огарков (в %), получаемых на заводах СССР, и состав огарка, перерабатываемого в ФРГ на заводах в г. Дуйсбурге [125, 127]:

Компоненты	Средние отечественные данные	Огарок, перерабатываемый в ФРГ	Компоненты	Средние отечественные данные	Огарок, перерабатываемый в ФРГ
Fe	47—55	54,0—58,0	Pb	0,00—0,2	0,3—0,7
S	0,5—1,5	2,5—4,0	As	0,08—0,01	—
Zn	0,7—0,8	2,0—3,5	$\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$	14—18	6—10
Cu	0,6—1,4	0,8—1,5			

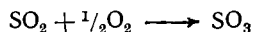
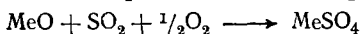
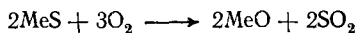
Как видно, основными компонентами колчеданного огарка являются железо, присутствующее главным образом в виде Fe_2O_3 , медь, цинк, свинец и т. д. Одним из наиболее рациональных способов утилизации огарка является переработка его в чугун с попутным извлечением цветных металлов (меди и цинка). Этот способ нашел широкое применение за рубежом (ФРГ, Италия, Финляндия, Испания). Например, в 1976 г. в ФРГ было переработано более 1,5 млн. т огарка для извлечения меди и получения железных окатышей, причем около 900 тыс. т огарка было импортировано.

Кроме того, огарок может быть использован при производстве цемента, где он применяется в качестве минерализующей добавки, и в сельском хозяйстве в качестве медьсодержащего удобрения.

В СССР огарки используются, в основном, в цементной и стекольной промышленности, сельском хозяйстве и при производстве стройматериалов. Так, в 1977 г. в этих отраслях было использовано около 3,8 млн. т (из произведенных 5,2 млн. т)

огарка. В металлургии он используется в качестве добавки к исходной железной руде в количестве 10—15 масс. % без предварительного извлечения цветных металлов.

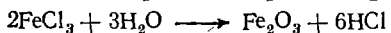
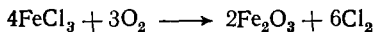
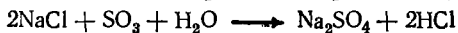
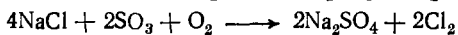
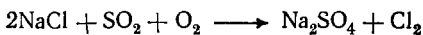
Основным методом переработки огарков в цветные металлы и железные окатыши является хлорирующий обжиг [26, 128, 129], позволяющий извлекать до 95—96% меди и получать агломерат, используемый в доменной плавке. В качестве хлорирующего агента может быть использован хлорид натрия, хлор и хлористый водород или смесь хлора с воздухом. При использовании NaCl на первой стадии происходит окисление сульфидов по реакциям [129]:



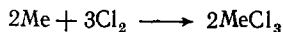
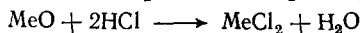
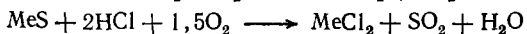
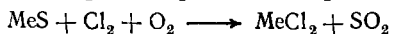
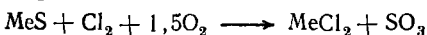
Кроме того, идет образование хлорида железа путем взаимодействия его сульфата с NaCl



Далее при взаимодействии SO_2 , SO_3 , кислорода и водяных паров с компонентами шихты образуются хлорирующие газообразные реагенты:



Эти агенты хлорируют оксиды и сульфиды металлов, присутствующие в огарке:



На практике используют избыток хлорида натрия, который препятствует возгонке хлорида меди за счет образования с ней двойной соли, а также оказывает благоприятное действие на степень извлечения серебра и золота из перколяционных растворов.

Как видно из приведенных выше уравнений, в огарке наряду с сульфатной серой необходимо присутствие сульфидной серы, что в некоторых случаях достигается путем подшихтовки колчедана к исходной смеси. Принципиальная схема переработки огарков методом хлорирующего обжига, осуществленная в промышленном масштабе на Дуйсбургском и Гамбургском меде-

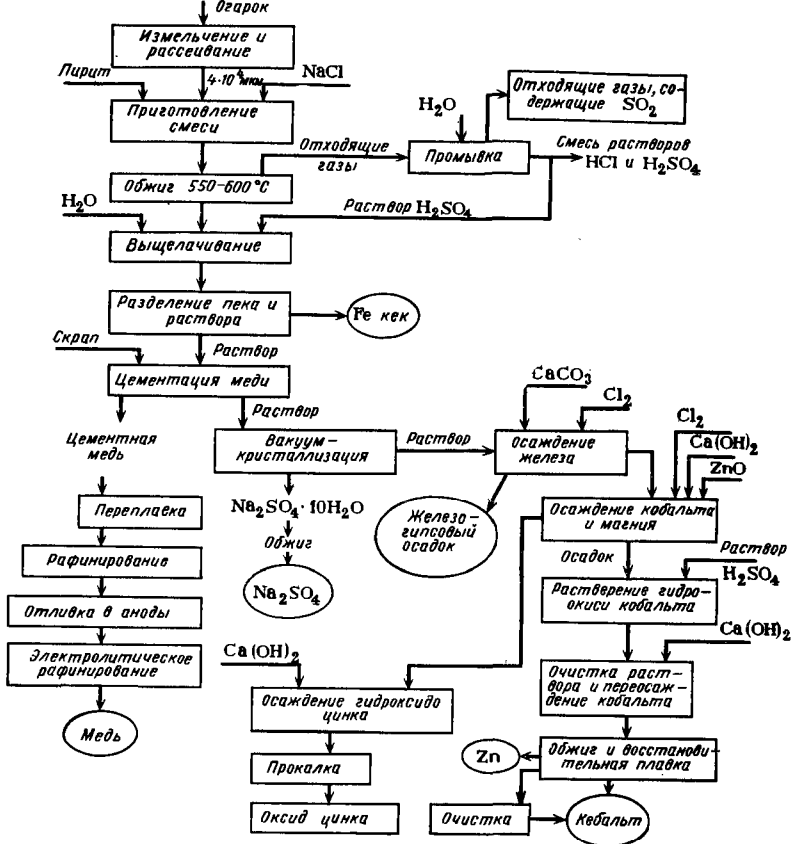


Рис. III.3. Принципиальная схема последовательных операций переработки огарков путем хлорирующего обжига.

плавильных заводах (ФРГ), приведена на рис. III.3 [128, 129]. Огарок вначале измельчают и отсеивают. Гранулы размером 4 мм смешивают с хлоридом натрия (8—20 масс. %) и в случае необходимости с пиритом. Приготовленную шихту обжигают в циклонных, подовых или других печах при 550—600°C. Далее твердый осадок, содержащий хлориды металлов, обрабатывают раствором серной кислоты, а HCl и SO₃ из отходящих газов улавливают в абсорбционных башнях, орошаемых водой, с получением раствора соляной и серной кислоты. При кислотном выщелачивании в раствор переходят медь, цинк, кобальт, таллий, кадмий и серебро. Из этого раствора осаждают медь вместе с серебром и золотом путем цементации ее скрапом. Далее цементная медь подвергается переплавке, очистке, отливке анодов и электролитическому рафинированию. Из раствора после отделения меди путем вакуум-кристаллизации

осаждают глауберову соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), а затем обжигом — сульфат натрия.

Маточник после вакуум-кристаллизации содержит (в г/л): 0,8 кобальта, 65 цинка, 10 железа и небольшие количества марганца. Вначале из него выделяют железо путем окисления хлором и обработки CaCO_3 при 50°C и $\text{pH}=3$. От раствора отделяют железогипсовый осадок, кобальт выделяют путем окисления его соединений хлором с последующим осаждением гидроксидом кальция. Образование $\text{Co}(\text{OH})_3$ происходит при 50°C и $\text{pH}=4$, для нейтрализации раствора используют оксид цинка. Вместе с кобальтом осаждаются также гидроксиды марганца и цинка. Для получения металлического кобальта полученный осадок растворяют в серной кислоте с последующим переосаждением гидроксидов, прокаливают при 1100°C и подвергают восстановительной плавке. После окончательной очистки от марганца (окислительная плавка), обессеривания (под слоем карбида кальция) и удаления железа получают металлический кобальт состава (в масс. %): Co — 97,72—99,22; Fe — 0,5—2,0; Cu — 0,20; S — 0,03; $\text{S} \sim 0,05$.

Извлечение кадмия, таллия и индия проводят амальгамным методом из растворов перед осаждением цинка.

При комплексной переработке огарков низкотемпературным хлорирующим обжигом достигается следующая степень извлечения металлов (в %): железа в кек и агломерат — 80; серы в сульфат натрия — 40; меди — 80; цинка в ZnO — 80; свинца — 40; серебра — 65; кадмия — 40; кобальта — 50; таллия — 17. Состав получаемых железного кека и агломерата приведен ниже в (%) [128]:

Компонент	Железный кек	Агломерат	Компонент	Железный кек	Агломерат
Fe	61,2—61,9	61,9—63	Pb	0,85—0,45	0,70—0,32
S	0,35—0,40	0,12—0,10	As	0,05—0,065	0,03—0,04
Zn	0,18—0,20	0,14—0,17	P	0,01—0,015	0,01—0,012
Cu	0,08	0,08			

При использовании в качестве хлорирующего агента смеси воздуха с хлором содержание примесей в железных окатышах снижается до сотых долей процента: Cu 0,008; Zn 0,03; Pb < 0,02; S < 0,05; $\text{Ag} < 7 \cdot 10^{-5}$ и $\text{Au} < 1 \cdot 10^{-5}$ [126].

Некоторые пиритные руды, например, итальянского месторождения района Маренмы, содержат незначительные примеси цветных металлов, поэтому огарки, получаемые из этих руд, могут быть непосредственно использованы в черной металлургии. Фирма Монтэдисон, производящая 860 тыс. т H_2SO_4 в год, обрабатывает огарки, восстанавливая их до Fe_3O_4 , с последующим его отделением от примесей SiO_2 , CaO, MgO методом магнитной сепарации и переработкой в железные окатыши.

В Испании фирмой Metalquimica del Nervion, SA в Бильбао разработан процесс экстракции цинка из продуктов хлорирующей

ного обжига при помощи аминов. Производительность завода, работающего с 1976 г., составляет 8000 т/год Zn (чистота цинка 99,99%).

Процесс состоит из следующих стадий [130]: хлорирующий обжиг; выщелачивание спека; удаление соединений меди путем цементации; экстракция соединений цинка вторичным амином; реэкстракция соединений цинка водой из раствора вторичного амина; экстракция соединений цинка из водного раствора с помощью ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты для отделения от примесей Cu, Co, Cd, As и ионов Cl⁻; реэкстракция соединений цинка растворами серной кислоты с получением электролита; электролиз реэкстракта с последующей плавкой и разливкой цинковых катодов.

НИУИФ и Гинцветмет проводили лабораторные и полупромышленные испытания хлорирующего обжига огарков в печах КС. При этом переход меди в раствор составлял 86—89% при остаточном ее содержании в кеке 0,04—0,05 масс. %, извлечение цинка — 76,1—84,4% при остаточном содержании — 0,09—0,11% [128]. Проведены полупромышленные испытания хлорирующего обжига огарков на Елизаветинском опытном заводе. В результате обжига и последующей флотации кека удалось довести содержание железа в последнем до 63%, при этом степень извлечения металлов составляла (в %):

меди в цементную медь 78,1
золота в цементную медь 50,0
серебра в цементную медь 73,0
цинка в гидроксид цинка 74,9
кобальта в кобальтовый осадок 51,1
железа в концентрат 78,0.

В СССР также разработан высокотемпературный хлорирующий обжиг огарков, или метод возгонки ($t=1000^{\circ}\text{C}$). В отличие от низкотемпературного процесса, хлориды металлов возгоняются во время обжига и затем улавливаются и растворяются в воде с последующим разделением. Железный кек после удаления щелочных металлов и агломерации используется в металлургии. Проведение процесса в оптимальных условиях позволяет достичь следующей степени извлечения металлов в раствор (в %): Cu — 79; Zn — 75; Au — 78; Ag — 68; железный концентрат содержит (в масс. %): Fe — 56, Zn — 0,15.

Другой путь утилизации пиритных огарков — сульфатизирующий обжиг пиритного сырья с последующей гидрометаллургической переработкой огарка.

В СССР разработан и испытан в полупромышленном масштабе процесс гидрометаллургической переработки огарков, получаемых путем сульфатизирующего обжига пиритных концентратов [131]. Огарки имеют состав (в масс. %): Fe — 53,99; S_{общ} — 3,6; медь — 0,29; цинк — 0,89; кобальт — 0,012; золото — 2,2 г/т и серебро — 21 г/т.

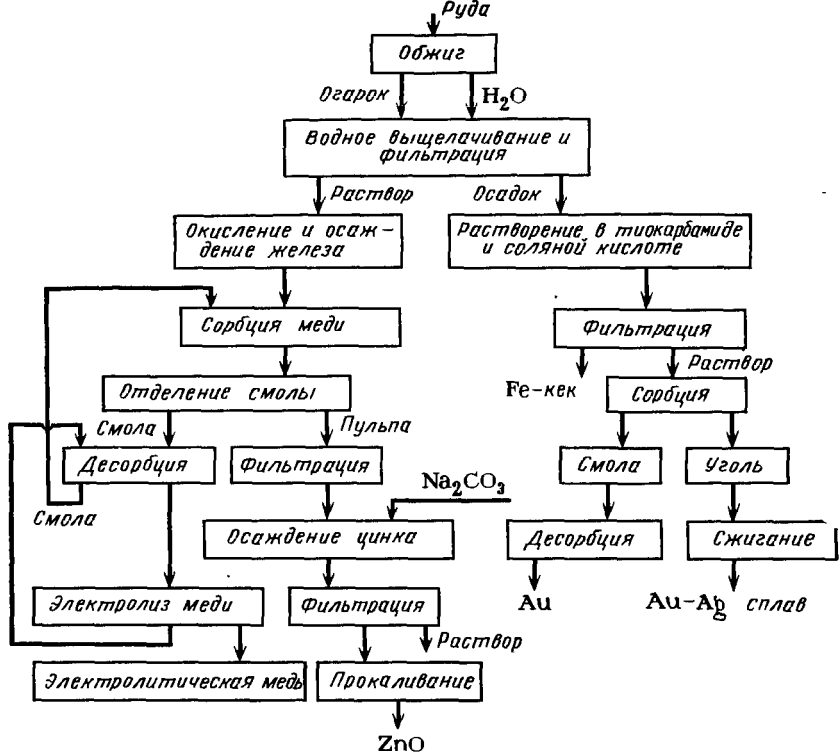


Рис. III.4. Принципиальная схема последовательных операций гидрометаллургической переработки огарков.

Принципиальная схема процесса представлена на рис. III.4. На первой стадии ведут 4-ступенчатое выщелачивание водой при оптимальном соотношении ж : т = 1,6 : 1 в смесителях при температуре 60 °С. Производительность установки по твердому веществу — 100 кг/ч. После разделения фаз получают раствор состава (г/л): медь — 1,8; цинк — 5,9; железо — 7,77; кобальт — 0,06. Степень извлечения металлов в раствор составляет (в %): медь — 85,0; цинк — 91,0; железо — 2,0; кобальт — 68,3. Медь выделяют из этих растворов путем ее селективной адсорбции — десорбции на амфолите АНКБ-1. Для осаждения цинка и кобальта раствор обрабатывают содой с последующим прокаливанием осадка и получением оксидов.

Извлечение благородных металлов (Au и Ag) ведут путем обработки осадка, получаемого на стадии выщелачивания, 1%-ным солянокислым раствором тиокарбамида (рН = 1,5—2). Далее золото и серебро извлекают из растворов сорбцией их на смоле КБ-2-10П и активированном угле БАУ. Степень извлечения цинка из огарка составляет 85%, золота — 78%, сереб-

ра — 51%. Железистый кек соответствует по составу кондиционированному железному концентрату (в масс. %): Fe — 60; медь — 0,03; цинк — 0,08; кобальт — 0,0036; сера — 0,33; мышьяк — 0,09; золото — 0,55 г/т и серебро — 11 г/т.

Огарок можно также использовать в качестве исходного сырья для производства минеральных пигментов (железный сурик, мумия, охра). Технология получения этих пигментов освоена в полупромышленном и промышленном масштабах и хорошо описана в работе [26]. Для получения минеральных пигментов хорошего качества огарок необходимо очистить от соединений серы, вызывающих коррозию металлической аппаратуры, и размолоть. Водорастворимые соединения серы извлекают из огарка промывкой водой, а полное удаление серы — путем его обжига при температуре 800—900°C. После обжига продукт, практически полностью состоящий из Fe₂O₃ (90—95%), размалывают и смешивают с наполнителем. В качестве наполнителей используют алебастр, мел, глину (15—20 масс. %). В зависимости от последовательности операций и природы наполнителя можно получить различные минеральные пигменты со стабильными свойствами. Так, например, получение железного сурика состоит из следующих стадий:

разделение огарка по фракциям путем рассеивания и размол фракции 0,5—2 мм;

промывка водой при 60—80°C с целью удаления водорастворимых соединений серы и металлов;

обжиг при 850—900°C с целью полного удаления нерастворимых соединений серы и влаги;

охлаждение шихты и размол;

смешение с наполнителем.

Как отмечалось выше, одним из крупных потребителей огарка является цементная промышленность, где он служит в качестве железосодержащего флюса. В связи с этим следует отметить работы НИУИФ по использованию огарка в качестве связующего при грануляции фосфогипса, применяемого в качестве добавки в процессе приготовления клинкера [132—134].

* —————

Таким образом, наиболее рациональным способом переработки огарков сернокислотного производства является низкотемпературный хлорирующий обжиг, позволяющий комплексно извлекать цветные и редкие металлы и перерабатывать железосодержащий остаток на чугун, причем извлечение только одной меди из огарков, содержащих >0,5 масс. % Cu, является экономически оправданным за счет ее реализации. Другими областями применения огарка являются сельское хозяйство, стекольная и цементная промышленность. Менее рациональный путь использования огарка — в качестве добавки к исходной железной руде без его предварительной обработки, так как при этом теряются цветные и драгоценные металлы.

Огарки, полученные сульфатизирующим обжигом пиритного сырья, могут быть успешно переработаны гидрометаллургическими способами.

Одним из приемлемых методов утилизации огарков является получение из них различных минеральных пигментов.

УТИЛИЗАЦИЯ СЕЛЕНОВОГО ШЛАМА

Содержащиеся в колчедане примеси соединений селена (0,002—0,02%) при обжиге колчедана переходят в газовую фазу в виде SeO_2 , который улавливается серной кислотой в промывном отделении. Под воздействием SO_2 обжигового газа диоксид селена, содержащийся в растворе серной кислоты, восстанавливается до металлического селена. Последний адсорбируется на огарковой пыли и вместе с серной кислотой частично осаждается в промывном отделении, накапливаясь в отстойниках и сборниках кислоты в виде так называемого бедного селенового шлама (до 5% Se). При дальнейшей очистке обжигового газа от брызг и тумана серной кислоты в мокрых электрофильтрах происходит выделение богатого селенового шлама (до 50% Se).

На сернокислотных заводах производится только предварительная обработка этих шламов с получением усредненного продукта, содержащего 10—12% селена. Технология выделения проста и хорошо описана в литературе [26, 127]. Метод обработки бедного шлама не отличается от процесса обработки богатого и состоит из следующих операций: разбавления шлама водой и подогрева раствора острым паром для довосстановления селена; фильтрования полученной пульпы и промывки ее 5%-ным раствором соды; сушки шлама при 90—100°C и приготовления усредненного шлама, содержащего 10—12% селена.

Этот процесс прост, не энергоемок и позволяет получить ценное исходное сырье, используемое для производства соединений селена, которые находят широкое применение в электронной промышленности, для производства стекла, в фотографии и т. д. Выход селена составляет 10—50 г/т сжигаемого колчедана (в среднем 30 г/т). Если учесть, что ежегодно в мире перерабатывается около 26—28 млн. т колчедана, то количество попутно получаемого селена составит 780—840 т/год.

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ SO_2 И ТУМАНА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Сернокислотные заводы являются потенциальным источником выбросов сернистого и серного ангидридов с отходящими газами. Количество и концентрация выбрасываемых с газами сернистых соединений зависят от типа используемого сырья и аппаратурного оформления процесса. Следует отметить, что сер-

ноокислотная промышленность является не основным источником выбросов SO_2 . В мировом масштабе доля SO_2 , выбрасываемого в атмосферу с технологическими газами сернокислотных заводов, составляет только 0,5% по сравнению с общим количеством SO_2 , выбрасываемым всеми наземными источниками. Основное количество SO_2 выбрасывается в атмосферу тепловыми электростанциями (~50%), транспортом (~20%), предприятиями цветной и черной металлургии (~25%) и нефтехимическими заводами (~3%).

Как указывалось в гл. I, объемы SO_2 , выбрасываемого в атмосферу, во многих странах мира превосходят миллионы тонн в год. Например, в США объем выбросов SO_2 составляет 27 млн. т/год, что эквивалентно 41,3 млн. т серной кислоты. Проблема утилизации SO_2 вышла за рамки одной страны и приобрела международный характер, поэтому в настоящее время ведут исследования, разработки, полупромышленные и промышленные испытания по улавливанию и концентрированию SO_2 как с целью очистки отходящих газов, так и с целью полезного использования серы. На основании этих исследований у нас и за рубежом опубликовано большое число работ и монографий [7, 26, 31, 32, 57, 135, 136].

Известные методы извлечения SO_2 из различных технологических газов можно подразделить на абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Абсорбционные, или мокрые, способы извлечения диоксида серы из отходящих газов основаны на поглощении его растворами аммиачных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, сульфита натрия Na_2SO_3 , едкого натра NaOH , соды Na_2CO_3 , суспензиями CaO , MgO , ZnO , известняка, а также некоторыми органическими растворами. При этом происходит химическое взаимодействие SO_2 с растворенным или суспендированным компонентом с последующим отделением образовавшегося соединения.

Адсорбционные, или сухие, методы заключаются в извлечении SO_2 с помощью твердых сорбентов, таких как активированный уголь (обычно с движущимся слоем адсорбента), карбонаты щелочных металлов, порошкообразный диоксид марганца, специально подготовленный торфоаммиачный сорбент и др.

Каталитические методы дают возможность непосредственно получать серную кислоту путем окисления SO_2 на различных катализаторах. В качестве последних используют диоксид марганца (пирролюзитный и озono-каталитический методы), активированный уголь (жидкостно-контактный метод) и надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, получаемая путем электролиза серной кислоты (радикально-каталитический метод).

Выбор приемлемого метода очистки отходящих газов от SO_2 зависит от поставленной цели. Возможно несколько путей: обезвреживание выхлопных газов с целью их санитарной очистки от SO_2 (например, известковый метод); поглощение SO_2 с непосредственным получением конечного продукта, используемого в

других производствах [аммиачный способ поглощения SO_2 растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ с получением товарных сульфита и гидросульфита аммония]; поглощение SO_2 с получением новых продуктов путем регенерации абсорбционных растворов (аммиачно-кислотные способы, позволяющие получать соли аммония и концентрированный SO_2) и непосредственное превращение SO_2 в серную кислоту.

В сернокислотном производстве целью утилизации SO_2 и SO_3 является как санитарная очистка отходящих газов, так и увеличение общего коэффициента использования серосодержащего сырья, достигаемое за счет превращения SO_2 в полезные продукты. С этой точки зрения необходимо остановиться на двух основных процессах утилизации SO_2 , нашедших промышленное применение:

- 1) использование для производства серной кислоты метода двойного контактирования в качестве одного из приемов снижения выбросов SO_2 с отходящими газами;
- 2) аммиачные способы очистки отходящих газов от SO_2 .

Метод двойного контактирования

Особенностью метода двойного контактирования является промежуточная абсорбция SO_3 из частично окисленной смеси SO_2 и SO_3 с последующим доокислением SO_2 . Это дает возможность достичь степени окисления SO_2 в SO_3 99,5—99,8% при концентрации SO_2 в исходной смеси 9—10 объемн. % для систем с использованием в качестве сырья колчедана и 12—15 объемн. % серы. Высокая степень окисления сернистого ангидрида в серный приводит к уменьшению выбросов SO_2 на 90% по сравнению с классической схемой.

Ниже приведена зависимость количества SO_2 , выбрасываемого с отходящими газами, от степени конверсии SO_2 в SO_3 для контактных систем [129]:

Степень конверсии, %	Выброс SO_2 с отходящими газами, кг/т H_2SO_4	Степень конверсии, %	Выброс SO_2 с отходящими газами, кг/т H_2SO_4
93	48,0	98	13,0
94	41,0	99	7,0
95	35,0	99,5	3,5
96	27,5	99,7	2,0
97	20,5	100	0,0

Следовательно, при степени окисления SO_2 в SO_3 , равной 99,5—99,7%, концентрация SO_2 в выбрасываемом газе не превышает ПДК (0,02—0,03 объемн. % SO_2).

Промышленное использование процесса получения H_2SO_4 двойным контактированием было освоено в ФРГ в 1964 г. фирмой Bayer [137], а первый завод построен в 1970 г. фирмой Monsanto для American Cyanamid Company (США). В СССР

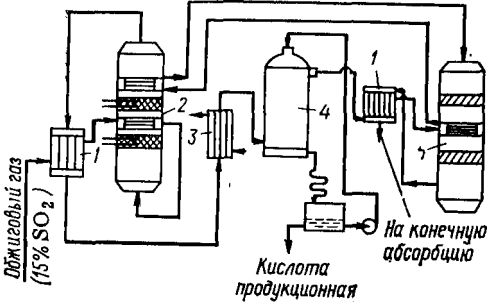


Рис. III.5. Схема получения серной кислоты методом двойного контактирования:

1 — теплообменник; 2 — первый контактный аппарат с двумя слоями псевдооживленного катализатора; 3 — холодильник; 4 — промежуточный абсорбер; 5 — второй контактный аппарат (два слоя катализатора).

этот процесс освоен для сернокислотного цеха производительностью 360 тыс. т/год [126]. В настоящее время в мире построено или строится около 200 цехов по производству серной кислоты этим методом, из них около 50 в США, из которых 60% работает на сере.

Имеется несколько вариантов этой схемы: 3+1, 3+2 и 2+2, т. е. три слоя контактной массы в первом аппарате и один или два слоя контактной массы — во втором аппарате после абсорбции, а также схема с двумя слоями контактной массы как в первом, так и во втором контактных аппаратах. Наиболее эффективной оказалась система типа 3+2 и 2+2. Принципиальная схема контактно-абсорбционного узла установки 2+2 представлена на рис. III.5.

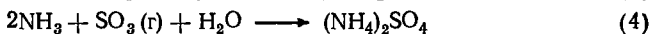
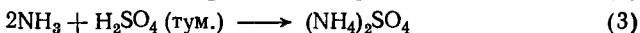
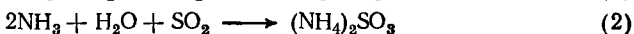
Сернистый газ (12—15 объемн. % SO_2) поступает в теплообменник, где подогревается до температуры зажигания катализатора (430—450°C) теплом отходящих газов и поступает в 1-й двухслойный контактный аппарат, где происходит конверсия SO_2 в SO_3 на 85% и на 92—94% — в трехслойном. Затем газ охлаждается и образовавшийся SO_3 абсорбируется в промежуточном абсорбере. Далее газ, содержащий около 2 объемн. % SO_2 , подогревается и поступает на вторую ступень окисления (2 слоя). Здесь происходит доокисление SO_2 в SO_3 (общая степень превращения 99,5—99,7%) с последующей абсорбцией SO_3 .

Отходящие газы очищаются от тумана серной кислоты и не требуют дополнительного извлечения SO_2 , так как его концентрация не превышает 0,02—0,04 объемн. %.

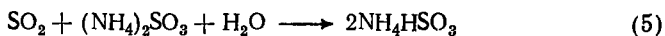
Основными преимуществами способа двойного контактирования являются увеличение степени контактирования SO_2 в SO_3 до 99,8%, а следовательно, и увеличение общей степени использования серосодержащего сырья, а также снижение концентрации SO_2 в выхлопных газах до 0,02—0,04%. К недостаткам процесса следует отнести некоторое усложнение схемы за счет установления дополнительного оборудования и непригодность системы к переработке газов, содержащих менее 8 объемн. % SO_2 .

Извлечение SO_2 и SO_3 из отходящих газов аммиачными растворами

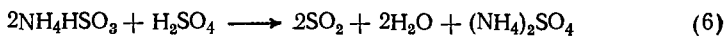
Развитие аммиачных способов очистки отходящих газов от SO_2 и SO_3 началось с применения водных растворов аммиака, позволяющих проводить очистку газа до 0,1 объемн. % SO_2 . Процесс включал стадии абсорбции SO_2 аммиачной водой и регенерации аммиака путем разложения абсорбционного раствора сульфита-гидросульфита аммония. Основным недостатком процесса является накопление в системе сульфата аммония за счет поглощения SO_3 и тумана серной кислоты и окисления сульфита-гидросульфита аммония в сульфат кислородом, содержащимся в отходящих газах. Соединения железа катализируют этот процесс, особенно на стадии регенерации, в результате чего 30—50% абсорбируемого SO_2 превращается в сульфат аммония. Кроме того, образующиеся соли сульфита-гидросульфита аммония уносятся с газом в виде мелкодисперсного бело-голубого тумана высокой плотности, что создает дополнительные потери SO_2 и NH_3 и загрязняет атмосферу. Химизм процесса может быть представлен в виде следующих уравнений:



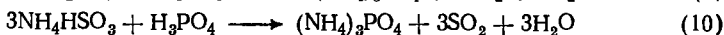
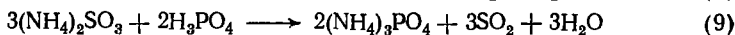
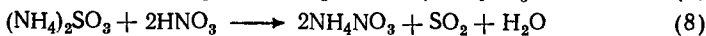
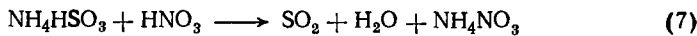
Следующей ступенью разработки этого процесса было применение исходного водного раствора сульфита аммония для абсорбции SO_2 и замена стадии термической десорбции NH_3 и SO_2 из абсорбционного раствора обработкой этого раствора кислотами, т. е.



и далее



или



Применение на первой стадии абсорберов распылительного типа, состоящих из распылительной, абсорбционной и сепарационной частей, или скрубберов Вентури привело к уменьшению выбросов тумана $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3 .

Из реакций (1) и (2) видно, что для удаления SO_2 из газа в виде гидросульфита аммония необходим 1 моль NH_3 , а в виде сульфита — 2 моль NH_3 , т. е. с точки зрения экономии NH_3 необходимо выводить раствор на регенерацию с максимальным содержанием NH_4HSO_3 . Однако достичь высокой степени очист-

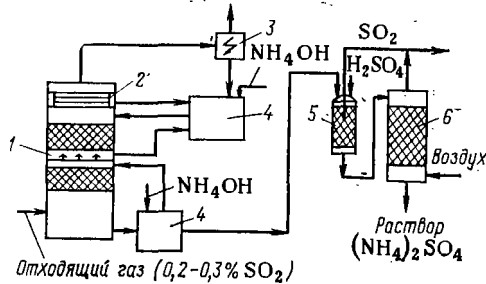


Рис. III.6. Схема очистки отходящих газов сернокислотного завода (фирма Дави-Пауа-газ):

1 — абсорбционная колонна; 2 — брызгоуловитель; 3 — электрофильтр; 4 — сборники; 5 — регенерационная башня; 6 — отдувочная башня.

Отходящий газ (0,2-0,3% SO₂)

ки с помощью только NH_4HSO_3 не представляется возможным вследствие высокого парциального давления SO_2 над раствором NH_4HSO_3 . Следовательно, идеальным решением проблемы могла быть двухступенчатая очистка газа: 1) обработка поступающего на очистку газа раствором с высоким количественным отношением гидросульфита к сульфиту аммония и 2) дообработка газа раствором с меньшим отношением гидросульфита к сульфиту для достижения высокой степени очистки от SO_2 .

Для регенерации абсорбционного раствора наиболее рациональным является использование серной кислоты, получаемой на этом же заводе. Обычно регенерацию раствора ведут в колонне насадочного типа; выделяемый 100%-ный SO_2 рециркулирует в сушильное отделение сернокислотного завода, а из 40%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получают кристаллический товарный сульфат аммония. Возможной областью использования $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является получение сложно-смешанных удобрений; например, при смешении его с диаммонийфосфатом получают удобрение типа 18—46—0.

Принципиальная схема процесса очистки отходящих газов аммиачными растворами приведена на рис. III.6 [138].

Существует много вариантов этой схемы. Так, в СССР на первой ступени абсорбции используют абсорбер распылительного типа (АРТ) [32]. Технологические параметры процесса отечественных установок приведены ниже:

Производительность установки по газу, м ³ /ч	60 000
Концентрация солей сульфита и гидросульфита в цикле орошения АРТ, г/л	600
Соотношение $[\text{SO}_3^{2-}] : [\text{HSO}_3^-]$ в растворе	0,8—1,3
Концентрация, %	
NH_4OH в растворе	20—25
H_2SO_4 , поступающая в колонну разложения	93—95
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворе сульфата аммония	40
Температура раствора на выходе из колонны разложения, °С	50—80
Давление газа перед абсорбером АРТ, Па	$3,99 \cdot 10^4$
Содержание SO_2 в отходящих газах, %	0,03
Степень очистки газа, %	90
Расходные коэффициенты, кг/т	
H_2SO_4 на разложение сульфит-гидросульфитного раствора аммиака	14
поглотительного раствора, м ³ /ч	4,87
	300

Процессы аммиачной очистки отходящих газов от SO_2 внедрены на многих отечественных и зарубежных заводах. Сущность способа остается той же, но имеются определенные отличия по аппаратурному оформлению процесса и последовательности стадий. Ниже приведем несколько таких примеров.

Система аммиачной очистки отходящих газов производительностью 500—3300 м³/мин, используемая на сернокислотных заводах, работает на газах, содержащих 0,2—0,5% SO_2 . Очистку проводят в колоннах насадочного или тарельчатого типа путем противоточной промывки газа раствором аммиака с образованием смеси сульфита и гидросульфита аммония, которую регенерируют либо окислением до $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, либо разложением серной кислотой [139].

Аналогичный процесс предлагает французский институт нефти. Разница заключается в том, что на стадии регенерации абсорбционный раствор разлагают до SO_2 , NH_3 и H_2O , а затем $\frac{2}{3}$ SO_2 восстанавливают до H_2S с получением газовой смеси с соотношением $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2 : 1$. Далее компоненты взаимодействуют между собой с образованием элементарной серы в виде расплава [140]. Газообразный аммиак возвращается в голову процесса. Преимуществом способа является его безотходность, простота аппаратурного оформления и отсутствие коррозии аппаратуры.

Сообщается, что в Румынии в промышленном масштабе очистка хвостовых газов сернокислотных заводов осуществляется либо аммиачной абсорбцией, либо путем использования метода двойного контактирования [141].

Другие методы утилизации SO_2 и SO_3 из отходящих газов

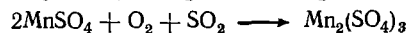
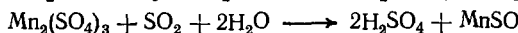
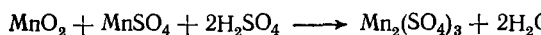
Из других методов очистки отходящих газов от SO_2 , наиболее перспективных для сернокислотного производства, следует отметить процесс Wellman — Lord, основанный на поглощении SO_2 растворами Na_2SO_3 с образованием NaHSO_3 , который затем разлагается при нагревании на SO_2 , H_2O и Na_2SO_3 . Последний выделяют из раствора в виде товарного продукта либо в виде маточного раствора направляют на стадию абсорбции. Как и в аммиачных методах, SO_2 может быть использован в производстве серной кислоты или превращен в элементарную серу [142]. Образующийся в процессе Na_2SO_3 непрерывно выводится из системы.

Заслуживают внимания такие методы утилизации SO_2 , которые позволяют непосредственно получать дополнительное количество серной кислоты путем каталитического окисления SO_2 , — кислотно-каталитический и озono-каталитический способы.

Кислотно-каталитический процесс основан на каталитическом окислении SO_2 в растворах серной кислоты. В качестве

катализаторов чаще всего используют диоксид марганца, активированный уголь или уголь, обработанный иодистоводородной кислотой, а также растворы, содержащие элемент, способный образовывать комплексы с SO_2 , стимулирующие окисление его в SO_3 .

Метод с использованием диоксида марганца в качестве катализатора разработан в НИУИФ и внедрен на одном из отечественных заводов [126]. Химизм процесса можно представить в виде следующих уравнений:



Метод позволяет очистить газ от SO_2 на 85—90%.

Основные технологические показатели процесса:

Исходная концентрация SO_2 , %	0,15—0,25
Концентрация H_2SO_4 , %:	
в первом абсорбере	15—25
во втором абсорбере	5—10
Концентрация ионов Mn^{2+} в кислоте, масс. %	
в первом абсорбере	0,05—0,15
во втором абсорбере	0,02—0,05
Линейная скорость газа в абсорбере, м/с	0,8—0,9
Плотность орошения абсорбера, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	20—25

Активация ионов марганца в растворе серной кислоты при помощи озона приводит к увеличению скорости окисления SO_2 в SO_3 и более глубокой очистке газов от SO_2 . Расход озона составляет 1 кг на 44 кг окисляемого SO_2 .

Известен способ окисления SO_2 при помощи MnO_2 , нанесенного на носитель (пемза или керамический материал). Регенерация MnO_2 осуществляется окислением образующегося MnSO_4 воздухом или кислородом в растворе H_2SO_4 . Отработанный раствор нейтрализуют аммиаком и из насыщенного раствора кристаллизуется $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; маточник направляют на абсорбцию. Содержание SO_2 в отходящем газе не превышает 0,01 объемн. % [143].

Описанный в работе [144] процесс очистки отходящих газов от SO_2 (~0,3 объемн. %) осуществляют в две ступени. Он основан на использовании в качестве катализатора ионов Fe^{+3} или смеси их с Mn^{2+} . На 1-й ступени очистка от SO_2 осуществляется 40%-ным раствором H_2SO_4 ; при этом содержание SO_2 в газе снижается до 0,004—0,006 объемн. %. Далее абсорбент поступает в нижнюю часть окислительной колонны, куда подается воздух и катализатор в количестве 0,1—0,25% (от массы абсорбента) в виде соединений трехвалентного железа или же смеси Fe^{+3} и Mn^{+2} (0,12% и 0,06% соответственно). Жидкофазное окисление SO_2 в SO_3 протекает при температуре 50—70°C,

при этом часть серной кислоты отводят в виде продукции, а остальную часть — на рециркуляцию.

Следует отметить несколько оригинальных приемов утилизации SO_2 из отходящих газов, находящихся в данный момент на стадии лабораторных или полупромышленных испытаний, например, обработка отходящих газов щелочными сточными водами или щелочными шламами, образующимися при получении Al_2O_3 .

Сравнение используемых процессов улавливания SO_2

Как показано выше, основными методами утилизации SO_2 и SO_3 из отходящих газов являются либо аммиачные способы их очистки, либо переход на технологию производства серной кислоты методом двойного контактирования, позволяющего увеличить степень окисления SO_2 в SO_3 до 99,8%. Наибольшая степень окисления SO_2 в SO_3 в классической схеме может быть достигнута 98% благодаря усовершенствованию используемого оборудования и соблюдению оптимальных значений технологических параметров (концентрация SO_2 и O_2 в газе, температура, концентрации кислот, используемых для осушки и абсорбции).

Выбор метода очистки или утилизации отходящих газов может быть сделан на основе данных технико-экономических расчетов.

В работе [145] проведено сравнение экономических показателей процессов получения серной кислоты по схеме с двойным контактированием и по классической схеме с использованием аммиачной очистки отходящих газов. Исходная стоимость сырьевых материалов (в фунтах стерлингов) приведена ниже:

Серная кислота	15
Аммиак	100
Пар	1

Капитальные затраты составляют 15% от общих; стоимость 1 кВт·ч энергии — 1,2 пенса.

Для сравнения выбрано 5 вариантов производства контактной серной кислоты одной и той же производительности: три варианта — для обжиговых газов концентрацией 10 объемн. % (А — двойная абсорбция; Б — аммиачная очистка с компенсацией расходов на аммиак в виде сульфата аммония; В — аммиачная очистка без компенсации расходов на аммиак) и два варианта систем, работающих на газе, содержащем 5 объемн. % SO_2 (Г — двойная абсорбция, Д — аммиачная очистка с компенсацией расходов за счет серной кислоты, получаемой из регенерируемого SO_2). Данные этих расчетов приведены на рис. III.7.

Рассмотрим вначале случаи А, Б, В. Как видно из приведенного расчета, наиболее выгодным методом является аммиачная абсорбция с компенсацией стоимости аммиака в виде сульфата аммония (товарная продукция). Сравнительно метод двойного контактирования для систем, работающих на газе, содержащем 10 и 5 объемн. % SO_2 , видно, что сумма капитальных затрат значительна для систем с низкоконцентрированным газом, она возрастает более чем в два раза по сравнению с системами, работающими на концентрированном газе. Метод аммиачной абсорбции по сравнению с двойным контактированием в случае использования 5%-ного по SO_2 газа также более выгоден.

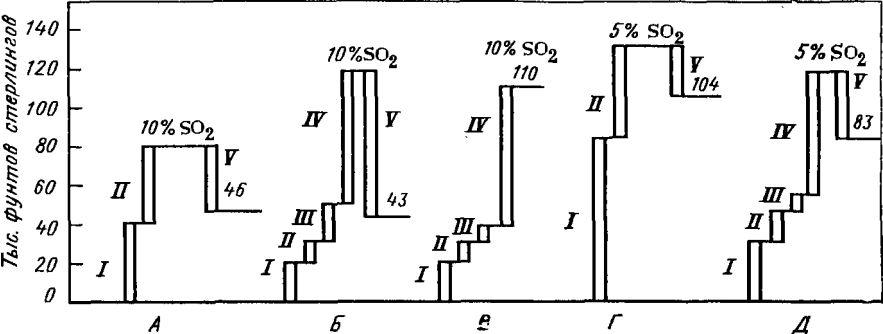


Рис. III.7. Сравнение эксплуатационных расходов на очистку выбросов SO₂ в сернокислотных системах:

I — капитальные расходы; II — стоимость сырья и вспомогательных материалов; III — расходы на очистку отходов; IV — стоимость аммиака; V — компенсация расходов.

Таким образом, метод двойного контактирования экономически оправдан для систем, работающих на обжиговом газе, содержащем 10% и выше SO₂. Причем, следует отметить, что чем выше производительность системы, тем процесс двойного контактирования становится более выгодным. Поэтому для вновь строящихся контактных систем производительностью 1000—2000 т/сут H₂SO₄ метод двойного контактирования является предпочтительным. Для систем с малой производительностью и уже построенных цехов использование метода аммиачной абсорбции с регенерацией абсорбционных растворов является решением проблемы очистки отходящих газов.

Рассматривая методы очистки серосодержащих газов сернокислотного производства, необходимо отметить процессы получения серной кислоты из серы под давлением 0,49—4,9 МПа. Наряду с такими преимуществами этих схем, как увеличение производительности установок, снижение металлоемкости основного оборудования и экономия производственных площадей, получение серной кислоты при повышенном давлении дает возможность свести к минимуму выбросы SO₂, так как степень его конверсии достигает 99,8—99,97%, а общие потери SO₂ составляют около 0,2 кг/т производимой кислоты [146]. Широкое внедрение таких установок в промышленность приведет к резкому снижению потерь SO₂, а следовательно, к увеличению степени использования серосодержащего сырья.

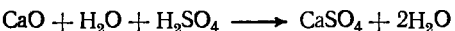
Таким образом, в настоящее время разработаны различные методы улавливания сернистого ангидрида. Для технологии серной кислоты наиболее приемлемым является метод аммиачной абсорбции, позволяющий не только очищать отходящие газы от SO₂ до ПДК, но также получать товарные продукты в виде сульфита и гидросульфита аммония. Другой путь предотвращения выбросов сернистого ангидрида в атмосферу — переход к системам с двойным контактированием, позволяющим достичь степени превращения SO₂ в SO₃ до 99,5—99,7%. Экономический анализ этих двух методов показывает, что метод двойного контактирования наиболее приемлем для сернокислотных заводов

большой единичной мощности, работающих на концентрированных газах (10% SO₂ и выше). Для систем невысокой производительности или с низкой концентрацией SO₂ в обжиговых газах и уже работающих контактных систем использование аммиачных методов улавливания SO₂ с последующей регенерацией абсорбционных растворов является рациональным решением проблемы.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Расход воды на 1 т серной кислоты составляет 40—60 м³/т, однако основное ее количество расходуется на охлаждение кислоты, в то время как технологическая вода составляет около 1,5 м³/т. Основное количество кислых стоков образуется за счет утечки и проливов кислоты в отделении мокрой очистки газа, абсорбционном, сушильном отделениях и в процессах охлаждения кислоты.

Для обезвреживания этих стоков наиболее приемлемым решением является нейтрализация их известью или содой с последующей рециркуляцией воды и удалением осадков. Основной стадией процесса является нейтрализация стоков до pH ≥ 6 с автоматическим регулированием процесса. Наиболее предпочтительна нейтрализация известью:



В этом случае происходит осаждение иона SO₄⁻² в виде сульфата кальция. После осветления и охлаждения вода может быть присоединена к общей канализационной системе либо направлена на рециркуляцию.

Одним из путей решения проблемы стоков в сернокислотной промышленности является замена водяного охлаждения серной кислоты воздушным, что привело бы к значительному сокращению потребления воды в производстве H₂SO₄.

Глава IV

ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ

Производство экстракционной фосфорной кислоты

Фосфорная кислота является основным сырьем для производства фосфорных удобрений, кормовых добавок, инсектицидов и других фосфорсодержащих продуктов. Общее мировое потребление фосфатного сырья в настоящее время составляет более

Таблица IV.1. Химический состав фосфатного сырья различных месторождений [147]

Тип и источник фосфатного сырья	Химический состав, %					
	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F
Бразилия	32,9	44,3	6,1	—	5,9	—
СССР (кольские апатиты)	38,2	51,4	0,1	0,8	1,8	3,3
Мексика	31,3	34,8	1,8	—	20,0	0,2
Марокко	32,8	51,9	0,2	0,4	2,3	4,2
Тунис	27,5	45,9	0,6	1,4	7,8	3,5
США:						
теннесси́йская порода	25,3	36,0	2,8	5,6	25,3	2,5
Северная Каролина	30,7	49,1	0,7	0,5	3,4	3,7
Айдахо	29,2	41,8	1,6	2,7	14,6	3,1
флоридский гравий	32,0	47,4	2,1	1,0	8,2	3,9
флоридская щелочная зона	20,0	21,2	3,1	9,0	44,8	1,4
калифорнийский морской песок	31,2	46,9	1,4	0,8	2,7	—
Оклахома	27,7	39,0	1,6	2,3	16,0	3,0
Монтана	29,7	46,5	0,9	1,3	12,2	3,1

150 млн. т в год, из них около 90% расходуется на производство товарной продукции, используемой в сельском хозяйстве (минеральные удобрения, кормовые добавки, пестициды и т. д.). Ниже приведены мировые запасы фосфатного сырья по странам [147], а в табл. IV.1 — химический состав различных месторождений фосфатных руд:

	Запасы, тыс. т		Запасы, тыс. т
Алжир	1 016 000	Марокко	1 000 000
Бразилия	573 000	Тунис	1 500 000
Канада	181	СССР	7 568 000
Египет	179 000	США	13 290 000
Европа (без СССР)	435 126	Другие	338 668
Мексика	214 500		

Всего . . . 26 168 475

Согласно прогнозам, мировое производство и потребление фосфатного сырья в 80-е годы будет составлять около 170 млн. т/год, темпы роста его производства в этот период будут несколько ниже, чем в 70-е годы. Разведанные мировые запасы фосфатного сырья составляют 26,2 млрд. т, которых при нынешнем уровне потребления будет достаточно более чем на 150 лет.

Около 85% фосфатного сырья используется для производства минеральных удобрений — это фосфаты кальция, аммония, комплексные и сложно-смешанные удобрения. Технология получения фосфорсодержащих удобрений основана на разложении природных фосфатов кислотами (фосфорной, серной, азотной) или их термическом разложении. Наиболее рациональный способ получения фосфорных удобрений — обработка фосфатов фосфорной кислотой, так как в этом случае получают концентрированные удобрения. Следовательно, фосфорная кислота яв-

Таблица IV.2. Производство фосфорной кислоты (в т P_2O_5) [9]

Страна	1977 г.	1978 г.	1979 г.	1980 г.	1981 г.
Бельгия	357 700	373 500	399 800	—	—
Канада	555 690	553 848	732 603	807 904	743 775
Чехословакия	16 888	35 362	55 910	61 070	52 510
Финляндия	98 162	126 260	163 875	—	182 842
ФРГ	331 000	333 000	331 000	—	330 000
Италия	268 000	262 000	278 000	474 351	442 688*
Великобритания	501 772	499 455	466 572	495 764	447 198
США	7 687 000	8 695 000	9 241 000	9 884 000	8 994 000

* 83% H_3PO_4 .

ляется основным исходным сырьем в производстве фосфорных удобрений. Мировое производство фосфорной кислоты в настоящее время превышает 20 млн. т/год. В табл. IV.2 приведен объем производства фосфорной кислоты в некоторых странах мира.

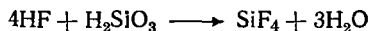
Известны два основных способа промышленного производства фосфорной кислоты: экстракционный и термический. Наибольшее распространение на практике нашел метод сернокислотной экстракции. Основные стадии производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с указанием образующихся в процессе отходов представлены на рис. IV.1.

Процесс протекает по следующему суммарному уравнению:



В зависимости от температуры процесса и концентрации P_2O_5 в растворе сульфат кальция (фосфогипс) выделяется в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (дигидратный режим), $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (полугидратный режим) и $CaSO_4$ (ангидритный режим). Промышленное распространение нашли первые два режима.

Образующийся фтористый водород взаимодействует с H_2SiO_3 :



При этом SiF_4 частично выделяется в газовую фазу, а частично остается в растворе ЭФК в виде H_2SiF_6 .

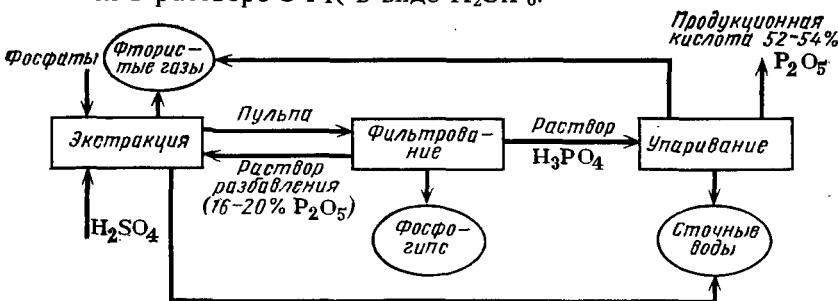


Рис. IV.1. Основные стадии получения экстракционной фосфорной кислоты.

Таблица IV.3. Состав ЭФК, полученной различными способами [149] (в масс. %)

Кислота	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	F
Из апатитов (дигидратная)	25—32	1,8—2,8	0,8—1,1	0,5—1	0,2—0,4	1,5—1,8
Из фосфоритов Каратау (дигидратная)	20—22	2—3	1,6—1,8 и 1,8—2,5 MgO		0,3—0,5	1,5—1,8
Из апатита (полугидратная)	47—48	0,2—0,4	0,9—1,1		0,1—0,2	0,5—0,7
Упаренная	52—56	3,5—5,0	—		—	0,2—0,4

Основными преимуществами экстракционного процесса являются его простота и возможность производства более дешевой фосфорной кислоты по сравнению с термической кислотой, что делает этот способ доминирующим. Так, из 18 млн. т фосфорной кислоты, произведенной в мире в 1978 г., 90% приходилось на долю ЭФК и только 10% — на долю термической H₃PO₄ [148].

Основным недостатком сернокислотной экстракции является то, что получаемая ЭФК загрязнена примесями полуторных оксидов (Al₂O₃, Fe₂O₃), соединениями фтора и CaSO₄. В табл. IV.3 приведен состав ЭФК, полученной различными способами.

Необходимо отметить основные направления развития этой технологии, ставящие своей целью увеличение степени использования P₂O₅, уменьшение количества образующихся отходов или разработку рациональных методов их утилизации:

разложение фосфатного сырья в дигидратном процессе с разделением его по стадиям разложения, кристаллизации и дозревания пульпы с предварительным обезвоживанием последней в циклонах;

улучшение процесса фильтрования фосфогипса путем добавки в пульпу поверхностно-активных веществ и перехода на полугидратный процесс с использованием добавок, стабилизирующих CaSO₄·0,5 H₂O;

разработка нового и усовершенствование существующего оборудования путем применения термически- и коррозионно-стойких материалов, а также кислотостойкой и прочной фильтровальной ткани, позволяющей более полно отмывать P₂O₅ от фосфогипса;

разработка, усовершенствование и промышленное испытание полугидратно-дигидратного способа, позволяющего получать фосфогипс, пригодный для непосредственного использования в качестве вяжущего материала;

освоение технологии получения ЭФК из бедного фосфатного сырья различных месторождений СССР, включая разнообразные методы его обогащения [150];

усовершенствование систем абсорбционного улавливания и очистки фтористых газов;

разработка различных методов утилизации фосфогипса и шламов станции нейтрализации сточных вод;

очистка экстракционной фосфорной кислоты с помощью органических растворителей или обработкой ее солями, способными осаждать соединения фтора в виде нерастворимых соединений.

Производство фосфорных удобрений

Рассматривая производство минеральных удобрений с точки зрения образования отходов, необходимо отметить, что общим для всех технологий является образование газообразных фторсодержащих выбросов и сточных вод, содержащих соединения фтора и P_2O_5 в виде H_3PO_4 и суспендированных частиц. Состав и количество отходящих газов и стоков зависит от способа производства и используемого оборудования. Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных методов утилизации этих выбросов, необходимо отметить некоторые тенденции и реальные пути усовершенствования различных методов производства удобрений, способствующие значительному снижению объема технологических выбросов.

Основной тенденцией развития промышленности минеральных удобрений является дальнейшее наращивание мощностей по производству комплексных и концентрированных туков со средним содержанием питательных веществ 40 масс. %. В СССР ежегодный прирост производства таких удобрений составляет 25% против 9% — для всех туков в целом [126].

Среди концентрированных фосфорных удобрений (двойной суперфосфат, аммофос, нитроаммофоска) и различных тукосмесей аммофос будет занимать ведущее положение. Снижение выбросов отходящих газов в этих производствах возможно путем использования высокоэффективного оборудования. Например, в производстве аммофоса объем отходящих газов значительно уменьшается при замене распылительных сушилок аммонизатором-гранулятором, разработанным в НИУИФ [126]. Ниже приведен объем отходящих газов (в m^3/t аммофоса) при использовании различного оборудования:

Распылительные сушилки	10 000—120 000
Барабанные грануляторы-сушилки (БГС)	6000
Аммонизаторы-грануляторы (АГ)	3700—3800

Сокращение объема выбросов достигается за счет уменьшения влажности пульпы, подаваемой на сушку (15—25%). Это привело к разработке технологии получения аммофоса без стадии сушки, путем ступенчатой нейтрализации разбавленной H_3PO_4 (20% P_2O_5). При этом в состав отходящих газов входят, в основном, соединения фтора, переходящие в конденсат.

При получении нитроаммофоски с использованием аппаратов АГ и БГС объем газов составляет 5—7 тыс. м³/т. Уменьшение объема отходящих газов возможно путем испарения всей влаги, содержащейся в кислотах (H₃PO₄, HNO₃), в вакуум-выпарных аппаратах с получением расплава (NP), который затем гранулируют методом кристаллизации и охлаждения на поверхности твердой фазы. Отходящие газы не нуждаются в дополнительной очистке. Таким образом, разработка бессушковой технологии получения комплексных удобрений приведет к решению проблемы утилизации отходящих газов этих производств.

Это же относится и к производству двойного суперфосфата, использование в котором распылительно-кипящей сушилки-гранулятора (РКСГ), разработанной в НИУИФ, значительно уменьшает объем выбрасываемых газов. Внедрение камерно-поточного способа производства суперфосфата исключает недостатки камерного способа (неорганизованные выбросы фтора на складе) и поточного (большие объемы выбрасываемых газов и получение малоцентрированных растворов H₂SiF₆, непригодной для производства фтористых солей).

УТИЛИЗАЦИЯ (ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ) ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

При переработке фосфатного сырья в удобрения на всех стадиях технологического процесса происходит выделение газообразных фтористых соединений. Их количество и состав газовой фазы зависят от технологии обработки фосфатного сырья. В табл. IV.4 приведены данные, характеризующие степень выделения соединений фтора в газовую фазу, их состав и концентрацию для различных видов сырья.

Как видно из данных табл. IV.4, концентрация фтористых соединений в отходящих газах различных процессов, перерабатывающих фосфатное сырье, колеблется в широких пределах — от 0,1 до 30 г/м³. Кроме того, состав этих соединений также различен. Обычно в отходящих газах фтор присутствует в виде HF, SiF₄ и паров H₂SiF₆. В процессах гранулирования, сушки и обработки фосфатного сырья отходящие газы содержат также пыль, которая улавливается вместе с фтористыми соединениями и растворяется в растворе H₂SiF₆, загрязняя ее P₂O₅.

Если рассматривать баланс фтора в промышленности минеральных удобрений, то распределение его (в долях от общего количества), поступающего с сырьем, будет следующим: 30% полезно используется в виде H₂SiF₆, около 60% уходит в готовый продукт (удобрения), примерно 9% теряется со сточными водами и 1% содержится в выхлопах [126].

Таким образом, принимая во внимание, что мировые запасы фосфатного сырья составляют около 26 млрд. т, а среднее содержание в них фтора составляет 3 масс. %, то даже при 30%-ном его использовании реальное количество фтора, которое может быть превращено в товарную продукцию, составит 234 млн. т.

Таблица IV.4. Степень выделения соединений фтора из различного фосфатного сырья

Процесс	Сырье	Степень выделения, % от содержания в сырье	Состав газа	Концентрация, г/м ³	Источник
ЭФК — дигидратный процесс, экстрактор (28—30% P ₂ O ₅)	Кольский апатит	3—5	HF, SiF ₄	0,1—0,4	[151]
ЭФК — дигидратный процесс (21% P ₂ O ₅)	Фосфориты Каратау	3	HF, SiF ₄	—	[152]
То же, улучшенный (22—24% P ₂ O ₅)	То же	8	HF, SiF ₄	—	[152]
Упаривание ЭФК	Кольский апатит	80—90% (от содержащегося в кислоте)	2HF, SiF ₄	6—8	[151]
Получение простого суперфосфата	То же	80—90	SiF ₄ , H ₂ SiF ₆	15—30	[151]
То же	Флоридские фосфаты	80—90	То же	15—25	[153]
Получение двойного суперфосфата (камерный процесс)	Кольский апатит	1—3	HF, SiF ₄	0,1—0,6	[151]
То же (поточный метод)	То же	50—60	То же	3—4	[151]
Обесфторивание фосфатов	»	93—97	»	5	[151]
Получение аммофоса	»	1—2	—	0,1—0,3	[151]
Сушка и прокаливание фосфогипса	»	—	HF, SiF ₄	0,3—0,7	[151]

Количество утилизируемого фтора в различных производствах (в кг/т 100% P₂O₅) составляет: ЭФК — 50; двойного суперфосфата по поточной схеме — 40 и простого суперфосфата — 30. В остальных процессах переработки фосфатного сырья фтор практически теряется либо со сточными низкоконцентрированными по фтору водами, либо с отходящими газами. В табл. IV.5 приведена структура распределения производственного фтора в различных процессах.

Таким образом, наблюдающаяся тенденция развития промышленности минеральных удобрений по пути увеличения выпуска концентрированных форм значительно изменит и структуру производства фтористых соединений. Так, если в 1975 г. 38% производственного фтора было получено при производстве простого суперфосфата, то к 1990 г., в связи с сокращением выпуска низкоконцентрированного одинарного суперфосфата, эта величина уменьшится до 6%. И наоборот, увеличение производства комплексных концентрированных удобрений, например, нитроаммофоски (фосфорнокислотным способом), приводит к увеличению производства производственного фтора до 26,5% в 1980 г., по сравнению с 11,5% в 1975 г.

Таблица IV.5. Распределение производимого фтора, получаемого в виде готовой продукции в технологии фосфорных удобрений (в %) [126]

Производство	1975 г.	1980 г.	1990 г.
Простой суперфосфат	38,05	18,27	6,00
Двойной суперфосфат			
камерный	11,75	7,59	2,69
камерно-поточный	3,10	10,04	6,52
поточный	17,30	9,04	11,29
ретурный	—	6,64	22,75
Аммофос			
на неупаренной кислоте	—	—	—
на упаренной кислоте	11,20	19,64	18,11
Нитрофоска	—	—	—
Нитроаммофоска			
фосфорнокислотная	11,50	22,65	26,50
азотнокислотная	—	—	—
Обесфторенные фосфаты	7,50	6,10	6,14
<i>Итого:</i>	100	100	100

Для извлечения фтора из отходящих газов, образующихся при производстве комплексных и сложно-смешанных удобрений, необходимо применение более совершенных методов и приемов по сравнению с очисткой газов, например, в производстве простого суперфосфата, где фтор присутствует в высоких концентрациях. Расширение областей применения фтора (ядерная энергетика, пластмассы, моторные топлива, фреоны, стекло, керамика, цветная и черная металлургия и т. д.) ставит перед промышленностью минеральных удобрений задачу увеличения выхода фтора с единицы фосфатного сырья в полезно используемые продукты. Ниже рассматриваются конкретные технологические схемы извлечения фтористых соединений из отходящих газов производства удобрений, которые внедрены в производство или прошли полупромышленные испытания, либо являются разработками сегодняшнего дня, а затем процессы переработки кремнефтористоводородной кислоты как одного из основных продуктов, получаемых в результате абсорбционной очистки газов.

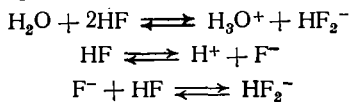
Отходящие технологические газы содержат фтористые соединения, в основном, в виде HF и SiF₄. Очевидно, для правильного выбора метода их утилизации следует рассмотреть некоторые физико-химические свойства фтористого водорода и тетрафторида кремния.

Фтористый водород кипит при температуре 19,9 °С и давлении 0,1 МПа. Он хорошо растворим в воде; содержание его паров над водными растворами зависит от концентрации HF в воде и от температуры. Например, для 20%-ной плавиковой кис-

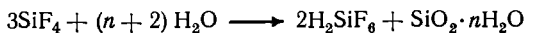
лоты содержание HF в газовой фазе при различных температурах следующее [149]:

$t, ^\circ\text{C}$	20	50	75
$C_{\text{HF}}, \text{ мг/л}$	0,5	4,5	17,5

В водных растворах HF сильно диссоциирован:



При нормальных условиях тетрафторид кремния — газ. Его критическая температура $14,5^\circ\text{C}$ и давление $3,67 \text{ МПа}$. Так же, как и HF, он хорошо растворим в воде с образованием кремнефтористоводородной кислоты:



В парах над растворами кремнефтористоводородной кислоты находятся HF и SiF_4 , причем их содержание и соотношение зависят от концентрации кремнефтористоводородной кислоты и температуры. Ниже приведено общее содержание фтора в газовой фазе над растворами H_2SiF_6 при различной температуре:

$C_{\text{H}_2\text{SiF}_6}, \text{ масс. \%}$	2,31	7,52	9,34	12,69
$t, ^\circ\text{C}$:				
50	0,0049	0,0246	0,0508	0,0914
70	0,01	0,0408	0,0841	0,1104

Из свойств HF и SiF_4 , приведенных выше, следует, что при пониженных температурах вода является хорошим абсорбентом этих газов. Введение в раствор добавок в виде солей, щелочей и т. д., которые связывают ионы HF_2^- , F^- и SiF_6^{2-} , способствует уменьшению парциального давления HF и SiF_6^{2-} над раствором, что приводит к более глубокой очистке газа от этих соединений. Поэтому при очистке фторсодержащих газов преобладают абсорбционные способы.

Разработанные или разрабатываемые адсорбционные методы не находят широкого промышленного применения, так как процессы десорбции являются энергоемкими и сорбент зачастую теряет свою адсорбционную способность в результате многократного использования. В настоящее время разработано огромное количество способов извлечения фтористых соединений из технологических газов. Они различаются между собой типами применяемых абсорбентов (адсорбентов) и аппаратным оформлением процесса. Выбор типа абсорбента (адсорбента) и используемого оборудования зависят прежде всего от характеристики промышленного газа (температуры, концентрации фтора в газе и др.), а также от преследуемой цели (получение фтористых продуктов, обезвреживание отходящих газов или совмещение этих двух целей, что чаще всего наблюдается на практике).

При выборе необходимой для улавливания фтористых газов абсорбционной аппаратуре следует провести предварительный анализ пригодности различных типов абсорберов с точки зрения их эффективности, энергетических затрат и степени засорения. Рассматривая три наиболее распространенных типа аппаратов: насадочные, циклонные и распылительные, — можно наметить следующий порядок их преимущественного распределения по эффективности: 1) насадочные, 2) распылительные, 3) циклонные; по степени засорения и гидравлическому сопротивлению 1) распылительные, 2) циклонные, 3) насадочные; по энергоемкости: 1) насадочные, 2) распылительные, 3) циклонные.

Таким образом, использование аппаратов распыливающего типа для абсорбции фторсодержащих газов является наиболее приемлемым. Усовершенствование конструктивных элементов абсорбционных распылительных башен, например путем разработки тарелок определенной конструкции или движущихся насадок, во многих случаях позволяет достичь более высокой степени извлечения фтористых соединений с получением кремнефтористоводородной кислоты, пригодной для дальнейшей переработки без предварительного концентрирования).

В последнее время в СССР интенсивно ведутся работы по использованию различных абсорберов распыливающего насадочного типа, таких как аппараты с подвижной насадкой, с орошаемой взвешенной насадкой, инерционно-турбулентные аппараты с подвижной насадкой и с фонтанирующим слоем орошаемой насадки [154]. В табл. IV.6 приведены обобщенные данные по эффективности различных типов абсорберов для поглощения фтористых газов водой, растворами кремнефтористоводородной кислоты или известковым молоком [155]. Наибольшей степенью извлечения обладают скрубберы Вентури, абсорберы с орошаемой взвешенной насадкой и с провальными решетками. При использовании абсорберов с орошаемой взвешенной насадкой для всех исследуемых систем $2\text{HF} + \text{SiF}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HF} + \text{SiF}_4 - 9\% \text{H}_2\text{SiF}_6$ и $2\text{HF} + \text{SiF}_4 - 1,5\% \text{Ca}(\text{OH})_2$ степень извлечения фтора составляет около 90%, а гидравлическое сопротивление колеблется от 8 до 15 кПа в зависимости от системы.

Наиболее традиционным способом извлечения фтористых соединений из газов суперфосфатного производства является промывка газов водой в механических камерах с разбрызгивающими валками и с последующим доулавливанием примесей в полых башнях [149]. Этот метод применяется для газов, содержащих 10—15 г/м³ фтористых соединений в пересчете на фтор. Он не отличается высокой эффективностью, так как в результате гидролиза SiF_4 выпадает $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который налипает на механические разбрызгивающие устройства, препятствуя нормальному контакту между жидкой и газовой фазами.

В некоторых случаях для тех же целей используют последовательно установленные полые башни с разбрызгивающими устройствами (форсунками), более пригодные с точки зрения

Таблица IV.6. Сравнительная характеристика абсорбционных колонн различных конструкций [155]

Абсорбер	Система	Скорость газа, м/с	Плотность орошения, м ³ /(м ² ·ч)	Гидравлическое сопротивление, Па	Объемный коэффициент абсорбции, тыс. ч-1	Степень абсорбции, %
Механический абсорбер (частота вращения валков 420—450 об/мин)	SiF ₄ —H ₂ O	—	Глубина погружения валков 30 мм	600—750	2—3,4	30—35
Абсорбер с плоскопараллельной насадкой	SiF ₄ —H ₂ O	1—1,6	6,2—56	15—25	3	60—80
Скруббер Вентури	SiF ₄ —15% H ₂ SiF ₆	—	—	—	6	90—98
Абсорбер с провальными тарелками (три тарелки)	SiF ₄ —H ₂ O	0,8—1,4	0,135—0,52	—	18—27	94—99
Абсорбер с орошаемой взвешенной шаровой насадкой	SiF ₄ —H ₂ O	3,0—5,0	6,4	800—1200	30—50	90—92
	SiF ₄ —9% H ₂ SiF ₆	3,0—4,0	6,4	800—1200	25—35	88—90
	SiF ₄ —1,5% Ca(OH) ₂	3,0—5,0	6,4	900—1500	20—38	70—90
Абсорбер с хордовой насадкой	SiF ₄ —H ₂ O	1,3—1,95	6,7—18,5	200—300	5—8	77—88
	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	1,5	3,6	1580—1660	7	92—95
Насадочный абсорбер (кольца 25×25 мм)	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	0,6—1,6	6,7—15,3	200—300	2,7—6,4	80—92
Абсорбер с хордовой насадкой	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	—	—	—	—	—
Абсорбер с плоскопараллельной насадкой:	—	—	—	—	—	—
	из поливинилхлоридной ткани	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	1,3	3,5—5,8	10—20	1,4—2,5
из текстолитовых пластин	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	1,5—2,0	13,4—18,6	15—25	1,5—4,5	40—90
Абсорбер с колпачковыми тарелками (две тарелки)	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	2,0	—	1500	—	97
Скруббер Вентури (диаметр горловины 90 и 120 мм)	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	50—90*	0,8—1,5 л/м ³	—	—	95
Абсорбер с орошаемой взвешенной шаровой насадкой**	2HF+SiF ₄ —H ₂ O	3,0—5,0	6,4	800—1200	—	92—96
	2HF+SiF ₄ —9% H ₂ SiF ₆	3,0—4,0	6,4	800—1200	—	90—94
	2HF+SiF ₄ —1,5% Ca(OH) ₂	3,0—5,0	6,4	900—1500	—	75—92
Абсорбер АРТ (двухконусный)	HF—H ₂ O	5,2—6,2	56—83	1170—1460	20—30	93—97
Скруббер Вентури бесфорсуночный (диаметр горловины 270 мм)	HF—5% Na ₂ CO ₃	20—22*	—	1000—1300	6—12	84—96
Абсорбер с орошаемой взвешенной шаровой насадкой	HF—H ₂ O	3,0—5,0	6,4*	800—1200	40—70	94—98
	HF—9% H ₂ SiF ₆	3,0—4,0	6,4	800—1200	40—55	92—95
	HF—1,5% Ca(OH) ₂	3,0—5,0	6,4	900—1500	30—55	80—93

* Скорость газа отнесена к сечению горловины.

** Данные других авторов.

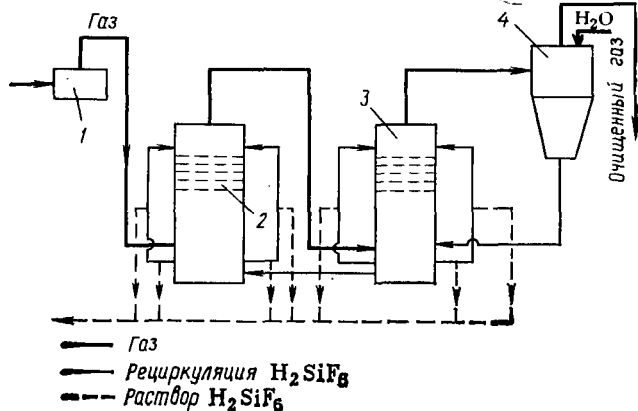


Рис. IV.2. Схема двухступенчатой абсорбции фтористых газов:

1 — суперфосфатная камера; 2, 3 — абсорбционные камеры; 4 — брызгоуловитель.

простоты обслуживания и очистки. Однако отходящие из таких установок газы содержат 0,1—0,2 г/м³ фтора, что превышает его предельно допустимые концентрации в выбросах. Концентрация получаемой кремнефтористоводородной кислоты — 10—12% H_2SiF_6 — достаточна для ее использования в производстве фтористых солей.

В ГДР разработан процесс абсорбции фтористых газов суперфосфатного производства, позволяющий получать кремнефтористую кислоту концентрации до 30% H_2SiF_6 . При этом степень извлечения фтора превышает 99%, а его концентрация в отходящем газе составляет 30 мг/м³ [1].

Очистка фтористых газов осуществляется в абсорберах с тарелками решетчатого типа. Эти тарелки изготавливаются из стержней определенного профиля так, чтобы свободная поверхность тарелки составляла 30—50%. На тарелке осуществляется интенсивный массообмен между жидкостью и газом в барботажном слое, жидкость стекает по всему поперечному сечению тарелки. Скорость газа в колонне составляет 2 м/с; благодаря высокой плотности орошения и большой свободной поверхности наблюдается эффект самоочистки тарелок. Тарелки изготовлены из круглых стержней, гуммированы; разработана их конструкция, состоящая из отдельных сегментов (вместо цельных), что упрощает процедуру извлечения тарелок через специальные боковые люки без открытия абсорбционной башни. Разработана одно- и двухступенчатая очистка отходящих газов от фтора. Принципиальная схема двухступенчатой установки производственного объединения Waltrom (ГДР) представлена на рис. IV.2.

Отходящие газы, содержащие 8—10 г/м³ фтора, в количестве 36 тыс. м³/ч при температуре 75—80 °С вначале поступают в первую абсорбционную башню 2, орошаемую кремнефтористоводородной кислотой, которая распределяется с помощью трубок или распределительной тарелки по всему сечению башни (диаметр башни 2,6 м). Плотность орошения первой башни 45—50 м³/(м²·ч), а второй башни — 30—35 м³/(м²·ч). После до-

очистки во второй башне 3, орошаемой разбавленным раствором кремнефтористоводородной кислоты, газ проходит каплеуловитель 4, куда подается чистая вода. Здесь происходит окончательная доочистка газа. Раствор из каплеуловителя поступает на абсорбцию во вторую башню. Две таких установки производительностью 25 и 36 тыс. м³/ч газа работают в ГДР и одна (двухступенчатая) производительностью 36 тыс. м³/ч — в Югославии. При осуществлении одноступенчатой очистки концентрация кремнефтористоводородной кислоты достигает 12—15% H₂SiF₆, а при работе по двухступенчатой схеме — 25—30% H₂SiF₆.

Другим практическим вариантом процесса извлечения фтористых газов производства суперфосфата и экстракционной H₃PO₄ является абсорбция их в трубе Вентури. На рис. IV.3 представлена принципиальная технологическая схема такой двухступенчатой установки [153].

Жидкость подают в трубу с помощью специального устройства, состоящего из небольшого цилиндра с входным патрубком и разбрызгивающего приспособления. Нижняя часть цилиндра трубы Вентури отделена перфорированной тарелкой, в которую вмонтированы семь фарфоровых форсунок, обеспечивающих спиральное движение жидкости. Производительность трубы Вентури составляет 10 тыс. м³/ч. Степень улавливания соединений фтора — 96—97%. Однако трубы Вентури часто засоряются; форсуночные устройства быстро изнашиваются, вследствие чего ухудшается степень очистки газа.

Следует также остановиться на разработанной в США схеме очистки отходящих газов производства экстракционной фосфорной кислоты в многостадийном противоточном горизонтальном абсорбере. Абсорбер снабжен разбрызгивающим устройством и секцией, содержащей полиэтиленовую насадку специальной

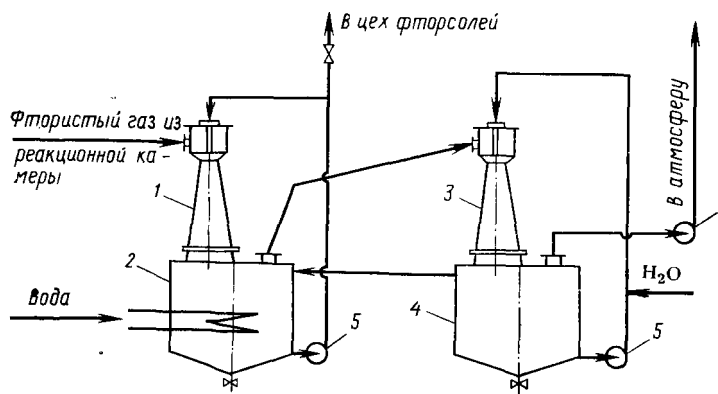


Рис. IV.3. Схема абсорбции фтористых газов при помощи трубы Вентури: 1, 3 — трубы Вентури; 2, 4 — сборники кислоты с холодильником; 5 — насосы; 6 — вентилятор.

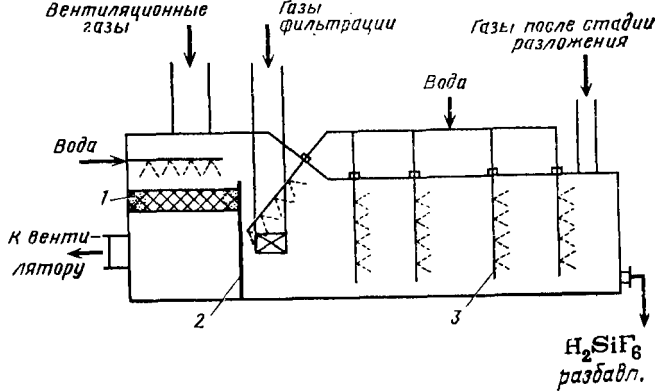


Рис. IV.4. Схема перекрестной секции горизонтального скруббера:

1 — насадка; 2 — перегородка; 3 — распылительные головки.

формы под названием Tellerettes [156]. Схема такого абсорбера приведена на рис. IV.4. Газ после стадии разложения фосфатов ($425 \text{ м}^3/\text{мин}$) подается в конец скруббера. Сюда же вбрызгивается через четыре пакета форсунок $378,5 \text{ л}/\text{мин}$ воды, которая подается из шламохранилищ и содержит $0,2\%$ фтора. Содержание фтора в газе на входе ($3,5 \text{ г}/\text{м}^3$) снижается до $0,095 \text{ г}/\text{м}^3$. Перед пятым пакетом форсунок в скруббер поступает $283 \text{ м}^3/\text{мин}$ газа после процесса фильтрации, содержащего $0,212 \text{ г}/\text{м}^3$ соединений фтора. Газ проходит пятую зону, орошаемую водой ($491,4 \text{ м}^3/\text{мин}$); здесь концентрация фтора в газе понижается также до $0,095 \text{ г}/\text{м}^3$. Третья секция состоит из слоя насадки Tellerettes, куда поступает 368 м^3 вентиляционных газов и отсосов хранилищ, содержащих $0,017 \text{ г}/\text{м}^3$ F. Концентрация фтора в отходящем газе после очистки составляет $0,013 \text{ г}/\text{м}^3$.

На установке достигается высокая степень очистки как от пыли, так и от фтористых соединений. Концентрация фтора в выхлопных газах составляет менее $0,017 \text{ г}/\text{м}^3$, а степень извлечения $99,9\%$. Удачное конструктивное решение в сочетании с высокой плотностью орошения дает возможность достичь санитарных норм по выбросам. Оросительную камеру чистят один раз в неделю, а насадочный слой промывают в ходе самого процесса; насадку меняют раз в 9 мес. Основным недостатком этой системы является невозможность получения концентрированной кремнефтористой кислоты для переработки ее во фториды. При осуществлении процесса промывочные растворы после отделения кремниевой кислоты могут быть использованы для абсорбции газов суперфосфатного производства или газов стадии упарки растворов фосфорной кислоты.

Подобное решение проблемы очистки фторсодержащих газов производства удобрений (двойного суперфосфата, сложно-смешанных и комплексных), предложенное Теллором (TESI — Teller Environment System Incorporation) [157], состоит в использовании горизонтального распылительно-насадочного скруббера с перекрестным движением в сочетании с соосным скруббером Вентури. Перекрестная насадочная секция служит как

для увеличения коэффициента массопередачи, так и для удаления образующегося осадка. Движение жидкости и ее подпитка могут варьироваться в зависимости от глубины насадки. Таким образом, жидкость может быть сконцентрирована в тех зонах, где происходит наибольшее выделение осадка, например, в начале насадки, где орошение должно быть $0,42—0,63 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и может быть ниже — $0,08 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Основное преимущество метода состоит в почти полном отсутствии отложений осадка на тарелке, что достигается с помощью устройства специальных поддерживающих тарелок для жидкости и газа.

Фирма Swift and Co. предлагает вести процесс абсорбции фтористых газов производства экстракционной фосфорной кислоты водой в вакууме; недостатком процесса является высокое содержание P_2O_5 в кремнефтористоводородной кислоте. Затем фирма Fisons усовершенствовала этот процесс (теперь он называется Fisons/Swift), он осуществлен в промышленном масштабе на Donau Chemie в Австрии. Пары отделяются на специально сконструированной тарелке в сепараторе, после чего газы, практически не содержащие P_2O_5 , поступают в абсорбционную башню, где образуется $18—23\%$ -ная кремнефтористоводородная кислота; содержание P_2O_5 в ней составляет $0,002—0,01$ масс. %.

Другой процесс, разработанный в США (USSAC), осуществлен в 1970 г. на Fort Meade, Fla., US Steel Corp. [158]. В данном процессе тепло разбавления, получаемое при смешивании H_2SO_4 и H_3PO_4 , используется для испарения фтористых соединений из экстракционной H_3PO_4 . Смесь кислот после охлаждения поступает опять на разложение фосфорной руды, а фтористые соединения улавливаются в скруббере с получением 25% -ной H_2SiF_6 . Описанный способ применим в первую очередь для очистки H_3PO_4 и позволяет достичь высокой степени извлечения фтора из экстракционной фосфорной кислоты. Использование этого процесса на заводах, производящих суперфосфат и экстракционную фосфорную кислоту, дает возможность улучшить баланс фтора и увеличить его выход в виде 25% -ного раствора H_2SiF_6 .

Заслуживает внимания также процесс улавливания фтористых газов с помощью раствора, содержащего аммонийные соли (карбонат, гидрокарбонат и фторид аммония), разработанный в СССР и запатентованный в США [159]. Метод используется в процессах очистки отходящих газов обесфторивания фосфатов, производства суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты и алюминия. Кроме того, его можно применять для промышленных газов, содержащих, наряду с фтористыми соединениями, фосфатную пыль и сернистый ангидрид. На рис. IV.5 приведена принципиальная схема этого процесса.

Газ, содержащий фтористые соединения, частицы пыли и, возможно, SO_2 , подаются на первую стадию абсорбции в аппарат 1, где обрабатывается циркулирующим аммонийным рас-

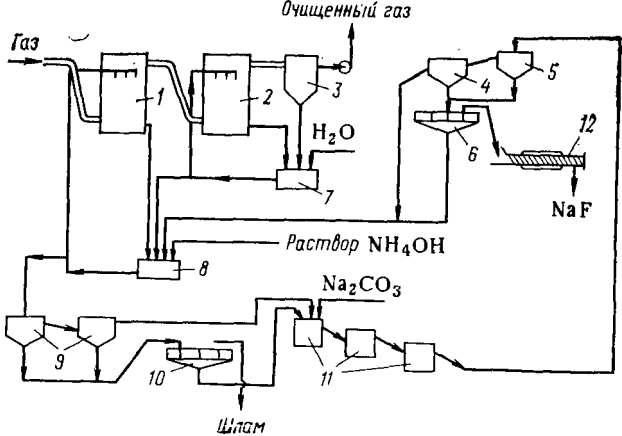
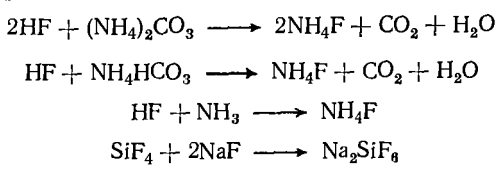


Рис. IV.5. Схема абсорбции фторсодержащих газов при помощи раствора аммонийных солей:
 1, 2 — абсорбционные башни; 3 — сепаратор; 4, 5 — отстойники; 6, 10 — вакуум-фильтры; 7, 8 — сборники; 9 — осадительные баки; 11 — реакторы; 12 — сушилка.

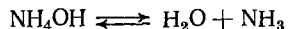
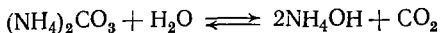
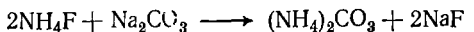
твором, содержащим растворенный фторид натрия ($\sim 3,5\%$ NaF), карбонат и гидрокарбонат аммония, аммиак и фторид аммония. В процессе абсорбции протекают следующие реакции:



Избыток аммонийных солей в растворе создает слабощелочную среду, что предотвращает растворение фосфатной пыли, которая вместе с Na_2SiF_6 выпадает в осадок. pH циркуляционного раствора может изменяться от 5 до 9, но предпочтительным является его значение в пределах 6,5—7,5. Этот предел поддерживается путем добавления свежего раствора аммонийных солей или водного аммиака в сборник 8. Основное количество фторсодержащих газов абсорбируется в башне 1, после чего газы поступают в башню 2, которая служит, в основном, санитарной башней. Очищенный газ проходит сепаратор и удаляется в атмосферу с помощью вентилятора.

Башня 2 работает на себя: часть раствора отводится в сборник 8. Потери воды в системе компенсируются подачей свежей порции в сборник 7. Абсорбционный раствор после первой стадии абсорбции (сборник 8) поступает в осадительные баки 9, где отделяются суспендированные частицы — кремнефториды натрия, фосфатной пыли и других нерастворимых частиц. Получаемый шлам с соотношением т:ж=1:10 подают на вакуум-фильтр 10. Образующийся в данном процессе кремнефторид может быть использован в качестве товарного продукта. Осветленный раствор и фильтрат направляют в три последовательно установленных реакторы с мешалками 11, куда также поступает сода, количество которой меньше по сравнению со стехиометри-

ческого количества (80±10%). При этом протекают следующие реакции:



Растворимость фторида натрия в полученном растворе не превышает 3,5 масс. % (теоретически — 4,2 масс. %), поэтому он частично выпадает в осадок. Суспензия отстаивается в отстойниках 4 и 5, фильтруется на вакуум-фильтре 6, полученный NaF затем подают в сушилку и упаковывают в виде товарной продукции. Фильтрат, содержащий смесь аммонийных солей, подают на первую стадию абсорбции. Таким образом, Na₂SiF₆ и NaF являются товарной продукцией в данном процессе.

Другой вариант процесса абсорбции фтористых газов с помощью аммонийных солей разработан теми же авторами [160]. Его особенностью является введение в абсорбционный раствор карбоната калия с целью уменьшения потерь аммиака. При этом состав раствора следующий (в массовых частях): H₂O — 3100, NaF — 103, KF — 9, K₂CO₃ — 157, (NH₄)₂CO₃ — 10 и NH₃ — 5. В качестве товарного продукта также получают фторид натрия, содержащий K₂CO₃.

Промышленное использование аммиачная очистка фтористых газов нашла на одном из отечественных заводов, где растворы, полученные поглощением фторсодержащих газов аммиачной водой, перерабатывают в товарные фторид-бифторид аммония и белую сажу (активный диоксид кремния).

В работе [161] описан способ очистки фторсодержащих газов с помощью растворов гидроксида и фторида алюминия. При взаимодействии фтористых соединений с гидроксидом алюминия образуется AlF₃, который отделяют и дегидратируют при 300—600 °С с получением безводного 89—93%-ного AlF₃.

В Японии для очистки фтористых газов производства суперфосфата и фосфорной кислоты применяется водно-щелочная абсорбция с использованием 2%-ного раствора NaOH. Процесс осуществляется в двух последовательно установленных колоннах под давлением 9,8 кПа [162]. Фтористые соединения выводятся из цикла в виде фторсиликатов (из первой колонны). Высокое рН абсорбционного раствора предотвращает забивание колонны и обеспечивает высокую степень очистки. Концентрация фтора при очистке газов производства двойного суперфосфата уже после первой стадии очистки достигает 13 мг/м³.

Заслуживает внимания процесс очистки фторсодержащих газов, разработанный в ФРГ, который применяется для запыленных газов [163]. Вначале газ обрабатывают в трубопроводе 65—78%-ным раствором H₂SO₄ или 30—40%-ным раствором H₃PO₄. При этом фосфорная пыль растворяется в кислоте, а фтористые соединения далее подвергаются двухстадийной очи-

сте раствором кремнефтористоводородной кислоты с использованием двух ступеней на каждой стадии. В качестве абсорбторов на первой стадии применяют вначале трубу Вентури, а затем полую колонну. Абсорбция в трубе Вентури осуществляется 20—22%-ным водным раствором H_2SiF_6 , причем раствор вводят в двух местах, прямококом и противотоком к газу, что обеспечивает хороший контакт и эффективный массообмен. На второй ступени газ обрабатывают 8—15%-ным раствором H_2SiF_6 в полый колонне.

На второй стадии процесса, аналогичной первой, также применяют трубу Вентури и полую башню. Обработку газа ведут вначале 4—8%-ным, а затем 0,5—4%-ным раствором H_2SiF_6 . Системы циркуляции растворов обеих стадий соединены между собой; образующаяся кремнефтористоводородная кислота с SiO_2 отводится с первой стадии процесса. Свежая вода подается на вторую стадию процесса. Основным преимуществом данного способа является возможность получения чистой и концентрированной H_2SiF_6 . Однако двухстадийный процесс абсорбции с двумя ступенями на каждой стадии громоздок с точки зрения аппаратного оформления и требует дополнительных капитальных затрат на его осуществление.

Необходимо отметить также процессы абсорбции фтористых газов в аппаратах со взвешенной шаровой или кольцевой насадкой и с фонтанирующим слоем орошаемой шаровой насадки. Эти аппараты до сих пор не нашли широкого промышленного применения, однако результаты лабораторных и полупромышленных испытаний показывают перспективность их использования в будущем. Так, степень абсорбции фтористых газов в аппаратах с фонтанирующей насадкой составляет 84—92%, а степень очистки от пыли — 99%. Очевидно, основным преимуществом этих аппаратов является их способность работать на запыленном газе. Авторы [165] сообщают, что при испытании трехсекционного абсорбера с псевдооживленной кольцевой насадкой в производстве экстракционной фосфорной кислоты была достигнута степень абсорбции фтористых газов 98,4—99,5, конечная концентрация фтора в газе 15—25 мг/м³. При этом скорость газа составляла 3,5 м/с, а плотность орошения — 18 м³/(м²·ч).

В английском патенте [166] для очистки газа от тумана фосфорной кислоты предложено использовать сепаратор ударного типа, заполненный полиэтиленовыми шарами. После отделения капель фосфорной кислоты очистку газа от соединений фтора ведут раствором кремнефтористоводородной кислоты. Это позволяет получать H_2SiF_6 , свободную от примесей H_3PO_4 , и использовать ее для дальнейшей переработки.

Известен также процесс очистки фтористых газов на установке, состоящей из циклона (ЦН-15), двух последовательно установленных полых скрубберов и жалюзийного каплеуловителя [167]. В этом процессе при использовании щелочного оро-

шения (содовый раствор) степень извлечения фтора составляет 97%.

В работе [168] описан процесс извлечения фтористых газов путем абсорбции их суспензией NaF. При этом SiF_4 взаимодействует с NaF, образуя Na_2SiF_6 , который отделяют от раствора, сушат и подвергают кальцинации. Образующийся при обжиге NaF возвращается в процесс, а SiF_4 поглощается водой или раствором H_2SiF_6 . Благодаря тому, что извлечение SiF_4 происходит с образованием Na_2SiF_6 , а не H_2SiF_6 , над раствором поддерживается низкое давление паров SiF_4 , что способствует высокой степени очистки газа от соединений фтора.

Кроме рассмотренных выше различных методов очистки технологических газов переработки фосфатов от соединений фтора, следует упомянуть также и некоторые другие [152, 169—172].

ПЕРЕРАБОТКА КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

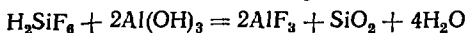
Как было показано выше, наиболее приемлемым, как с технологической, так и с экономической точки зрения, процессом извлечения фтористых соединений является водная абсорбция, в результате которой образуется кремнефтористоводородная кислота. Во многих случаях она может служить сырьем для производства как кремнефторидов, так и фторидов, включая плавиковую кислоту.

Обычно получают 10—12%-ную кремнефтористоводородную кислоту; в некоторых процессах, например, при переработке отходящих газов производства простого суперфосфата — 25—30%-ную H_2SiF_6 . Основными примесями являются гель SiO_2 , P_2O_5 , соединения железа, SO_3 . Кислота H_2SiF_6 является промежуточным продуктом, и стандарт на ее качество отсутствует, однако основным требованием к качеству ее растворов является низкое содержание P_2O_5 . Так, в США кислота, используемая для производства фторида алюминия и криолита, должна содержать примесей не более (в масс. %): P_2O_5 — 0,1; SiO_2 — 0,6; Fe_2O_3 — 0,25; SO_3 — 0,5 [173]. Повышенное содержание P_2O_5 в кислоте приводит к загрязнению криолита и AlF_3 , использование которых для производства алюминия вызывает повышенный расход электроэнергии. В алюминиевой промышленности Индии к качеству криолита [173] предъявляют следующие требования:

Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %, не более
Na	31—34	Fe_2O_3	0,20
Al	13—15	CaF_2	0,06
F	Не менее 53	Al_2O_3	1,0
SiO_2	Не более 0,10	SO_3	0,50
H_2O	» 0,20	P_2O_5	0,02

Переработка низкоконцентрированных растворов H_2SiF_6 осуществляется на заводах по производству минеральных удоб-

Получение фторида алюминия. В большинстве случаев получение фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты протекает согласно реакции:



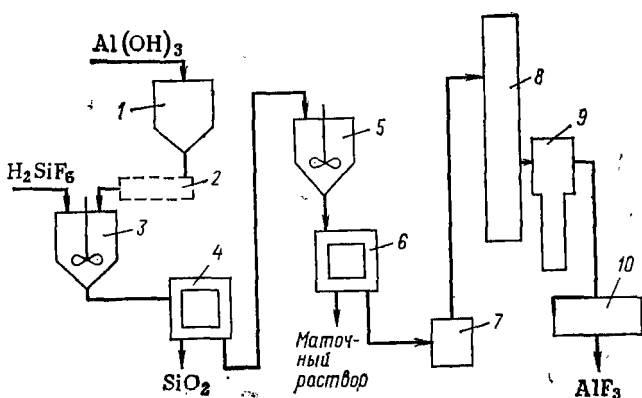
Образующийся кремнегель отделяют фильтрованием от раствора фторида алюминия, который при определенных условиях (рН и температура) образует пересыщенные растворы. Далее AlF_3 поступает на стадию кристаллизации, в результате которой из пересыщенного раствора выпадает осадок тригидрата. Его отделяют от маточного раствора и прокаливают при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$, в результате чего получают безводный фторид алюминия в виде товарного продукта.

Такой процесс достаточно хорошо освоен в промышленном масштабе в СССР и в Австрии (фирма Chemie Linz A. G). Ниже описан процесс, разработанный фирмой Osterreichische Stickstoffwerke в Линце (Австрия) [174, 175]; его принципиальная схема представлена на рис. IV.7.

Кремнефтористоводородная кислота, содержащая 25% H_2SiF_6 , предварительно подогретая до температуры $65\text{--}75^\circ\text{C}$, поступает в реактор, куда подается гидроксид алюминия. Реакцию ведут при температуре около 100°C в течение $10\text{--}15$ мин. Осадок SiO_2 отделяют на центрифуге, причем чем выше температура в реакторе, тем легче отделяется SiO_2 от раствора; предпочтительная температура $100\text{--}102^\circ\text{C}$. Процесс кристаллизации AlF_3 проводят при $90\text{--}95^\circ\text{C}$ в течение $4\text{--}5$ ч. Высокая температура и низкое значение рН способствуют образованию крупных кристаллов тригидрата ($50\text{--}90$ мкм), которые отделяются на центрифуге. Маточная жидкость используется для получения криолита. Сушку и дегидратацию ведут в кипящем слое в две стадии: вначале при температуре $135\text{--}205^\circ\text{C}$ (чтобы избежать гидролиза AlF_3), а затем при $570\text{--}600^\circ\text{C}$. На этой стадии расходуется большое количество тепла, так как $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Рис. IV.7. Схема получения фторида алюминия фирмы Chemie Linz (Австрия):

- 1 — бункер; 2 — дозатор; 3 — реактор; 4, 6 — центрифуги; 5 — кристаллизатор; 7 — сушилка; 8 — печь предварительной прокали; 9 — печь КС для окончательной сушки; 10 — охладитель.



содержит около 40% воды. Все газовые потоки данного производства собирают вместе и обрабатывают известковым раствором.

Ниже приведены требования, предъявляемые к качеству исходного сырья и получаемого продукта (фирма Chemie Linz A. G.):

кремнефтористоводородная кислота (без суспендированных частиц):

H ₂ SiF ₆ , масс. %	17—25	Fe ₂ O ₃ , мг/л, не более	70
P ₂ O ₅ , мг/л, не более	250	Cl ⁻ , мг/л, не более	1000

гидроксид алюминия (в масс. %):

Al(OH) ₃ , не менее	98,5	P ₂ O ₅ , не более	0,005
SiO ₂ , не более	0,12	SO ₄ ²⁻ , не более	0,05
Fe ₂ O ₃ , не более	0,03		

фторид алюминия (в масс. %):

AlF ₃ , не менее	96	P ₂ O ₅ , не более	0,01
SiO ₂ , не более	0,15	SO ₄ ²⁻ , не более	0,05
Fe ₂ O ₃ , не более	0,07	Потери при прокаливании, не более	0,5

Расходные коэффициенты на 1 т AlF₃:

Al(OH) ₃ (100%), т	1,12
H ₂ SiF ₆ (100%), т	1,10
Электроэнергия, кВт·ч	200
Топливо, кДж	5—8,4·10 ⁶
Пар низкого давления, т	2
Охлаждающая вода, м ³	20
Вода для обработки отходящих газов, м ³	50
Конденсат пара, м ³	1
Воздух, м ³	300

Экономические показатели процесса. В работе [176] было сделано сравнение экономических показателей получения фторида алюминия с использованием в качестве сырья природного фторида кальция и кремнефтористоводородной кислоты. Расчеты выполнены для цеха производительностью 10 тыс. т AlF₃ для условий Западной Европы. В расчетах была принята стоимость 1 т CaF₂ 55—80 дол., 1 т 100%-ной H₂SiF₆ 50 дол. (включая транспорт, хранение и перевозку). Основные экономические показатели на 1 т AlF₃ приведены ниже:

	CaF ₂ природный	H ₂ SiF ₆ из отходящих газов
Сырье и материалы, включая энергию	320	173
Капитальные затраты на строительство	396	221
Амортизация (20% ежегодно)	64	40
Трудовые затраты	12	8

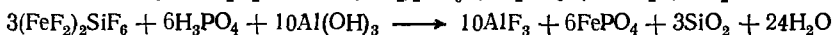
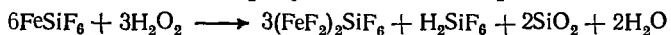
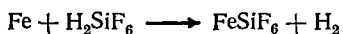
Из приведенных данных видно, что себестоимость фторида алюминия из отходящей H₂SiF₆, полученной в производстве минеральных удобрений, почти в два раза ниже себестоимости его при использовании в качестве сырья природного фторида кальция.

Известны также способы производства AlF₃ при повышенном давлении и температуре, позволяющие получать моногидрат алюминия [177].

В связи с этим необходимо отметить процесс получения фторида алюминия, разработанный в институте неорганической химии в Гливице (ПНР). Отличительной особенностью процесса является проведение кристаллизации моногидрата алюминия под давлением [178]. Принципиальная схема процесса представлена на рис. IV.8.

Кремнефтористоводородная кислота, содержащая 10—20 масс. % H_2SiF_6 , предварительно подогревается до 70°C и поступает в реактор с мешалкой 1, куда также подается $\text{Al}(\text{OH})_3$ в количестве 95—100% от стехиометрического. Реакция идет при температуре $70—100^\circ\text{C}$. Образующийся SiO_2 отделяют на центрифуге.

Для удаления фосфатов из раствора кремнефтористоводородной кислоты в реактор добавляют соль трехвалентного железа при соотношении $[\text{Fe}] : [\text{PO}_4] = 1$. Эта операция осуществляется перед добавлением гидроксида алюминия. В качестве трехвалентного железа используется соединение типа $(\text{FeF}_2)_2\text{SiF}_6$, которое получают взаимодействием железа с H_2SiF_6 :



Образующиеся SiO_2 и FePO_4 отделяют на центрифуге. На этой стадии очистку от P_2O_5 ведут до содержания последнего в растворе 0,2—0,3 г/л.

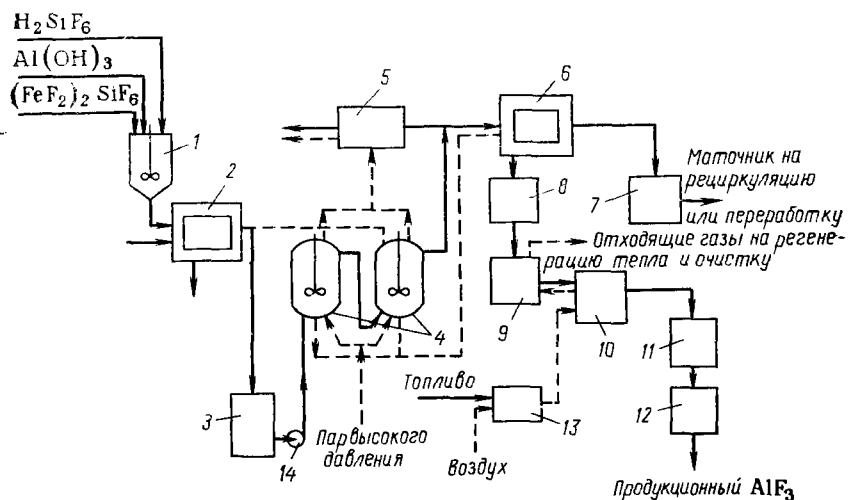
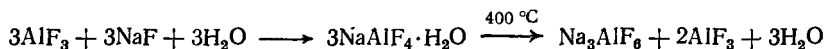


Рис. IV.8. Схема получения фторида алюминия, разработанная Институтом неорганической химии в Гливице (ПНР):

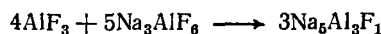
1 — реактор; 2, 6 — центрифуги; 3, 7, 8 — промежуточные емкости; 4 — кристаллизаторы под давлением; 5 — система утилизации тепла; 9 — сушилка; 10 — кальциниатор; 11 — холодильник; 12 — бункер; 13 — печь; 14 — насос (пунктирная линия — периодический процесс, сплошная линия — непрерывный процесс).

Кристаллизация моногидрата фторида алюминия осуществляется в автоклаве при непосредственном нагревании раствора паром до температуры около 150°C в течение 1 ч. В результате получают кристаллы $\text{AlF}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. В процессе используется затравка моно- или тригидрата фторида алюминия (50—100 г/л). Кристаллы моногидрата отделяют на центрифуге, а маточный раствор, содержащий 20—30 г/л AlF_3 и 5—10 г/л H_2SiF_6 , используют для обработки выхлопных газов либо перерабатывают известными методами.

Дегидратация моногидрата проводится в две стадии в кипящем слое: вначале при 200°C, а затем — при 600°C. Готовый продукт плотностью 2,9 г/см³ имеет следующий состав (в %): $\text{AlF}_3 > 95$, $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,03$, $\text{SiO}_2 < 0,1$, $\text{H}_2\text{O} < 0,5$. Маточный раствор используется для производства смеси криолита с фторидом алюминия



либо для получения хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

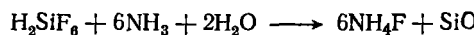


Преимуществами данного процесса по сравнению с традиционными являются снижение энергетических затрат (при сушке и кристаллизации), лучшее использование производственной площади, уменьшение количества рециркуляционной затравки, укрупнение кристаллов SiO_2 , улучшение качества конечного продукта и возможность получения α - и β -модификаций.

Разработан также другой способ получения фторида алюминия: через аммонийный криолит с последующим его превращением в AlF_3 .

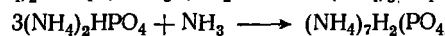
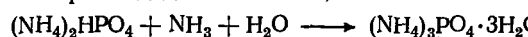
Процесс *Unie van Kunstmestfabriken* (UKF), разработанный в Нидерландах, отличается тем, что исключает образование газовых и жидких выбросов. Принципиальная схема этого процесса представлена на рис. IV.9 [179].

Раствор кремнефтористоводородной кислоты (16,5—17% H_2SiF_6) взаимодействует с жидким аммиаком при температуре 80°C и 2%-ном избытке аммиака:



Охлажденный до 35°C раствор отделяют на центрифуге от SiO_2 . Последний после сушки может применяться в качестве наполнителя в производстве красок или пластмасс или использоваться на стадии разложения фосфатных руд.

Для удаления примесей фосфора, присутствующего в растворе в виде $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, раствор смешивают с жидким аммиаком в реакторе под давлением 0,4 МПа:



Затем раствор охлаждают вначале до 40°C, а затем — до

15 °С при перемешивании. При этом из раствора выпадают кристаллы $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$, которые далее отделяют на центрифуге.

Дегидратацию полупродукта ведут в кипящем слое при температуре 220—230 °С:



В результате частичной дегидратации кристаллическая решетка гидроксида алюминия приобретает способность поглощать фторид аммония с образованием аммонийного криолита. Реакция проходит в автоклаве под давлением 0,7 МПа и при 105 °С в течение 40—60 мин:

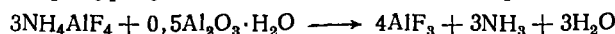


Далее смесь охлаждают до 35 °С и центрифугируют.

Осадок аммонийного криолита и оксида алюминия подвергают вначале сушке, а затем прокаливанию при температуре 200—220 °С. При этом протекает реакция:



Далее температура увеличивается до 280 °С; при этом



Выделяющийся аммиак на всех стадиях процесса поглощается водой. Аммиачные воды собирают вместе, аммиак отгоняют и возвращают в цикл. Продукт представляет собой β -модификацию фторида алюминия. Он может применяться в качестве катализатора процессов изомеризации и полимеризации олефинов, а также в процессе крекинга кумола в пропилен и бензол.

Для улучшения каталитических свойств фторида алюминия на стадии подготовки полупродукта к нему могут быть добавлены специальные компоненты.

Производство криолита

Производство криолита с использованием H_2SiF_6 возможно как путем взаимодействия фторидов алюминия и натрия, полученных из кремнефтористоводородной кислоты, так и путем использования алюмината натрия и фторида аммония. Предпочтение отдают второму способу, так как растворимость фторида натрия невысока (3,5—4%) и осуществление первого способа в промышленном масштабе приводит к образованию большого количества стоков.

Ниже приведены некоторые конкретные примеры получения криолита на основе H_2SiF_6 .

Процесс, осуществленный в промышленном масштабе в СССР и Австрии (фирма Linz), заключается в нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты гидроксидом алюминия и содой с образованием растворов фторидов алюминия и натрия, которые при взаимодействии между собой образуют криолит [125, 149, 180].

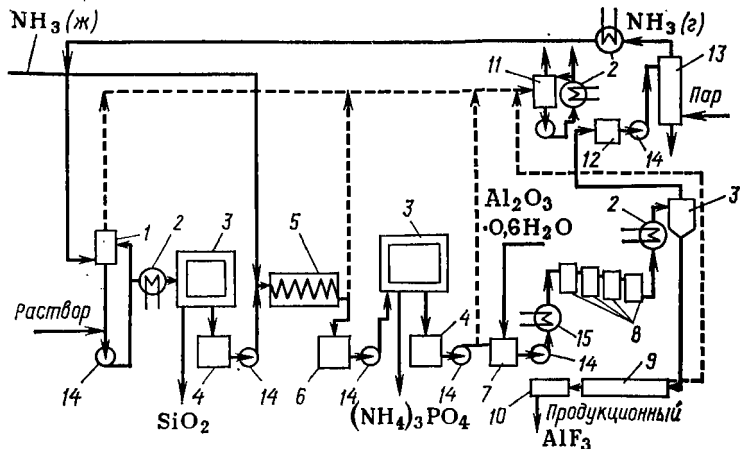
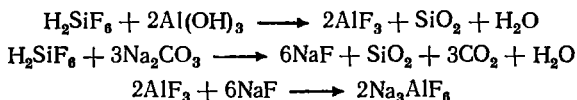


Рис. IV.9. Схема получения фторида алюминия фирмы IKF (Нидерланды): 1 — реактор аммонизации; 2 — холодильник; 3 — центрифуги; 4, 12 — сборники; 5 — screw-кристаллизатор; 6 — кристаллизационная емкость; 7 — смеситель; 8 — реакторы; 9 — барабанная печь; 10 — охладитель; 11 — абсорбер; 13 — десорбер аммиака; 14 — насосы; 15 — подогреватель (сплошная линия — линия жидкости; пунктирная линия — газа).

Химизм процесса:



Процесс отличается простотой аппаратного оформления и состоит из трех основных стадий:

- приготовление раствора фторида алюминия согласно технологии, описанной выше (стр. 99 сл.), а также фторида натрия;
- кристаллизация криолита путем взаимодействия растворов NaF (3,5—4%) и фторида алюминия (7,5—8,5%);
- отделение осадка криолита от маточного раствора с последующей сушкой.

Требования, предъявляемые к качеству кремнефтористоводородной кислоты, те же, что и при получении AlF_3 . Ниже приведены требования к качеству соды и криолита:

сода (в масс. %):

Na_2CO_3	99,10	Fe, не более	0,004
NaCl , не более	0,50	Не растворимый в воде осадок	0,02
Na_2SO_4 , не более	0,04		

криолит (в масс. %):

F	54	SiO_2	0,3
Al	12,7	P_2O_5	0,01
Na	32,0	Потери при прокаливании	0,3

Размер 90% кристаллов криолита не менее 50 мкм.

Расход сырья и материалов на 1 т криолита:

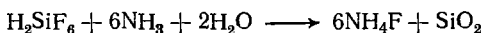
Al(OH) ₃ (100%), т	0,4	Тепло, ГДж	2,1
H ₂ SiF ₆ (100%), т	0,75	Пар (0,2 МПа), т	5,3
Na ₂ CO ₃ (100%), т	0,85	Охлаждающая вода, м ³	115
Электроэнергия, кВт·ч	400	Технологическая вода, м ³	25

Отходом производства является кремнегель с влажностью 30%, количество которого составляет 0,60—1, из них 0,25 т от производства AlF₃.

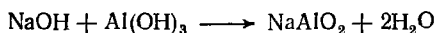
Основным недостатком процесса является большой объем сточных вод, так как растворимость фторида натрия невысока (3,5—4 масс. %).

Другой вариант промышленного получения криолита основан на взаимодействии фторида аммония и алюмината натрия. Такой метод, разработанный Центральным электрохимическим институтом в Индии, включает следующие стадии [173].

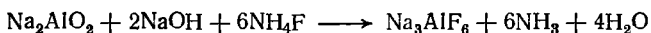
1. Осаждение и отделение SiO₂:



2. Получение алюмината натрия путем взаимодействия гидроксида алюминия и натрия при 70 °С:



3. Взаимодействие алюмината натрия с фторидом аммония при 90 °С



Экономический анализ этого метода показал его рентабельность; прибыль от реализации 1 т полученного этим методом

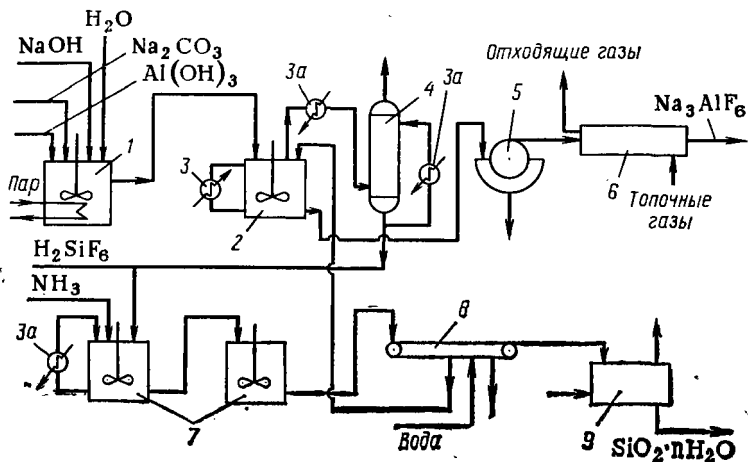


Рис. IV.10. Схема получения криолита, разработанная в Швейцарии и Югославии:

1, 2 — реакторы; 3 — подогреватель; 3а — холодильники; 4 — абсорбер; 5 — барабанный вакуум-фильтр; 6 — сушилка; 7 — реакторы нейтрализации; 8 — ленточный вакуум-фильтр; 9 — сушилка.

криолита составляет 1420 рупий, а срок окупаемости установок — 1 год.

Подобный процесс был разработан в Югославии и Швейцарии [181]. Отличительной особенностью его является тот факт, что диоксид кремния получают в активной форме, и он может быть использован в качестве наполнителя. Принципиальная схема процесса приведена на рис. IV.10. Кремнефтористоводородная кислота охлаждается и стадийно нейтрализуется аммиаком вначале до $\text{pH}=4$ (степень нейтрализации 24%) при температуре 35°C (температура поддерживается за счет охлаждения раствора в наружном графитовом теплообменнике). На второй стадии pH раствора увеличивают до 9, при этом активный SiO_2 выпадает в осадок. Его отделяют на ленточном вакуум-фильтре 8. После промывки SiO_2 поступает в сушилку, температура в которой не выше 116°C . Взаимодействие фторида аммония с алюминатом натрия происходит при температуре 50°C . Аммиак регенерируется в абсорбционной колонне и возвращается в цикл. Процесс отличается небольшим объемом отходов: промывных вод из фильтров, содержащих 1% NH_4OH и NH_4F , и отходящих газов сушилок, для которых не требуется дополнительная обработка.

Метод получения криолита, разработанный фирмой TVA (США) [182], заключается в том, что фторсодержащие газы абсорбируют раствором аммиака и фторида аммония при $\text{pH}=5-6$ с получением смеси фторида и фторсиликата аммония. Для осаждения SiO_2 к раствору добавляют водный аммиак до $\text{pH}=8-9,5$, и после отделения SiO_2 раствор фторида аммония смешивают с сульфатом алюминия. Из раствора выпадают кристаллы аммонийного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, который далее перерабатывают в криолит, либо используют для производства фторида алюминия путем добавления гидроксида алюминия с последующей кальцинацией смеси в печи и рециркуляцией аммиака.

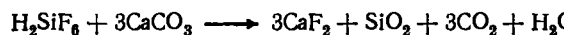
Получение плавиковой кислоты или газообразного фтористого водорода

Фторид алюминия и криолит используются в основном для производства алюминия. Однако мощности по производству алюминия недостаточны для переработки того количества фторида алюминия и криолита, которое может быть получено из кремнефтористоводородной кислоты — побочного продукта технологии удобрений. Более широкое применение находят плавиковая кислота и газообразный HF как в неорганических, так и в органических синтезах. Плавиковая кислота используется для производства различных фторидов, применяемых в качестве катализаторов (фториды серебра, марганца, цезия, бора и др.); HF является исходным сырьем для получения фторидов урана. Безводный HF — основной реагент при производстве фторорга-

нических соединений (пластмассы, фреоны, теплоносители и т. п.). В связи с расширением производства продуктов органического синтеза спрос на них будет увеличиваться из года в год. В связи с этим особого внимания заслуживают процессы непосредственного превращения кремнефтористоводородной кислоты в плавиковую кислоту или газообразный HF.

Традиционные методы производства плавиковой кислоты основаны на разложении природного плавикового шпата серной кислотой с последующим улавливанием газообразного HF водой. Однако при настоящем уровне потребления природного сырья запасы шпата быстро будут истощены, поэтому актуальной проблемой является его замена на другие источники фтористого сырья. Таким источником является кремнефтористоводородная кислота, получаемая в качестве полупродукта при переработке фосфатов. В настоящее время известно несколько путей переработки H_2SiF_6 в плавиковую кислоту или газообразный фтористый водород: через синтетический плавиковый шпат; термическим или сернокислотным разложением H_2SiF_6 и через кремнефториды с последующим их гидролизом аммиаком во фториды, перерабатываемые затем в безводный HF или плавиковую кислоту.

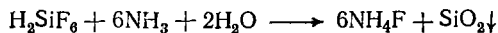
Наиболее простой путь получения плавикового шпата из кремнефтористоводородной кислоты — нейтрализация ее известняком согласно уравнению:



Этот способ используется фирмой Bayer/Kalichemie [183]. Основные стадии процесса: кислоту нейтрализуют суспензией известняка в системе последовательно установленных реакторов. Процесс проводят таким образом, чтобы кремнегель, образуясь в виде метастабильного золя, оставался в растворе. Для улучшения условий отделения CaF_2 от метастабильного золя используют флокуляционные реагенты. Осадок CaF_2 , содержащий примеси SiO_2 и 30% влаги, сушат и складировуют. Готовый продукт содержит более 90% CaF_2 , 2,5—3,5% SiO_2 , непрореагировавший $CaCO_3$ и некоторые другие примеси, присутствующие в известняке и в H_2SiF_6 . Полученный CaF_2 можно использовать для получения HF, и хотя при разложении его серной кислотой образуется некоторое количество H_2SiF_6 , общий выход по фтору достаточно высокий. Основные преимущества процесса: возможность применения низкоконтрированной H_2SiF_6 (10 масс. % и менее); невысокие капитальные расходы; себестоимость синтетического CaF_2 не превышает себестоимости природного флюорита. Кроме того, продукт может безопасно храниться на складе длительное время, не создавая дополнительных загрязнений.

Другой путь получения товарного искусственного фторида кальция — через фторид аммония.

Процесс получения CaF_2 , разработанный Bureau of Mines [184], состоит в следующем. На первой стадии при обработке H_2SiF_6 аммиаком при $\text{pH}=9$ отделяют кремнегель:



Затем при взаимодействии раствора фторида аммония с гашеной известью образующийся CaF_2 выпадает в осадок, а выделяющийся аммиак улавливают:



Аммонизацию кремнефтористоводородной кислоты проводят при $40-50^\circ\text{C}$ и небольшом давлении (6,7 кПа). Нейтрализацию осуществляют вначале смесью воздуха с аммиаком до $\text{pH}=6$, а заканчивают чистым аммиаком при $\text{pH}=9$. При этом значении pH 99% SiO_2 осаждается из раствора, избыток аммиака составляет 150% от стехиометрического количества. Сухой SiO_2 содержит почти весь кальций и P_2O_5 , присутствующие в виде примесей в исходной кислоте. Так, например состав кремнегеля (в масс. %), прокаленного при 1000°C в течение 1 ч: $\text{SiO}_2=87,3$; $\text{CaO}=5,5$; $\text{P}_2\text{O}_5=7,2$; $\text{F}<0,5$; $\text{NH}_3<0,2$.

Вторая стадия регенерации аммиака известью протекает при температуре $70-75^\circ\text{C}$ в реакторе с мешалкой; выделяющийся аммиак можно направить на первую стадию; CaF_2 отделяют на фильтре и сушат при 150°C в течение 2 ч. Состав продукта (в масс. %): $\text{CaF}_2=97,9$, $\text{SiO}_2=0,73$, $\text{CaCO}_3=1,36$, $\text{P}_2\text{O}_5<0,1$, $\text{Si}<0,5$, $\text{H}_2\text{O}<0,26$. Общая степень превращения H_2SiF_6 в CaF_2

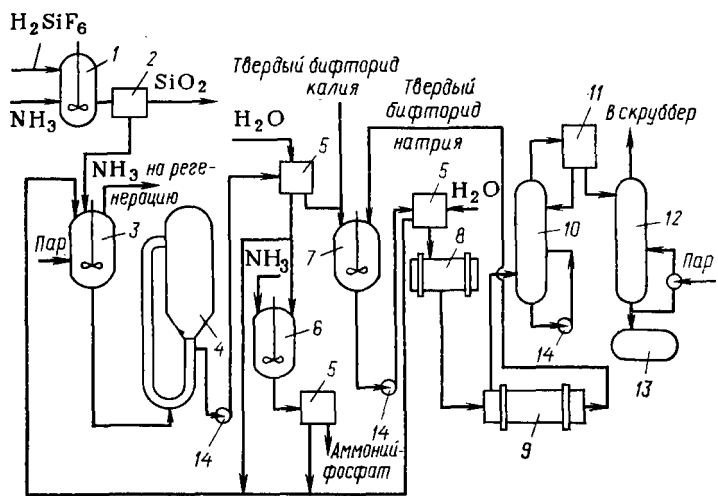


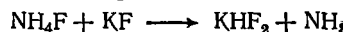
Рис. IV.11. Схема получения безводного фтористого водорода, разработанная фирмой Napover:

1, 6 — реакторы аммонизации; 2 — фильтр для отделения SiO_2 ; 3 — реактор; 4 — кристаллизатор; 5 — центрифуги; 7 — реактор разложения; 8 — сушилка; 9 — барабанная печь; 10 — охлаждающая башня; 11 — конденсатор; 12 — ректификационная колонна; 13 — емкость для хранения безводного HF; 14 — насосы.

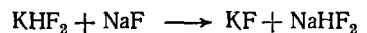
в данном процессе составляет 95—97%. Далее синтетический флюорит может быть переработан традиционным методом в безводный HF.

Другой путь получения HF из кремнефтористоводородной кислоты через фторид аммония и бифторид натрия. Такой процесс разработан фирмой Гановер (Goulding Chemicals Ltd., of Dublin, Eire, and ISC Chemicals) [183]. Принципиальная схема процесса представлена на рис. IV.11. Нейтрализация H_2SiF_6 аммиаком осуществляется в реакторе с мешалкой 1. Образующийся SiO_2 затем отделяют на фильтре 2.

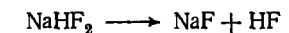
На второй стадии раствор NH_4F взаимодействует с рециркулирующим раствором KF при 125°C:



Выделяющийся аммиак подают на стадию нейтрализации, а раствор KHF_2 поступает на кристаллизацию. Кристаллы бифторида калия отделяют на центрифуге 5, промывают и подают в следующий реактор 7, где с помощью суспензии NaF бифторид калия разлагается согласно уравнению:



Далее раствор KF отделяют от кристаллического $NaHF_2$ и он поступает на рециркуляцию. Бифторид натрия сушат и направляют во вращающуюся барабанную печь на разложение. Здесь при температуре 300°C протекает реакция:



Выделяющийся HF охлаждают, очищают от пыли, конденсируют и после ректификации он поступает на склад. Маточный раствор после кристаллизации KHF_2 содержит примесь P_2O_5 , которую необходимо удалить с целью его дальнейшего использования. Для этого маточник обрабатывают аммиаком; образующийся триаммонийфосфат отделяют на центрифуге.

Выбор такого метода получения безводного HF обусловлен тем, что непосредственное разложение бифторида калия затруднено вследствие его плавления, а получение бифторида натрия из фторида аммония невозможно вследствие его высокой растворимости, что не позволяет выделять его из раствора путем кристаллизации; применение упарки для этих целей неэкономично.

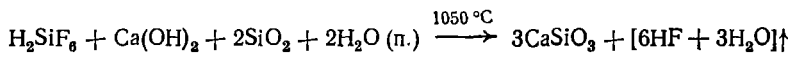
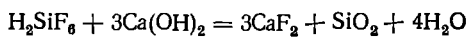
Разработанный процесс основан на использовании 20%-ной H_2SiF_6 ; применение менее концентрированных растворов требует внесения в схему процесса некоторых изменений.

Ниже приведены расходные коэффициенты на 1 т 99,9%-ного HF:

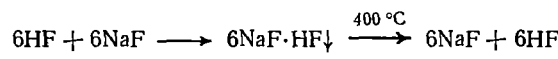
Раствор H_2SiF_6 (20%), т	6,15
Аммиак (99,9%), кг	33
Едкое кали, кг	5

В качестве побочного продукта на 1 т HF получают 513 кг кремнегеля.

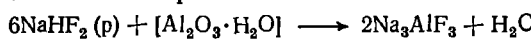
Описан также и другой путь получения HF, разработанный Bureau of Mines [176, 182, 185], который основан на одновременном осаждении CaF_2 и SiO_2 при нейтрализации H_2SiF_6 известью:



Затем



Бифторид натрия, содержащийся в растворе, утилизируют путем превращения его в криолит:



Принципиальная схема процесса представлена на рис. IV.12 [184]. Нейтрализацию H_2SiF_6 проводят в реакторе 1 до pH=9—9,5. Одновременно в реактор 1 добавляют диоксид кремния в количестве 2 моль на 1 моль H_2SiF_6 . Далее смесь гранулируют и обжигают в печи 4 при температуре 1000—1050 °С. Пары HF в смеси с H_2O конденсируются, образуя разбавленный раствор HF, который взаимодействует с NaF в реакторе с мешалкой 6. Суспензию бифторида отделяют на фильтре 7, твердый бифторид натрия сушат и обжигают при температуре 400 °С. Выделяющийся HF конденсируется, а фторид натрия направляют на рециркуляцию. Технология освоена в полупромышленном и

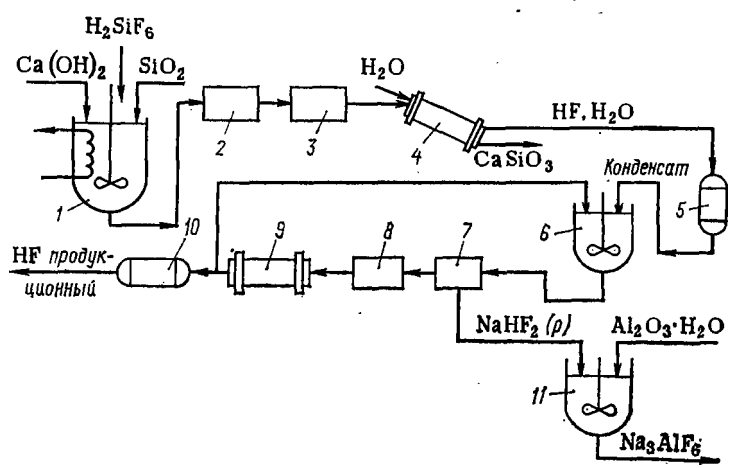


Рис. IV.12. Схема получения HF и криолита с использованием кремнефтористоводородной кислоты:

1, 6 — реакторы; 2, 7 — фильтры; 3 — гранулятор; 4 — печь обжига; 5, 10 — конденсаторы; 8 — сушилка; 9 — печь отгонки HF; 11 — реактор получения криолита.

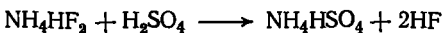
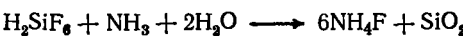
промышленном масштабах. Общая степень использования фтора в этом процессе — около 80%.

Осуществление данного способа на практике связано с большими трудностями. В первую очередь, это высокая коррозионная активность реакционной смеси (смесь HF с водяным паром). Кроме того, использование высокой температуры при обжиге шихты ($\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$) ведет к значительному потреблению энергии. Поэтому получение HF через CaF_2 кажется более перспективным. Образующийся в процессе обжига CaSiO_3 может быть возвращен на стадию нейтрализации H_2SiF_6 .

Авторы [184] провели детальный экономический анализ рассмотренных выше процессов, в результате которого были сделаны следующие выводы. Процесс с рециркуляцией CaSiO_3 требует больших капиталовложений, однако быстрее окупается за счет того, что снижается потребление CaO, отпадает необходимость в добавке SiO_2 , увеличивается выход HF. Однако технико-экономический расчет процесса получения HF через искусственный CaF_2 свидетельствует в пользу этого процесса по сравнению с непосредственным получением безводного HF. Это сравнение особенно очевидно, если учесть возможность получения активного диоксида кремния.

Запатентован способ получения HF через кремнефторид калия [186]. Процесс состоит из следующих стадий: получения кремнефторида калия путем взаимодействия H_2SiF_6 с KHSO_4 (реакция протекает при обычной температуре и интенсивном перемешивании компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении); гидролиза K_2SiF_6 аммиаком с получением смеси фторидов калия и аммония и с последующим концентрированием образующегося раствора; получения плава бифторидов аммония и калия при температуре 160—165°C и разложения плава олеумом. Избыточный SO_3 используют для связывания воды. Фтористый водород отгоняют при подогреве раствора до 165—170°C. Остаток, состоящий из бисульфатов калия и аммония, возвращают в голову процесса. К преимуществам этого метода можно отнести его низкотемпературность: почти все его стадии протекают при температуре не выше 170°C.

В патенте США [187] приведен способ получения плавиковой кислоты из H_2SiF_6 путем разложения плава NH_4HF_2 , полученного упариванием раствора фторида аммония:



Ведутся работы по сернокислотному или термическому разложению кремнефтористоводородной кислоты.

Фирмой BUSS в Швейцарии разработан процесс термического разложения кремнефтористоводородной кислоты [184].

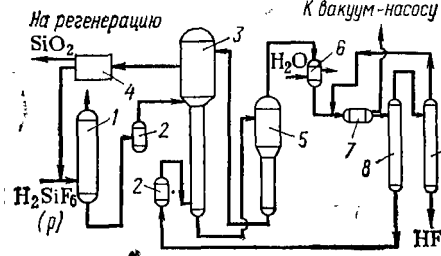


Рис. IV.13. Схема получения HF из H₂SiF₆ по методу BUSS:

1 — концентрационная колонна; 2 — испаритель H₂SiF₆; 3 — абсорбционная колонна; 4 — фильтр кремнегеля; 5 — десорбционная колонна; 6 — водяной конденсатор; 7 — холодильник-конденсатор; 8, 9 — ректификационные колонны.

принципиальная схема которого приведена на рис. IV.13. Процесс состоит из следующих стадий.

1. Концентрирование и разложение кремнефтористоводородной кислоты на HF и SiF₄. На этой стадии вначале H₂SiF₆ упаривается, затем ее подают в испаритель, где она испаряется при 150°C.

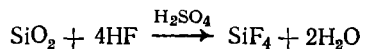
2. Абсорбция HF. Фтористый водород извлекается из смеси H₂O—HF—SiF₄ органическими растворителями (полиэфиры или полигликоли). Небольшие количества абсорбированных H₂O и SiF₄ десорбируют путем продувки растворителя чистым HF снизу абсорбционной колонны.

3. Десорбция и очистка HF. Насыщенный органический абсорбент поступает в вакуум-испаритель, где происходит десорбция HF. Абсорбент возвращают на стадию абсорбции, а пары HF конденсируют и затем подвергают двухстадийной очистке от примесей SiO₂ и H₂SiF₆ в ректификационных колоннах. Тетрафторид кремния гидролизует, SiO₂ отделяется на фильтре, а кремнефтористоводородная кислота поступает в голову процесса. Этот метод отличается тем, что в процесс не вовлечены вспомогательные материалы, органический абсорбент рециркулирует в системе. Однако авторы не приводят технологические подробности процесса, а также его экономические показатели.

Фирма The Willman Power Gas, Inc. предложила процесс разложения H₆SiF₆ серной кислотой [188]. Метод осуществляют в виде следующих основных стадий: концентрирование H₂SiF₆; дегидратация H₂SiF₆ и десорбция SiF₄; абсорбция HF и его ректификация. Концентрирование кремнефтористоводородной кислоты ведут до содержания 15—45 масс. % H₂SiF₆. Чем выше концентрация кислоты, тем меньше серной кислоты требуется на ее разложение. Концентрирование осуществляется путем абсорбции SiF₄, выделяющегося при разложении H₂SiF₆. После этого SiO₂ отделяют от раствора H₂SiF₆.

Дегидратацию H₂SiF₆ проводят 98%-ной серной кислотой. Тетрафторид кремния не поглощается серной кислотой и легко удаляется из зоны реакции. HF частично поглощается раствором H₂SO₄, однако легко десорбируется из сернокислых растворов, содержащих 50—75% H₂SO₄ и при повышенной температуре. В процессе десорбции HF из разбавленной серной кислоты в

нее добавляют SiO_2 , полученный на стадии фильтрования. При этом протекает реакция:



Содержание фтора в разбавленной серной кислоте после десорбции 0,1 масс. %.

При абсорбции HF холодной концентрированной серной кислотой получают 15—30%-ный раствор. Его подогревают, и из него удаляется HF. Флегма ректификационной колонны содержит около 98% HF. Серная кислота с 5%-ной примесью HF поступает в реактор на разложение H_2SiF_6 . Одним из важных показателей рассматриваемого процесса является концентрация кремнефтористоводородной кислоты, поступающей на разложение, и температура внизу ректификационной колонны. Экономические расчеты показывают, что внедрение этого процесса наиболее рентабельно при производительности цеха 5—7,5 тыс. т HF в год.

В ПНР разработан процесс, подобный рассмотренному выше [186]. Отличие заключается в том, что после разложения H_2SiF_6 образующуюся смесь H_2O — SiF_4 —HF — воздух вначале сушат 95%-ной серной кислотой, которая затем возвращается в реактор на разложение, а абсорбцию HF осуществляют олеумом. Разбавленная H_2SO_4 используется в производстве суперфосфата. Такая технология может быть успешно применена на больших химических комбинатах по производству удобрений. Основной недостаток производства HF из H_2SiF_6 путем сернокислотного разложения — образование больших объемов разбавленной серной кислоты, загрязненной фтором. Так, например, при использовании 45%-ной H_2SiF_6 расход 95%-ной H_2SO_4 , которая превращается в 75%-ную H_2SO_4 , составляет около 2,5 т/т H_2SiF_6 . В случае применения менее концентрированной кремнефтористоводородной кислоты этот объем возрастает.

* ————— *

Таким образом, поскольку ежегодное потребление фосфатных руд в мире составляет более 150 млн. т и при этом 1,35 млн. т выделяющегося фтора может быть реально регенерировано в виде товарных фторсодержащих продуктов, особое внимание должно быть уделено извлечению фтористых соединений из отходящих газов переработки фосфатных руд. Именно эти газы представляют собой наиболее реальный источник фтористого сырья.

Концентрация фтористых соединений в отходящем газе является одним из определяющих факторов, влияющих на последующую переработку с целью получения фтористых соединений. Отходящие газы производства простого суперфосфата, фосфорной кислоты и двойного суперфосфата поточным способом относятся к реальным источникам фтористого сырья, так

как позволяют получать либо достаточно концентрированные растворы H_2SiF_6 , либо растворы аммонийных солей, которые легко перерабатываются во фтористые соединения. Низкоконцентрированные растворы, получаемые в производстве двойного суперфосфата камерным способом, могут передаваться в цех фосфорной кислоты для получения кремнефтористоводородной кислоты более высокой концентрации.

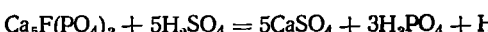
К наиболее широко распространенным промышленным способам переработки кремнефтористоводородной кислоты относятся производства алюминия и криолита; получение кремнефторидов сдерживается уменьшением спроса на эти продукты.

Основной тенденцией производства фторида алюминия является разработка аммонийных методов, позволяющих получать также β -модификацию AlF_3 , которая используется в качестве катализатора.

В последние годы большое значение приобрели методы переработки кремнефтористоводородной кислоты в плавиковую кислоту — наиболее удобное исходное сырье для производства различных фторидов, именно это направление и будет развиваться в будущем.

УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА

При разложении природных фосфатов серной кислотой в раствор переходит фосфорная кислота и образуется труднорастворимый сульфат кальция:



В зависимости от температуры и концентрации получаемой кислоты сульфат кальция может быть выделен в форме дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или безводной соли CaSO_4 (ангидрит). В зависимости от этого процесс называют дигидратным, полугидратным или ангидритным. В Советском Союзе экстракционную фосфорную кислоту получают дигидратным и полугидратным способами.

При получении экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом образующиеся кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют размеры: длина 200—400 мкм, ширина — 30—70 мкм и толщина несколько микрометров. Осадок плотный и плохо фильтрующийся. Кристаллы полугидрата, образующиеся при более высокой температуре (105°C), представляют собой шестигранные призмы с размером граней 10—20 мкм; часто эти кристаллы представлены сростками. Скорость фильтрации полугидрата в 2—3 раза выше, чем дигидрата. К основным недостаткам полугидратного процесса относятся повышенные требования к оборудованию (вследствие более высоких температур) и нестабильность полугидрата во время фильтрации (образование корок на фильтровальной ткани).

Таблица IV.7. Состав фосфогипса, полученного из фосфорных руд различных месторождений дигидратным способом (в масс. % в пересчете на сухое вещество) [189, 190]

Состав	Флоридский фосфорит (72% трикальцийфосфата)	Марокканский фосфорит (73—75% трикальцийфосфата)	Тунисский фосфорит (64% трикальцийфосфата)	Сенегальский фосфорит (80—82% трикальцийфосфата)	Кольский апатит (86% трикальцийфосфата)	Фосфориты Каратау (83% трикальцийфосфата)
P ₂ O ₅ , всего	0,8—1,0	0,8—1,2	0,9—1,1	0,7—0,9	1,0—1,25	1,04
растворимая	0,2—0,3	0,2—0,4	0,15—0,2	0,2—0,25	0,15—0,2	0,36
сокристаллизованная	0,4—0,5	0,5—0,6	0,5—0,6	0,4—0,5	0,5—0,6	—
непрореагировавшая	0,2—0,4	0,1—0,2	0,25—0,3	0,1—0,15	0,35—0,45	—
F, всего	0,7—0,9	0,8—1,0	0,7—0,8	0,7—0,8	0,25—0,35	0,3
в том числе водорастворимый	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,05—0,1	—
SiO ₂	2—3	1—1,5	2—3	0,5—1,0	2,5—3,5	10,39
Al ₂ O ₃	0,3—0,35	0,1—0,15	0,15—0,2	0,2—0,4	0,05—0,1	0,75
Fe ₂ O ₃	0,1—0,15	0,05—0,1	0,1—0,15	0,1—0,2	0,05—0,1	0,60
Na ₂ O	0,25—0,3	0,3—0,4	0,4—0,5	0,2—0,3	0,15—0,2	0,15
Органические вещества	0,1—0,2	0,005—0,1	0,5—0,7	0,1—0,2	<0,01	—

Расход апатитового концентрата на 1 т P₂O₅ фосфорной кислоты (3,125 т 32%-ной кислоты по P₂O₅) составляет 2,6 т, а расход фосфоритов Каратау колеблется от 3,3 до 6 т. Следовательно, на 1 т P₂O₅ фосфорной кислоты образуется от 3,6 до 6,2 т фосфогипса в пересчете на сухое вещество (или от 7,5 до 8,4 т влажного фосфогипса в пересчете на дигидрат). Фосфогипс (в пересчете на сухое вещество) содержит до 94% CaSO₄, а также в виде примесей неразложившийся фосфат, неотмытую фосфорную кислоту, полуторные оксиды, соединения стронция, различные микропримеси (редкоземельные элементы, Mo, Co, Mn, Cu, Zn), соединения фтора и др.

В табл. IV.7 приведено содержание основных примесей в фосфогипсе, полученном путем сернокислотного разложения фосфатных руд различных месторождений [189, 190].

Основными примесями, препятствующими использованию фосфогипса вместо природного гипса, являются соединения фтора и P₂O₅. Однако в связи с увеличением объема получаемого фосфогипса необходимо решение проблемы его утилизации для получения полезных конечных продуктов. Так, в 1977—1978 сельскохозяйственном году мировое производство ЭФК составило 19,6 млн. т P₂O₅, при этом было получено примерно 90 млн. т фосфогипса [191]. Производство фосфогипса в Японии в 1975 году составляло 2,5, а в 1980 году — 3,4 млн. т.; в США эта величина в 1971 году была равна 1360 тыс. т. [191].

Фосфогипс представляет собой фконкодисперсный порошок, частично скомкованный, содержащий до 40 масс. % (дигидратный процесс) и до 25 масс. % общей влаги (полугидратный процесс). По этой причине перед транспортированием по железной дороге фосфогипс необходимо сушить и гранулировать. Необходимо иметь в виду, что высушенный при 200°C фосфогипс при хранении вновь поглощает влагу. Полностью удалить кристаллизационную воду можно лишь при температуре выше 800°C. Термообработанный в таких условиях фосфогипс уже не поглощает влаги из воздуха. До 50% содержащегося в фосфогипсе фтора удаляется при температуре 170—180°C; полностью фтор не удаляется даже при температуре 1400°C.

Учитывая огромные объемы образующегося фосфогипса, актуальной проблемой является не только разработка методов его утилизации [192], но и его удаление, транспортирование и хранение в отвалах и шламохранилищах.

Удаление и складирование фосфогипса

В настоящее время степень использования фосфогипса в промышленности в качестве исходного сырья очень невысока. Например, в США полезно используется около 2% производимого фосфогипса. Основное его количество удаляется в отвалы, шламохранилища или сбрасывается в моря и океаны.

Транспортирование фосфогипса в отвалы, устройство экранов под отвалы, нейтрализация образующихся при хранении фосфогипса сточных вод связаны с большими капитальными затратами. Стоимость удаления и хранения фосфогипса в отвалах оценивается в 22 рубля на 1 т производимого P_2O_5 , что составляет 10% себестоимости фосфорной кислоты или 5—7 руб. на 1 т фосфогипса. Кроме того, шламохранилища наземного или подземного типа занимают огромные площади необходимых для сельского хозяйства земель. Так, заводу производительностью 1000 т/сут P_2O_5 для складирования фосфогипса в течение 20 лет необходима площадь, равная 1,2 км×1,2 км; высота склада 15 м.

Складирование фосфогипса производится либо в наземных отвалах, либо в специальных экранированных прудах — отстойниках. Такая практика хранения фосфогипса принята в США. Для хранения образующегося при получении 1 т ЭФК фосфогипса в бассейнах необходима площадь 0,4 га глубиной 0,3 м. При устройстве наземных шламонакопителей необходимым элементом является наличие специального рва (ямы) вокруг шламохранилища для сбора сточных вод и дамбы, предотвращающей попадание этих вод в окружающую среду. При хранении фосфогипса в бассейнах (прудах) закачку его осуществляют в виде суспензии (15—20 масс. % твердых частиц), которая отстаивается, а сточные воды могут быть использованы в технологическом процессе. При необходимости сточные воды, содер-

жакше в виде примесей в основном фосфорную и кремнефтористоводородную кислоты, нейтрализуют, отделяют от осадка образующихся солей отстаиванием и сбрасывают в близлежащие природные водоемы.

Состав отстойных вод зависит от количества выпадающих осадков в районе устройства бассейнов, а также от степени отмывки фосфогипса. Ниже приведен состав таких вод (в мг/л) [193]:

P	1000—8000	Ca	700—1800
F	1600—10000	Na	600—4500
Si	800—2400	NH ₃	5—900
SO ₄	2400—15000	pH	1,3—2,2

Как видно из этих данных, сточные воды содержат большие количества соединений фосфора, фтора и серной кислоты. Имеется несколько путей использования этих стоков: возвращение в технологический процесс; нейтрализация и сброс в водоемы; репульпация фосфогипса для перекачки его в бассейн.

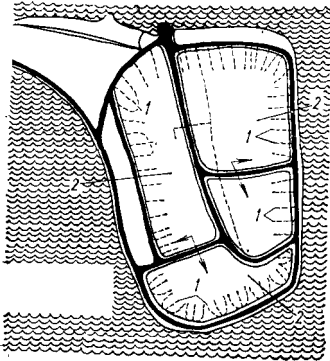
Использование холодной воды из бассейнов (прудов) для промывки фосфогипса вместо свежей воды увеличивает на 1% общую степень извлечения P₂O₅ из сырья. Другое направление использования охлажденной бассейной воды является конденсация пара в выпарных конденсаторах и холодильниках и третье направление — обработка фторсодержащих отходящих газов цехов комплексных и сложно-смешанных удобрений.

Для сохранения баланса воды в бассейне необходима частичная ее нейтрализация перед сбросом в природные водоемы. Нейтрализацию проводят путем обработки воды 10%-ной суспензией Ca(OH)₂. Шлам, получаемый в результате нейтрализации, представляет собой смесь трикальций- и дикальцийфосфата, фторида и сульфата кальция и диоксида кремния. Путем одноступенчатой нейтрализации можно достичь ПДК фосфора в сточной воде, однако для полного осаждения фтор-иона требуется вторая ступень нейтрализации до pH=9,5 (концентрация фтор-иона при этом достигает 25 мг/л). Образующиеся шламы отстаивают и перекачивают в места наземного складирования фосфогипса. Количество извести зависит от состава стоков. Стоимость обработки вод в США колеблется от 0,5 до 1,6 дол./м³ сточной воды.

На многих отечественных заводах транспортирование фосфогипса осуществляют с помощью механической многозвенной системы удаления с последующим складированием. Эти системы обычно громоздки и ненадежны в эксплуатации. Другим способом транспортирования фосфогипса являются канатные дороги хребтового или маятникового типа в сочетании с ленточными конвейерами. К недостаткам этого способа относятся ограниченные размеры отвалов и трудность эксплуатации (большой объем ремонтных работ).

Оптимальным и более надежным способом удаления фосфогипса является гидротранспорт. Он может осуществляться по

Рис. IV.14. Схема искусственного острова для складирования фосфогипса (кампания Surга А. В., Швеция):
1 — дренажи; 2 — основной бассейн.



двум направлениям: с промежуточной фильтрацией и сухим складированием или гидроскладированием в шламонакопителях. Наливные шламонакопители фосфогипса используют на Волховском алюминиевом заводе.

Метод складирования фосфогипса путем создания искусственного

острова в море осуществлен компанией Surга А. В. в Швеции [194].

Схема такого острова приведена на рис. IV.14. Общая площадь острова составляет 375 тыс. м². Для его создания со дна моря было вынуто более четверти миллиона тонн песка и гравия и построена стена высотой 3—4 м. Полезная площадь острова составляет 320 тыс. м²; он разделен на четыре отдельных бассейна. Фосфогипс поступает в бассейны по трубопроводу длиной 1800 м. Происходит отстаивание фосфогипса, а вода с помощью дренажной системы поступает в три канала, окружающие основной бассейн, а затем — на рециркуляцию в цех ЭФК. Для предотвращения попадания морской соленой воды в каналы основной бассейн футеруют слоем полнэтлена, а каналы — слоем 1 мм армированного полиэстера «Нипалон» (хлорсульфоновый полнэтлен, выпускаемый фирмой Du Pont de Nemours and Co.). Используются листы «Нипалона» размером 145 м², которые соединяются между собой. Используется также специальная дренажная система, оборудованная насосами для уменьшения давления морской воды на обратную сторону дамбы.

Производительность системы удаления фосфогипса 230 тыс. т в год. За 10 лет высота острова должна составить около 15 м. Планируется конечная нейтрализация поверхностных слоев фосфогипса известью и покрытие острова слоем земли с последующей ее культивацией. Затем остров будет соединен с природным близлежащим островом Грайн. Планируется строительство еще трех таких островов.

Любые методы складирования фосфогипса как с экологической, так и с экономической точки зрения являются менее приемлемыми, чем способы его утилизации в различных областях народного хозяйства. Учитывая его многотоннажность, одной из потенциальных областей применения фосфогипса является производство на его основе различных строительных материалов. Можно выделить следующие основные направления, по которым ведутся разработки в области утилизации фосфогипса:

- в качестве минерализующей добавки при обжиге цементного клинкера и регулятора сроков схватывания цемента;
- производство гипсовых вяжущих;
- производство серной кислоты и цемента;
- производство серной кислоты и извести;
- для химической мелиорации солонцовых почв;
- получение сульфата аммония;

в качестве наполнителя в производстве линолеума и бумаги.

Имеется ряд областей использования фосфогипса в строительстве вместо природного гипса. Так, например, прирост добычи природного гипса в СССР в 80-е годы будет составлять около 25 млн. т/год [192], замена его фосфогипсом приведет к снижению добычи природного сырья и решит проблему складирования фосфогипса.

Использование фосфогипса в качестве регулятора сроков схватывания цемента и в качестве минерализатора при обжиге клинкерной шихты

Применение фосфогипса в качестве регулятора сроков схватывания цемента и как минерализатора при обжиге клинкерной шихты взамен природного гипсового камня освоено в промышленном масштабе и дает положительный экономический эффект. Основным препятствием для более широкого использования фосфогипса в процессах регулирования схватывания цемента является наличие в нем примесей растворимого P_2O_5 и необходимость его сушки и гранулирования.

Влияние P_2O_5 на сроки схватывания цемента и на его начальную прочность весьма подробно исследовано. Было установлено, что повышенное (более 0,5 масс. %) содержание P_2O_5 водорастворимого (в.р.) удлиняет сроки схватывания цемента и его начальную прочность. Допускается содержание P_2O_5 в фосфогипсе менее 0,1 масс. %, а его оптимальное значение может быть 0,15—0,35 масс. % P_2O_5 . Механизм действия P_2O_5 (в.р.) заключается в том, что P_2O_5 замещает группу SO_3 в кристаллической решетке фосфогипса, образуя растворимые фосфаты, которые проникают в водную фазу цементного теста и оказывают негативное влияние на гидратацию портланд-цемента [50].

Применяются несколько методов очистки фосфогипса от водорастворимого P_2O_5 и соединений фтора (последние также являются нежелательной примесью). К ним относятся отмывка фосфогипса водой или растворами кислот, обработка фосфогипса щелочными реагентами с целью осаждения соединений фтора и P_2O_5 в виде нерастворимых соединений и обработка фосфогипса концентрированной серной кислотой при повышенной температуре в присутствии SiO_2 с последующей промывкой водой.

Ниже рассмотрены примеры осуществления этих процессов. В ПНР внедрен процесс отмывки P_2O_5 из фосфогипса путем его обработки разбавленными растворами серной кислоты [195]. Добавление серной кислоты в промывную воду способствует удалению фосфатных соединений, адсорбированных на поверхности частиц фосфогипса. Осуществление противоточной промывки фосфогипса на заводе ЭФК производительностью 110 тыс. т P_2O_5 в год привело к экономии 7,5 тыс. т/год P_2O_5 .

При промывке фосфогипса при 50—60 °С достигается степень удаления P_2O_5 , равная 43,1%, и фтора — 19,6% при соотношении Ж : Т = 4 : 1 [196].

Очистка фосфогипса по методу Giulini состоит из трех основных стадий [197]: удаления примесей (H_3PO_4 , Na_2SiF_6 , фосфаты, CaF_2 , H_2SiF_6 , органические вещества) путем водной промывки или флотации; извлечение примесей, входящих в кристаллическую решетку фосфогипса (дикальциевый фосфат, мононатриевый фосфат и т. д.), путем его гидротермальной обработки в автоклаве (при этом фосфогипс переходит в α -полугидрат) и отделение очищенной соли — α -полугидрата на центрифуге.

В работе [198] фосфогипс обрабатывают известковым молоком или водными растворами цемента; при этом фосфаты переходят в $Ca_3(PO_4)_2$, а комплексные фториды — в CaF_2 и нерастворимые силикаты и алюминаты. Возможно также прокаливание с одновременной обработкой фосфогипса известняком, что снижает активность примесей P_2O_5 и фтора.

В патенте [199] фосфогипс — полугидрат обрабатывают растворами $Ca(OH)_2$ или MgO , $Mg(OH)_2$ при соотношении более 1 с последующей гидратацией и грануляцией. После этого материал почти не содержит водорастворимых соединений фтора и фосфора и характеризуется повышенной прочностью гранул.

Согласно патенту [200], для очистки фосфогипса, используемого для регулирования сроков схватывания цемента, в поток горячего газа (~ 1370 °С) вводят известняк, измельченный до частиц размером менее 88 мкм. Здесь он разлагается до CaO . Фосфогипс также вводят в горячий поток газа (~ 1200 °С), где он дегидратируется до ангидрида или полугидрата. Затем эти потоки соединяются в таком соотношении, чтобы содержание CaO в смеси составляло 3—4 масс. %. Далее твердую фазу из смеси выделяют в циклонах, гидратируют до $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и гранулируют.

Для очистки фосфогипса от P_2O_5 и фтора можно применять также обработку его серной кислотой при 200—400 °С в течение 3—30 мин. При этом соединения фтора полностью улетучиваются в виде SiF_4 , а растворимые фосфаты отмываются водой с получением ангидрита, содержащего 0,35% P_2O_5 [201]. Разбавленные растворы серной кислоты были использованы для этих же целей в работе [202]. При этом остаточное количество фтора в фосфогипсе составляло 0,1%.

Оригинальный способ очистки фосфогипса (без его химической обработки) предложен в заявке [203]. Способ основывается на удалении из фосфогипса крупных и мелких фракций. Более крупная фракция (> 168 мкм) удаляется грохочением гипсовой пыли, полученной при смешении фосфогипса и воды в соотношении 1 : 1. Отделенные крупные кристаллы направляют далее в технологический процесс получения ЭФК.

Тонкую фракцию (менее 25 мкм) отделяют флотационным методом путем барботажа воздуха через пульпу фосфогипса в воде с последующим обезвоживанием очищенного фосфогипса. В качестве флотационного агента используют алкиларилсульфонат. Водный раствор, получаемый в процессе обезвоживания очищенного фосфогипса, можно использовать для промывки фосфогипса на фильтре. Эффективность очистки характеризуется степенью извлечения (в %): P_2O_5 — 70, фтор — 70, кремний — 60, органических примесей — 80.

В настоящее время разработаны технологические способы подготовки фосфогипса в виде товарного продукта для использования его в цементной промышленности в качестве минерализующей добавки и регулятора схватывания цемента. Эти процессы находятся в стадии промышленного освоения на Сумском п/о «Химпром» и Гомельском химическом заводе имени 50-летия СССР.

На рис. IV.15 приведена схема последовательных операций цеха сушки и грануляции фосфогипса. Мощность такого цеха может составлять 540 тыс. т/год. Получаемый фосфогипс соответствует требованиям ТУ-6-08-409—78. Качество продукта должно быть следующим (содержание P_2O_5 и F дано в пересчете на сухой дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$):

Содержание, %	Как минерализатор	Как регулятор сроков схватывания
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, не менее	80	80
Общее фосфатов (P_2O_5), не более	1,5	1,2
Водорастворимые фосфаты (P_2O_5), не более	0,6	0,15
Общий фтор, не более	0,8	0,3
Гигроскопическая влага, не более	12,0	12,0
Частицы размером 3—50 мкм, не менее	90	90

Технологический процесс заключается в следующем. Фосфогипс с карусельного фильтра цеха ЭФК поступает на репульпацию ($T : Ж$) = 1 : 3 и затем гидротранспортом подается в приемники фосфогипса, в цех грануляции и сушки. Пульпу фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах (поверхность 20 м²), фильтрат частично возвращают на репульпацию, а частично — на нейтрализацию. Для подпитки системы гидротранспорта используют конденсат из отделения упарки цеха ЭФК. Полученный кек фосфогипса смешивается с раствором метасиликата натрия и далее поступает на прокаливание в барабанную вращающуюся печь, где происходит его дегидратация до $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и 60%-ная дегидратация до $CaSO_4$ при температуре топочных газов 900°C. С отходящими газами уносится около 55% продукта, который извлекают в циклонах и абсорберах. Уловленный продукт на стадии сухой очистки поступает на смешение с влажным фосфогипсом, а суспензия, получаемая на стадии мокрой очистки, подается на фильтрацию.

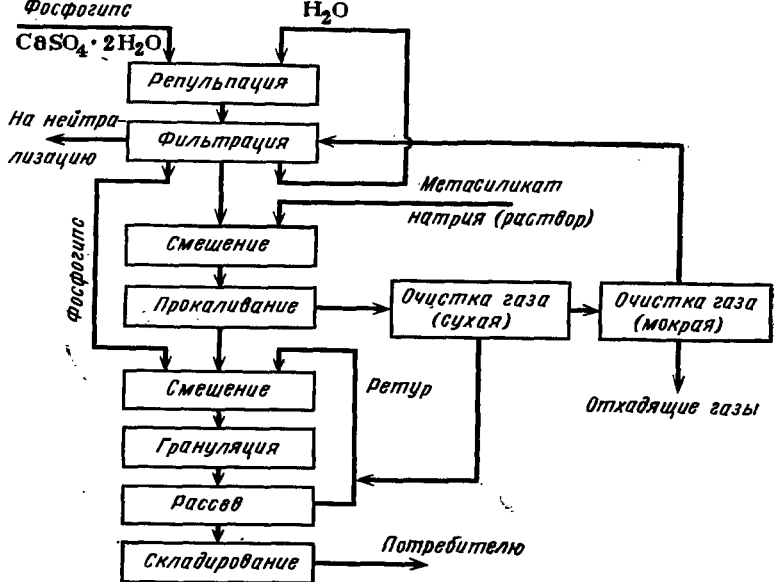


Рис. IV.15. Принципиальная схема обработки фосфогипса, используемого в качестве минерализатора и регулятора сроков схватывания цемента.

Дегидратированный фосфогипс смешивают с влажным продуктом и ретуром в соотношении 2,5 : 5,5 : 1 из расчета, чтобы конечная влажность шихты составляла 32—36%. Затем шихту гранулируют в барабанном грануляторе и рассеивают в вибрационных грохотах на две фракции: 3—50 мм и менее 3 мм. Последняя в виде ретура поступает на стадию смешения, а фракция 3—50 мм — на склад, откуда ее отгружают в железнодорожные вагоны.

Подсчитано, что применение фосфогипса в качестве минерализатора при обжиге клинкера вместо природного гипса дает экономию 1,95 руб/т, а в качестве регулятора срока схватывания цемента — 1,22 руб/т [204].

Объединение «Воскресенскцемент» с 1963 г. использует ежегодно 120 тыс. т фосфогипса в качестве минерализатора. Начиная с 1977 г., Акмянский цементный завод применяет его для тех же целей при обжиге шихты в количестве 800 т/год.

Производство гипсовых вяжущих

Фосфогипс пригоден для производства вяжущих веществ и изделий из них вместо природного гипса. В Японии, Франции, Бельгии, Бразилии фосфогипс используют для получения строи-

Таблица IV.8. Промышленные процессы производства гипсовых вяжущих, разработанные различными фирмами

Процесс	Год ввода	Выпускаемая продукция	Производительность, т/год	Фирма или кампания
Giulini Chemie GmbH (ФРГ)	1966	α-Полугидрат (разделительные панели и порошкообразная штукатурка)	150	Людвиг Схафен, Giulini (ФРГ)
Тот же	1973	α-Полугидрат (разделительные панели)	250	Фирма Knapsack, Hoechst, AG (ФРГ)
»	1976	α-Полугидрат (сухой порошок для получения гипсовых плит)	300	Eire, Nirtigin Eireann Teoranta (NET) (Ирландия)
Gubröder Knauf, Westdeutsche Gipswerk (ФРГ)	1963	β-Полугидрат (гипсовые плиты и вяжущее)	70	г. Кастроп — Пауксель, Knauf (ФРГ)
Тот же	1973/74	β-Полугидрат (строительные сорта гипса)	150	г. Эмбсен, Chemie-gibswerke Embsen (ФРГ)
»	1974	β-Полугидрат (вяжущее)	200	Société Industrielle d'Eneip (Бельгия)
CdF Chemie Air Industrie (Франция)	1975	β-Полугидрат (гипсовые плиты)	130	CdF Chimie Works (Франция)
Rhône — Poulenc (Франция)	1971	β-Полугидрат (гипсовые блоки)	45	Les Roches de Condrieu (Франция)
Тот же	1975	β-Полугидрат (вяжущее)	200	Rouen (Франция)
»	Строится	То же	100	Vacau PEC — Engineering (Румыния)
»	»	»	1,5 150 100	SaO Paulo Juquia Cajati SCIAG (Бразилия)
CERPHOS (Франция)	1976	»	30	Dakar, Société Industrielle des Engrais du Sénégal (Сенегал)

тельного гипса и высокопрочного гипсового вяжущего. Гипсовые вяжущие представляют собой β- или α-модификации полугидрата кальция. Процесс получения вяжущих обычно состоит из двух стадий: очистки фосфогипса от соединений фтора и фосфора и последующей дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Дегидратацию осуществляют путем обжига в печах при температуре 150—170 °С либо в автоклавах при температуре 120—150 °С. Второй путь является предпочтительным, так как при этом получают более крупные кристаллы полугидрата. При получении ЭФК полугидратным или полугидратно-дигидратным и дигидратно-полугидратным способами образующийся

фосфогипс может быть использован непосредственно для производства вяжущих, так как содержание в нем примесей значительно ниже. Эти процессы осуществлены фирмой Nissan в Японии, не имеющей запасов природного гипсового камня.

Первый процесс получения вяжущего на основе дигидрата фосфогипса был разработан в Англии фирмой ICI еще в 30-е годы. Были построены две установки производительностью 100 тыс. т/год β -полугидрата кальция, однако в 1970 г. эти установки прекратили свою деятельность из-за трудностей, вызванных необходимостью очистки фосфогипса от P_2O_5 .

Промышленное производство вяжущих с использованием дигидратного фосфогипса освоено многими фирмами в Западной Европе. В табл. IV.8 приведены данные по производству различных вяжущих материалов из фосфогипса с указанием фирмы, разработавшей процесс, производительности и места его осуществления.

Как видно, сегодня в мире (исключая Японию) работает или находится в стадии пуска 14 цехов по производству различных вяжущих из фосфогипса общей производительностью около 1900 тыс. т/год вяжущих материалов, что эквивалентно 3000 тыс. т фосфогипса при средней влажности 27—30 масс. % и составляет 2,5% его мирового производства.

Ниже будут рассмотрены наиболее распространенные технологические процессы, которые нашли промышленное применение.

Технологическая схема получения α -полугидрата кальция из фосфогипса приведена на рис. IV.16 [205]. Процесс включает очистку фосфогипса, превращение его в полугидрат и обработку полугидрата. Фосфогипс из фильтров цеха ЭФК репульпируется

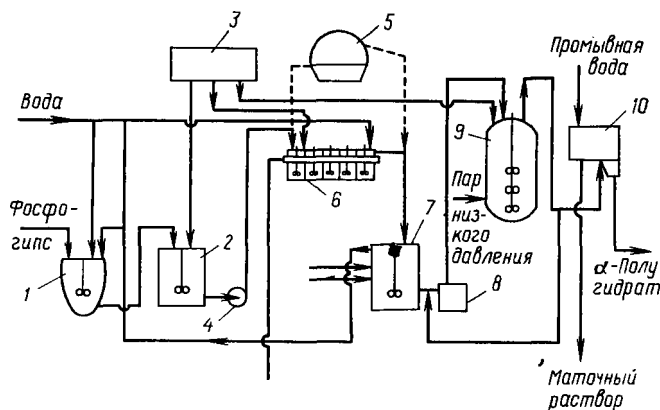


Рис. IV.16. Схема получения α -полугидрата из фосфогипса по методу фирмы Giuliani:

1 — репульпатор фосфогипса; 2, 8 — промежуточные емкости; 3 — сборник флотореагентов; 4 — насос; 5, 10 — фильтры; 6 — флотационная установка; 7 — сгуститель; 9 — автоклав.

Таблица IV.9. Содержание примесей в исходном фосфогипсе и в полученных образцах α -полугидрата различных модификаций

Примесь	Исходный	Модификация 1	Модификация 2	Примесь	Исходный	Модификация 1	Модификация 2
SiO ₂	1,25	0,35	0,25	Al ₂ O ₃	0,09	0,06	0,05
F	2,10	0,40	0,10	Fe ₂ O ₃	0,03	0,01	0,005
P ₂ O ₅	0,98	0,4	0,08	C	0,25	0,10	0,003
Na ₂ O	1,22	0,08	0,04	Степень белизны, %	70	86—88	90—94

в воде до содержания твердой фазы 450 г/л и поступает в промежуточный бак 2, откуда направляется на флотационную машину 6. Здесь происходит отделение органических и растворимых примесей. Если фосфогипс относительно чистый, то флотацию можно заменить фильтрацией. Далее фосфогипс фильтруют, опять смешивают с чистой водой, подогревают и подают в автоклав 9. Здесь происходит перекристаллизация фосфогипса из CaSO₄·2H₂O в CaSO₄·0,5H₂O, причем требуется тщательное соблюдение условий процесса (120°С и pH=1—3). Во время перекристаллизации из кристаллов CaSO₄·2H₂O выделяются примеси в виде сульфатов натрия и кальция. Полученный α -полугидрат из автоклава поступает на центрифугу либо на фильтр для отделения кристаллов от маточного раствора, последний, содержащий 7 г/л P₂O₅, направляется в цех ЭФК. Получаемый α -полугидрат имеет влажность 10—20%, и его конечная обработка зависит от области использования. При производстве из него перегородочных акустических плит и блоков нет необходимости в его осушке, при использовании же в качестве штукатурки, добавок к цементу и т. д. требуется его сушка путем продувки горячего воздуха.

Основным преимуществом рассмотренного процесса является его непрерывность и возможность приспособления к выпуску продукции различного назначения. В табл. IV.9 приведены данные о содержании примесей в двух различных типах полугидрата, полученного по способу фирмы Giuliani.

Из таблицы видно, что получаемый α -полугидрат (модификация 2) высокого качества и может быть использован вместо природного гипса. Ниже в табл. IV.10 приведены расходные коэффициенты на производство 1 т CaSO₄·0,5H₂O.

Фирма Клауф использует в промышленном масштабе три варианта производства вяжущих из фосфогипса в зависимости от области его дальнейшего использования. Принципиальная схема этих трех вариантов представлена на рис. IV.17. По 1 варианту загрязненный фосфогипс промывают и флотируют для удаления водорастворимых и твердых примесей, затем дегидратируют в котлах периодического или непрерывного действия. Полученный чистый продукт не оказывает разрушающего действия на картон, покрывающий поверхность панелей или плит.

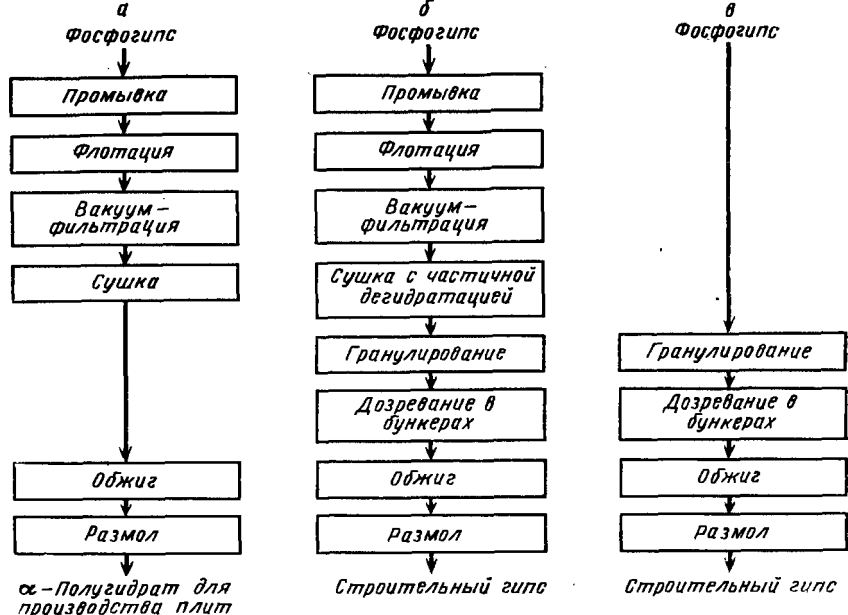


Рис. IV.17. Принципиальная схема процесса получения гипсовых вяжущих методом фирмы Кнауф (три варианта).

По II варианту получаемый материал должен быть более грубым по сравнению с гипсом, используемым для производства панелей и плит. Для этого размер кристаллов полугидрата может быть увеличен до 0,2 мм (~20% от общего количества кристаллов). Состав фосфогипса соответствует отношению ангидрита к полугидрату, равному $1/3 : 2/3$. Стадия очистки от примесей по II варианту может быть той же, что и по I; степень очистки можно снизить за счет уменьшения дозировки химических реагентов на стадии флотации. В процессе грануляции к

Таблица IV.10. Расход энергии и материалов на 1 т $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в процессе Giuliani

Материалы	α-Полугидрат для производства стениных блоков	Сухой порошкообразный α-полугидрат	Дигидрат гранулированный для цементной промышленности
Пар (0,3 МПа), т	0,4—0,6	0,4—0,6	0,4—0,6
Горячая вода (90 °С), м ³	0,5	0,5	0,5
Свежая вода, м ³	2,0	2,0	2,1
Электроэнергия, кВт·ч	25	35	28
Топливо, кДж	—	840 000	—
Стоимость добавок, марки ФРГ	1,0	1,0	1,0

дегидратированному фосфогипсу добавляя воду и вещества, осаждающие нерастворимые соединения фосфора. Затем продукт выдерживают в специальных реакторах, где происходит образование фосфатов, которое заканчивается в процессе обжига и рассеивания.

III вариант разработан для получения полугидратного фосфогипса непосредственно в производстве ЭФК. Так как полугидрат содержит намного меньше примесей по сравнению с дигидратом, то необходимость первых четырех стадий его очистки отпадает. Остальные четыре стадии (см. схему) аналогичны II варианту.

Процессы промышленной переработки фосфогипса в вяжущие материалы разработаны многими французскими фирмами (Rhône—Poulenc, CdF Chimie, Air Industrie, Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Mineraux—CERPHOS). Один из вариантов процесса фирмы Rhône—Poulenc представлен на рис. IV.18 [189].

Процесс состоит из двух основных стадий: очистки фосфогипса и сухого метода его дегидратации. Первая стадия начинается в шламонакопителях фосфогипса путем удаления крупных примесей (в случае необходимости фосфогипс нейтрализуют). Если исходный фосфогипс достаточно чистый, то после фильтрации его подают непосредственно на дегидратацию. В случае необходимости дальнейшую очистку его ведут либо в гидроциклонах, либо путем флотации. Для дегидратации фосфогипса используют также два приема: по первому — влажный фосфогипс из фильтров поступает в печь, где непосредственно контактирует с горячими обжиговыми газами, далее частично дегидратированный фосфогипс дегидратируется в β -полугидрат в

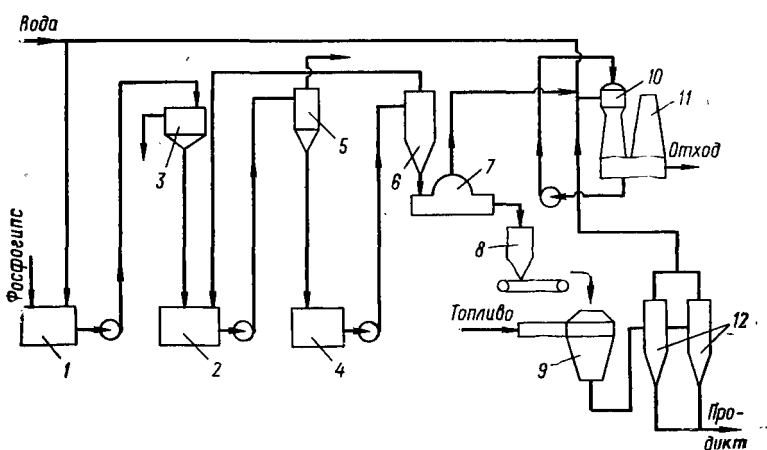


Рис. IV.18. Схема получения гипсовых вяжущих методом одноступенчатой дегидратации фирмы Rhône—Poulenc (β -полугидрат):

1 — репульсатор; 2 — нейтраллизатор; 3 — фильтр; 4 — промывочный бак; 5, 6 — гидроциклоны; 7 — вакуум-фильтр; 8 — промежуточные емкости; 9 — прокалочная печь; 10 — промывочный скруббер; 11 — выхлопная труба; 12 — циклоны.

кальцинационной печи в псевдоожиженном слое. Продукт охлаждают воздухом, поступающим на сжигание топлива.

По другому методу дегидратация осуществляется в специальном одноступенчатом кальцинаторе при непосредственном сжигании и контактировании обжиговых газов с фосфогипсом, что позволяет достичь более высокой степени использования тепла.

Расходные коэффициенты на 1 т вяжущего:

Фосфогипс, кг	1500	Топливо, кг	45
Вода, м ³	3,0	Электрэнергия, кВт·ч	50
Известь, кг	5—10		

Обслуживают процесс 2 человека в смену.

В соответствии с процессом фирмы CdF Chimie/Air Industrie фосфогипс очищают путем репульпации, отсеивания крупных частиц (кварц, непрореагировавшая руда) на ситах с последующим отделением растворимых примесей и органических частиц в гидроциклонах. Затем процесс репульпации и очистки повторяется в гидроциклонах. Дегидратация проводится в трех воздушных дегидрататорах. Фосфогипс распределяется в воздушном потоке, поступает в верх колонны, а затем улавливается в циклонах. При этом получают β-полугидрат. Основным недостатком схемы является ее громоздкость.

Из других разрабатываемых процессов утилизации фосфогипса для производства вяжущих следует отметить процесс CERPHOS, ICI (β-полугидрат), Fertilizer Corp. of India (β-полугидрат), Allied Chemical (нейтрализация аммиаком), MASAN [206].

В СССР разработаны отечественные схемы производства вяжущих веществ из фосфогипса. Эти процессы основаны на гидротермальной обработке фосфогипса при $j:t=1$, $pH=1,5$ или 4,5 с последующим отделением кристаллов полугидрата на вакуум-фильтрах, сушкой и размолем готового продукта. Од-

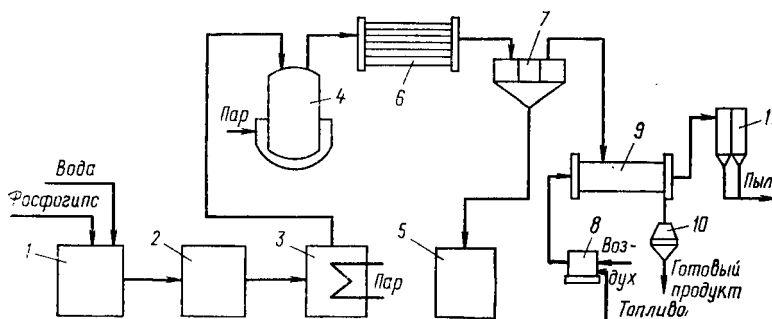


Рис. IV.19. Схема опытно-промышленной установки по переработке гипсовых отходов:

1 — смеситель; 2 — накопительная емкость; 3 — расходная емкость; 4 — автоклав; 5 — сборник фильтрата; 6 — теплообменник; 7 — ленточный вакуум-фильтр; 8 — топка; 9 — сушильный барабан; 10 — бункер готового продукта; 11 — циклон.

нако, как показали результаты испытаний вяжущего, необходима предварительная отмывка фосфогипса от соединений фтора и P_2O_5 . Образцы, полученные без отмывки, обладали значительно меньшей прочностью при изгибе и сжатии [190]. Для получения кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ определенной формы в пульпу вводят регуляторы кристаллизации (сульфонол НП-3, растворимые неорганические соединения).

Для фосфогипса, полученного из фосфоритов Каратау, введение регуляторов кристаллизации не обязательно, так как тот же эффект достигается за счет примесей, содержащихся в самом фосфогипсе. Принципиальная схема опытно-промышленной установки получения α -полугидрата из фосфогипса Алмалыкского химзавода приведена на рис. IV.19.

Для улучшения качества вяжущего процесс гидротермальной обработки фосфогипса можно проводить в щелочной среде. При этом водорастворимые примеси P_2O_5 и F переходят в трудно-растворимые соединения.

Освоение отечественной промышленностью производства гипсовых вяжущих является одним из возможных путей решения проблемы утилизации фосфогипса. Так, для обеспечения в 80-х годах ежегодной потребности в гипсовых вяжущих за счет фосфогипса вместо природного гипсового камня необходимо переработать 13—14 млн. т/год фосфогипса.

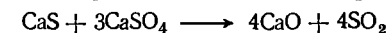
Проведенные технико-экономические расчеты производства гипсовых вяжущих из фосфогипса с использованием отечественного и импортного оборудования показали, что эффективность этого производства намного выше при работе на отечественном оборудовании. Так, ниже приведены технико-экономические показатели производства строительных материалов с использованием импортного и отечественного оборудования [204]:

Показатели	ПО «Мин- удобрения» (импортное оборудова- ние)	Уваровский хи- мический завод (отечественное оборудованье)
Мощность цеха, тыс. т	360	360
Удельные текущие затраты, руб/т	13,8	13,8
Удельные капитальные затраты, руб/т	39,7	10,0
Экономический эффект, руб/т	10,7	19,0

Производство серной кислоты и цемента

Другим наиболее рациональным способом утилизации фосфогипса является регенерация из него серы в виде серной кислоты с попутным получением портланд-цемента.

Для получения сернистого газа, пригодного для переработки в серную кислоту, высушенный фосфогипс смешивают с глиной, песком и коксом и обжигают при 1200—1400 °С. При этом протекают следующие реакции:



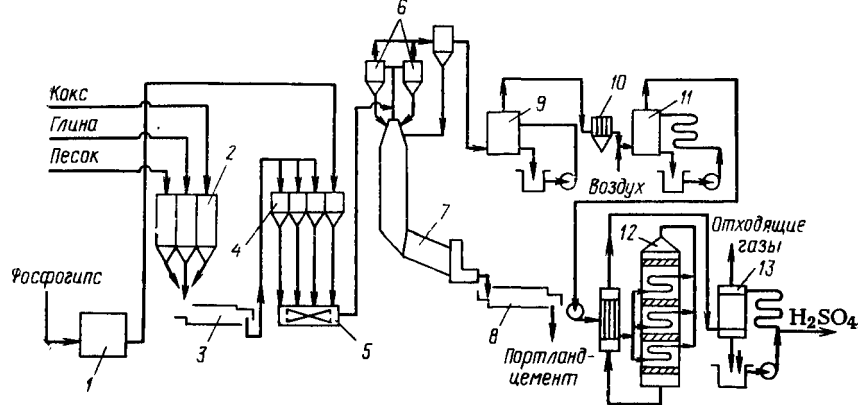
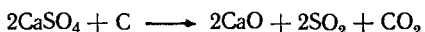


Рис. IV.20. Схема получения серной кислоты и цемента из фосфогипса по методу фирмы OSW — Кургр:

1 — сушилка; 2, 4 — бункеры компонентов шихты; 3, 8 — мельницы; 5 — смеситель; 6 — циклоны; 7 — обжиговая печь с теплообменником; 9 — промывная башня; 10 — электрофильтр; 11 — сушильная башня; 12 — контактный аппарат; 13 — абсорбер.

Схематично процесс может быть описан суммарной реакцией:



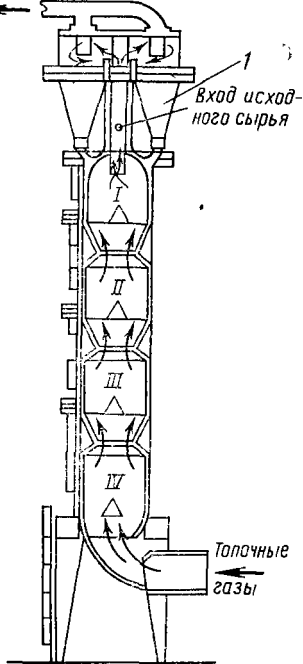
Наличие в шихте песка и глины интенсифицирует термическое превращение сульфата кальция.

Реакция образования цементного клинкера происходит при температуре 1400—1450 °С в печи. Для полного восстановления сульфата кальция применяют небольшой избыток углерода, компенсирующий его расход на побочные реакции. Обычно избыток углерода не превышает 20—30% от стехиометрического количества, а содержание кислорода в обжиговом газе не должно превышать 0,5—0,6 объемн. %.

Получение серной кислоты и цемента из фосфогипса осложняется присутствием в нем таких примесей, как P_2O_5 и F. Например, при наличии в фосфогипсе 1 масс. % P_2O_5 содержание основного компонента цемента (дикальцийсиликата) снижается на 10%. Присутствующий в фосфогипсе фтор при обжиге переходит в газовую фазу и является каталитическим ядом при окислении SO_2 в SO_3 на катализаторе. Содержание P_2O_5 и F в фосфогипсе не должно превышать 0,5 и 0,15% соответственно, поэтому использование для этих целей природного гипса является предпочтительным. В настоящее время в мире работает несколько заводов по производству серной кислоты и цемента, использующих в качестве сырья либо природный гипс, либо фосфогипс (Австрия, ГДР, ПНР, ЮАР). В табл. IV.11 приведены данные по промышленным установкам производства серной кислоты и цемента из гипса и фосфогипса.

Таблица IV.11. Промышленные установки производства серной кислоты и цемента из гипса и фосфогипса в различных странах [207]

Процесс	Сырье	Год пуска — закрытия	Производительность, т/сут 100%-ная H ₂ SO ₄	Местоположение
Müller — Kühne	Природный ангидрит	30-е годы	40	г. Левер Кузен, ФРГ
Тот же	То же	1935—1972	300	Бирмингем (ICI), Англия
		1954—1972	200	
Тот же проект фирмы Bayer	»	1937—1952	70	г. Мирамаз (Miramas), Франция г. Волфен (Wolfen), ГДР
		1938	400	
Müller — Kühne	»	1954	850	г. Косвиг (Coswig), ГДР
Тот же	»	1956	Три завода, один из них 520	г. Визов (Wizow), Польша
»	»	1954	150 (сейчас 230)	г. Линц, Chemie Linz, AG, Австрия
»	»	1955—1973	580	г. Уиднес, United Sulphur Acid, Corp., Англия
»	»	1955 1962 1967—1973 (закрыт)	300 500 1075	г. Уайтхейвен, Solway Chemical, Ltd. and Albright and Wilson, Ltd., Англия
OSW — Krupp	Фосфогипс	1969	230	г. Линц, Chemie Linz, AG, Австрия
Тот же	То же	1972	300	г. Пхалаборва (ЮАР), South African Federale Kunsu



В настоящее время в мире работают только две установки по производству серной кислоты и цемента, использующие фосфогипс в качестве сырья. Схема установки процесса получения серной кислоты и цемента фирмы OSW—Krupp представлена на рис. IV.20 [207].

Безводный фосфогипс смешивают с высушенными и размолотыми песком, глиной и золой и в виде шихты направляют во вращающуюся печь. Печь обогревается газами, полученными от сжигания газообразного или жидкого топлива, в котором содержание серы лимитировано. Здесь при температуре около 1400 °С происходит образование клинкера. Отходящий газ поступает в теплообменник, усовершенствованный фирмой Krupp (рис. IV.2),

позволяющий экономить 15—20% тепла по сравнению с обычными теплообменниками, используемыми в цементной промышленности. Горячие отходящие газы, содержащие 8—10% SiO₂, соприкасаются с поступающей на восстановление шихтой. При этом они охлаждаются и поступают на очистку от пыли, тумана H₂SO₄; далее смешиваются с воздухом перед сушильной башней и подаются в отделение серной кислоты, работающее по методу двойного контактирования. Содержание SO₂ в газе 6—7 объемн. %. Степень превращения SO₂ в SO₃ 99,5%, концентрация получаемой H₂SO₄ 94—98%, содержание пыли в газе 0,005 масс. %. Ниже приведен состав сырья и клинкера (в масс. %), а в табл. 19 — расходные нормы по сырью и энергии.

Компоненты	Сырье	Клинкер	Компоненты	Сырье	Клинкер
CaO	30,45	63,19	SO ₃	42,86	2,00
SiO ₂	9,33	19,35	F	0,15	0,30
Al ₂ O ₃	2,80	5,81	P ₂ O ₅	0,50	1,0
Fe ₂ O ₃	0,93	1,94	C	4,50	0
MgO	0,32	0,66	H ₂ O	5,26	0

Основным недостатком процесса является его высокая энергоемкость, а также более низкое содержание SO₂ в обжиговом газе по сравнению с газом, получаемым при сжигании серы или колчедана. Капитальные затраты на строительство такого завода в 5 раз, а потребление энергии в 2 раза выше, чем на

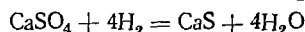
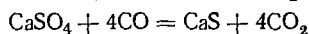
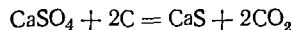
Таблица IV.12. Расходные коэффициенты при получении 1 т серной кислоты и 1 т портланд-цемента по способу Chemie Linz AG (в кг/т)

Компонент	Ангидрит	Дигидрат	Фосфогипс
Ангидрит или дигидрат	1550	1950	2430
Коксовая мелочь	95	95	95
Глина, зола или сланцы	140	140	140
Песок	80	80	80
Оксид железа	8	8	8
Тепло, ГДж	6,4	7,8	10,0
Электроэнергия, кВт·ч	250	250	250
Вода	45	45	45

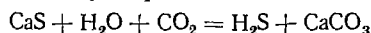
строительство такого же завода, работающего на сере. Очевидно, будущее процесса будет зависеть от цен на серу и от ужесточения стандартов и нормативов, касающихся условий складирования и хранения фосфогипса.

Производство серной кислоты и извести

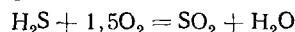
Большой интерес вызывает возможность переработки фосфогипса в элементарную серу и известь. Для этого сульфат кальция восстанавливают коксом или продуктами конверсии природного газа:



Далее сульфид кальция обрабатывают водой, а полученную суспензию — диоксидом углерода:



Полученный сероводород можно полностью окислить



и образующийся печной газ переработать в серную кислоту методом мокрого катализа.

Технология переработки фосфогипса в известь и серную кислоту разработана в СССР и испытана в полупромышленном масштабе. Такая работа выполнена в НИУИФ [192].

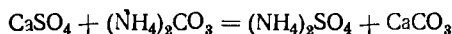
Процесс термохимического разложения фосфогипса осуществляется во вращающихся печах либо в печах КС. В печах КС при температуре 1165—1170 °С, коэффициенте избытка воздуха 0,73 и скорости псевдооживления 3,8 м/с достигается степень разложения гранулированного фосфогипса 95—96,8%. При этом концентрация SO₂ в газе составляет 4,6—5 объемн. %, содержание активного оксида кальция в фосфоизвести 66—68%, сульфида кальция — 0,29—0,58%. При работе с порошкообразным фосфогипсом показатели процесса улучшаются. Так, содержание CaO активного в фосфоизвести увеличивается до

76 масс. %, а концентрация SO_2 в газе — до 7 объемн. %. Распределение фтора в процессе происходит следующим образом (в %): в фосфоизвестии — 40—50; в пыли — 48—55, в газе — 2—5.

Исследования в этой области продолжаются в направлении изыскания способов увеличения концентрации SO_2 в отходящем газе.

Получение сульфата аммония

Процесс заключается во взаимодействии предварительно приготовленного раствора карбоната аммония с суспензией фосфогипса:



Процесс можно осуществлять при атмосферном и повышенном давлении. Равновесие реакции сдвинуто вправо, так как в системе образуется CaCO_3 — менее растворимая соль, чем CaSO_4 . Выпавший в осадок CaCO_3 отделяют от 35—40%-ного раствора сульфата аммония. Избыток аммиака в этом растворе нейтрализуют серной кислотой. Полученный раствор упаривают, и выпавшие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ после отделения на centrifуге подвергают сушке. Для получения 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ расходуется 1340 кг гипса, 340 кг CO_2 , 60 кг H_2SO_4 и 260 кг аммиака. На 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образуется до 0,76 т CaCO_3 , который можно использовать для известкования почв или в производстве строительных материалов.

Процесс конверсии фосфогипса в сульфат аммония разработан в Австрии (фирма Chemie Linz, AG), в Индии (фирма Fertilizers and Chemicals Travancore, Ltd.), Нидерландах (Continental Engineering) и в СССР (НПО «Минудобрения»).

Все известные методы, освоенные в полупромышленном или промышленном масштабе, основаны либо на взаимодействии предварительно приготовленного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с фосфогипсом, либо на непосредственном контактировании газообразных NH_3 и CO_2 . Эффективность процесса по второму варианту несколько выше.

Однако, учитывая большой объем сульфата аммония, по-

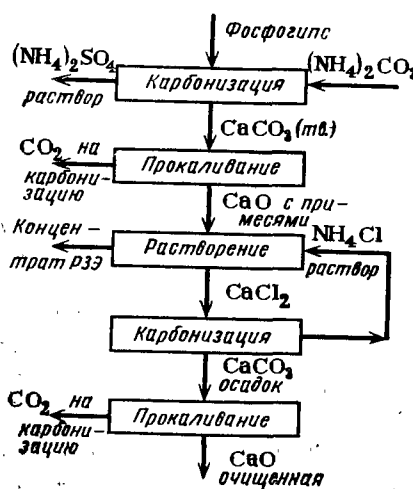


Рис. IV.22. Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса на сульфат аммония, окись кальция и концентрат редкоземельных металлов.

Таблица IV.13. Распределение элементов компонентов фосфогипса при его переработке в сульфат аммония, CaO и концентрат РЗЭ [68]

Продукт	Содержание основных и примесных элементов, масс. %					
	CaO	SO ₄ -2	CO ₃ -2	NH ₃	PO ₄ -3	La ₂ O ₃
Карбонат кальция						
технический	33,6	4,0	57,5	—	0,68	0,75
очищенный	40,2	—	60,0	—	—	—
Сульфат аммония	—	73,3	—	25,8	0,08	—
Оксид кальция						
технический	59,6	8,0	—	—	0,80	1,0
очищенный	71,1	—	—	—	—	—
Концентрат РЗЭ	37,5	36,0	—	—	1,60	5,60

Продолжение

Продукт	Содержание основных и примесных элементов, масс. %					
	Si	Fe	Ti	Al	Mg	Mn
Карбонат кальция						
технический	0,20	0,15	0,24	0,05	0,06	0,02
очищенный	0,01	0,004	0,013	0,002	0,003	0,03
Сульфат аммония	0,01	0,0003	0,0025	0,0003	0,0009	0,0002
Оксид кальция						
технический	0,26	0,19	0,30	0,07	0,08	0,03
очищенный	0,01	0,007	0,02	0,003	0,005	0,05
Концентрат РЗЭ	1,76	0,91	0,89	0,37	0,01	0,05

путно получаемого в других производствах (капролактамы, очистка коксового газа и т. д.), и его невысокие агрохимические качества, процесс конверсии фосфогипса в сульфат аммония не нашел широкого промышленного применения. В связи с этим заслуживает внимания комплексная переработка фосфогипса в сульфат аммония, оксид кальция и концентрат редкоземельных элементов [208]. Метод разрабатывается в СССР и основывается на том, что технический CaO, получаемый из осадка CaCO₃, растворяется в некоторых аммонийных солях, а РЗЭ остаются в осадке. На рис. IV.22 приведена принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса, а в табл. IV.13 — распределение основных примесей по продуктам.

Прокаливание CaCO₃ проводят при температуре 1000 °С, получаемый оксид кальция обрабатывают раствором NH₄Cl с получением раствора CaCl₂ и осадка редкоземельных элементов. Аммонизированный раствор CaCl₂ насыщается CO₂ для выделения CaCO₃ и регенерации NH₄Cl. Разработанная технологическая схема позволяет получить очищенный оксид кальция и концентрат РЗЭ, содержащий 5,6 масс. % La₂O₃, с общим выходом 99,5%.

Использование фосфогипса в сельском хозяйстве

В Советском Союзе имеются значительные площади солонцовых почв. При внесении в такие почвы гипса происходит образование сульфата натрия, который легко вымывается из

почвы. Для гипсования солонцов на 1 га почвы необходимо вносить 6—7 т фосфогипса.

Работами Белорусского НИИ земледелия (М. П. Шкель) показано, что большинство сельскохозяйственных культур нуждается в серосодержащих удобрениях. На дерново-подзолистых почвах эффективным серосодержащим удобрением является фосфогипс. При внесении его в почву повышается продуктивность растений, качество урожая, лучше усваиваются основные питательные элементы удобрений.

Фосфогипс рекомендуют применять в качестве местных удобрений (при радиусе перевозок не свыше 500 км) в количестве до 3 ц/га. Потребность нашей страны в серосодержащих удобрениях составила в 1980 г. свыше 2 млн. т.

Для этих же целей фосфогипс находит применение и в других странах. Так, в США 40% от всего используемого количества фосфогипса в сельском хозяйстве потребляется 540 тыс. т в год, а в Индии — 1400 тыс. т в год.

Использование фосфогипса в качестве удобрения или мелиоранта возможно непосредственно либо в смеси с другими компонентами (например, известью). Преимущество использования фосфогипса в сельском хозяйстве заключается в том, что не требуется его очистка от P_2O_5 ; в данном случае наоборот примесь P_2O_5 играет положительную роль. Для подавления действия фтора, входящего в состав фосфогипса, применяют добавки, образующие соединения, нерастворимые в почве.

Известны также методы получения из фосфогипса медленно действующих азотных удобрений, например, соединений типа $CaSO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ [209]. Преимуществами этого типа удобрений являются уменьшение растворимости карбамида, а следовательно, и снижение его потерь вследствие вымывания.

Среди других методов переработки фосфогипса, находящихся на стадии лабораторных или полупромышленных испытаний, следует отметить извлечение из него элементарной серы путем восстановления при температуре 1100—1200 °С [210].

Сравнение используемых процессов переработки фосфогипса

Для определения оптимального варианта утилизации фосфогипса необходимо провести технико-экономический анализ известных приемов и технологических процессов. Данные этого анализа во многом зависят от местных условий (наличие серосодержащего сырья, доступность электроэнергии, стоимость серы и энергии, близость сельскохозяйственных угодий, использование фосфогипса в качестве мелиоранта или удобрения и т. д.).

ГИПРОХИМом выполнены технико-экономические расчеты различных способов утилизации фосфогипса для условий СССР. Результаты этих расчетов приведены ниже:

Удаление в отвал	-1,9
Сельское хозяйство	От +4,6 до +8,15
Производство гипсовых вяжущих	+3,5
Производство порглад-цемента (в качестве добавок)	+2,5
Производство серной кислоты и цемента	-8,6
Производство серной кислоты и извести	-6,6
Производство сульфата аммония	-22,2

* —————

Таким образом, несмотря на большое число предложенных и разработанных технологических процессов, степень утилизации фосфогипса во многих странах мира продолжает оставаться низкой. Учитывая многотоннажность этого отхода, возможными областями его использования должны быть отрасли, выпускающие также многотоннажную продукцию. К таким производствам относится промышленность строительных материалов. Для успешного применения фосфогипса в строительной промышленности необходима его предварительная очистка от P_2O_5 и соединений фтора с последующей грануляцией и сушкой.

К наиболее рациональным способам утилизации фосфогипса относятся производство из него гипсовых вяжущих и цемента. Эти способы широко используются в Японии, ФРГ, Франции и Бельгии, а также в ПНР и ГДР. В СССР намечается ввести в эксплуатацию два цеха по производству из фосфогипса высокопрочного гипсового вяжущего суммарной мощностью 720 тыс. т/год, четыре цеха гранулирования фосфогипса для цементной промышленности суммарной мощностью 1,8 млн. т/год и установка для сушки фосфогипса производительностью 600 тыс. т/год.

Другой многотоннажной областью потребления фосфогипса является сельское хозяйство. Народнохозяйственный эффект от использования фосфогипса в качестве мелиоративного агента солонцовых почв или серо-кальцийсодержащего удобрения составляет 4,6—8,15 руб/т (см. выше).

Производство серной кислоты и цемента и серной кислоты и извести из фосфогипса является нерентабельным по сравнению с традиционными методами получения этих продуктов. Судьба этих способов будет зависеть от цен на серосодержащее сырье и от стоимости безопасного хранения фосфогипса в отвалах и шламонакопителях.

Производство сульфата аммония из фосфогипса не является рациональным; пунутное извлечение РЗЭ, возможно, улучшит технико-экономические показатели процесса.

УТИЛИЗАЦИЯ КРЕМНЕГЕЛЯ

Как известно, на первой стадии переработки кремнефтористоводородной кислоты во фтористые соединения образуется аморфный осадок кремниевой кислоты в виде $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Состав и качество кремнегеля зависят от способа переработки кремнефтористоводородной кислоты. При осаждении SiO_2 из H_2SiF_6 при помощи гидроксида алюминия или соды с последующим центрифугированием осадка выход кремнегеля (влажностью $\approx 70\%$) составляет 1,2 т/с AlF_3 и 1,0 т/т криолита. При использовании в процессе разделения ленточных вакуум-фильтров влажность кремнегеля намного выше. Так, кремнегель, получаемый на Гомельском химическом заводе, имеет следующий состав (в масс. %): SiO_2 — 20—30, Al_2O_3 — 1,0—3,0; F — 1,0—2,5; H_2O — 60—80. Основным препятствием для применения кремнегеля является высокое содержание влаги и наличие в нем фтористых соединений.

При аммиачных способах переработки кремнефтористоводородной кислоты кремнегель выделяется в виде активного диоксида кремния, который может быть использован в качестве наполнителя в резиновых смесях. Проведен ряд исследований по выяснению возможности получения активного диоксида кремния в производстве фторида алюминия. Показано [211], что путем нейтрализации 4,4—8,4%-ной кремнефтористоводородной кислоты гидроксидом алюминия можно получить SiO_2 , пригодный для использования в качестве наполнителя резины.

Активность диоксида кремния зависит от скорости отмывки его от примесей: чем выше скорость, тем активнее SiO_2 . Содержание фтора (в пределах 0,07—0,3%) и гидроксида алюминия (в пределах 1,63—14,85%) в активном SiO_2 не оказывает существенного влияния на его активность. Кроме того, показано [211], что удельная поверхность SiO_2 , полученного путем нейтрализации H_2SiF_6 гидроксидом алюминия, возрастает при увеличении скорости введения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в раствор и интенсивности перемешивания.

Авторы [212] исследовали зависимость свойств диоксида кремния, образующегося при нейтрализации H_2SiF_6 гидроксидом алюминия, от температуры, качества исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и способа сушки конечного продукта. В оптимальных условиях из 9%-ного раствора H_2SiF_6 , предварительно обработанного ультразвуком, был получен активный диоксид кремния с удельной поверхностью 113 м²/г.

В результате проведения исследовательских работ, посвященных переработке кремнегеля — отхода производства фтористого алюминия — в белую сажу, выяснено, что активный SiO_2 , пригодный для применения в резиновой и других отраслях промышленности, может быть получен из 8%-ного осветленного раствора H_2SiF_6 . Использование низкоконцентрированных растворов кремнефтористоводородной кислоты (менее 10—12% H_2SiF_6) не позволяет получить кристаллический фторид алюминия, и поэтому данный процесс не нашел промышленного применения. Неактивный кремнегель может быть использован без предварительной обработки вместо высокодисперсного SiO_2

в качестве инертного ядра для получения высококачественных пигментов методом нанесения.

На многих зарубежных фирмах (включая компанию Chemie Linz, AG, Австрия) влажный осадок кремнегеля возвращают на стадию разложения фосфатного сырья для увеличения степени выделения фтористых соединений в газовую фазу. В СССР разработаны ТУ 6-08-333—75 на высушенный кремнегель — отход производства фторида алюминия, содержащий не менее 90% SiO_2 в неактивной форме [213]. Такой кремнегель может быть использован вместо природных кремнийсодержащих материалов.

Одним из возможных путей переработки неактивного кремнегеля является получение на его основе белой сажи путем растворения в растворе едкого натра или фторид-бифторида аммония. Процесс получения белой сажи путем растворения кремнегеля в едком натре включает стадии его отмывки от соединений фтора, растворения в NaOH , осаждения из полученного метасиликата натрия активного диоксида кремния при помощи бикарбоната натрия, промывки и сушки SiO_2 . Основным недостатком этого процесса является необходимость отмывки исходного кремнегеля от соединений фтора, что приводит к образованию больших объемов низкоконцентрированных по фтору стоков, т. е. к безвозвратным потерям соединений фтора. Поэтому данная технология не нашла промышленного применения.

Другим вариантом получения белой сажи из кремнегеля является обработка его раствором фторид-бифторида аммония с образованием кремнефторида аммония и последующим осаждением активного SiO_2 аммиаком [214]. При содержании в растворе 15 масс. % $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ и времени разложения около

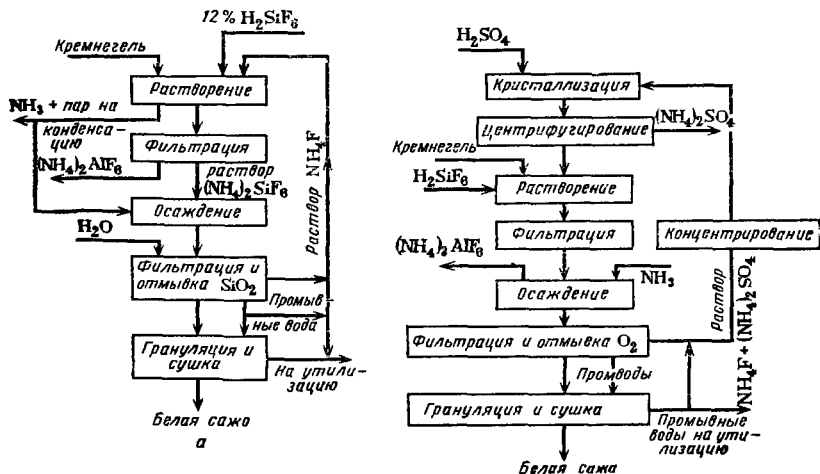
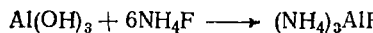
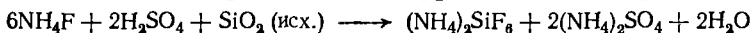
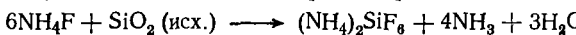


Рис. IV.23. Принципиальная схема переработки кремнегеля на белую сажу: а — обработка раствором NH_4F ; б — обработка смесью растворов NH_4F и H_2SO_4 .

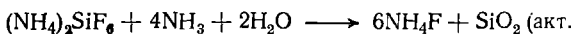
60 мин степень перехода SiO_2 в раствор составляет 72%. При взаимодействии SiO_2 с бифторидом аммония наряду с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ идет переход фторида аммония в раствор. Маточный раствор после отделения активного SiO_2 представляет собой 5—6%-ный раствор NH_4F . Невысокая степень растворения SiO_2 и необходимость концентрирования высокоагрессивных маточных растворов фторида аммония затрудняет промышленное внедрение этого метода.

Известен также способ переработки кремнегеля в белую сажу [215] путем обработки его раствором фторида аммония или смесью растворов фторида аммония и серной кислоты. Принципиальная постадийная схема процесса приведена на рис. IV.23.

Химизм процесса. На стадии растворения:



и на стадии осаждения:



Активный диоксид кремния отделяют от раствора, сушат и гранулируют. Раствор бифторида аммония рециркулирует. Были проведены опытно-промышленные испытания процесса обработки SiO_2 смесью NH_4F и серной кислоты, получено 500 кг белой сажи марки БС-100, по качеству соответствующей ТУ 6-08-370—77, разработанным на основании ГОСТ 18307—72. Процесс проводили следующим образом. Кремнегель — отход производства фторидов — растворяли в смеси растворов NH_4F и серной кислоты при 60—80°C в течение 1—1,5 ч, затем отделяли аммонийный криолит на ленточном фильтре. После этого раствор кремнефторида аммония обрабатывали NH_3 и отделяли осадок SiO_2 (акт.) также на ленточном фильтре. Осадок промывали путем его четырехкратной репульсации речной водой и сушили в муфельной печи при температуре 150—200°C с последующим измельчением и затариванием продукта в полиэтиленовые мешки. Полученный продукт был испытан в качестве усиливающего наполнителя шинных резин и получены положительные результаты. Ожидаемый экономический эффект от внедрения этого способа составит 663 тыс. руб. при использовании для разложения раствора NH_4F и 521 тыс. руб. при использовании растворов NH_4F и H_2SO_4 .

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Для получения 1 т P_2O_5 в виде 54%-ного раствора ЭФК расходуется до 220 м³ воды. Около 95% этого количества идет на охлаждение без загрязнения (чистый сток). Однако в про-

Таблица IV.1. Фактическое потребление воды в производстве фосфорных удобрений [152] (в м³/т P₂O₅)

Производство	Потребление воды					Отведение воды				
	свежая	оборотная общезаводская	оборотная внутрицеховая	осветленная после станции нейтрализации	с сырьем	в общезаводской водооборот	в цеховой водооборот	на станцию нейтрализации	в условно-чистые стоки	с продуктами и отходами производства
H ₃ PO ₄ упаренная в дигидратном режиме (54% P ₂ O ₅)	77,20	—	152,0	—	0,78	—	166,8	4,76	55,4	3,20
То же	—	163,4	47,6*	—	0,29	154,8	50,42*	2,86	—	3,20
H ₃ PO ₄ из фосфоритов Каратау в дигидратном режиме (23% P ₂ O ₅)	2,83	76,7	—	31,3	0,76	77,0	—	28,40	—	6,08
H ₃ PO ₄ в полугидратном режиме (37% P ₂ O ₅)	25,90	—	—	—	0,50	—	—	23,90	—	2,52
Двойной суперфосфат										
поточным способом	1,74	—	—	—	2,00	—	—	1,43	—	2,30
камерным способом	—	2,1	—	—	0,30	—	—	1,82	—	0,58

* Водооборот для барометрических конденсаторов.

известственном цикле образуется большое количество загрязненных сточных вод; для типовой схемы ЭФК (дигидратный процесс) это количество составляет $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ [152].

В табл. IV.14 приведены данные о фактическом использовании воды в производстве ЭФК (дигидратный и полугидратный режимы) и двойного суперфосфата на различных предприятиях [152]. Из таблицы видно, что при использовании оборотной общезаводской воды потребление свежей воды сводится к минимуму.

Уменьшение объема грязных стоков возможно за счет следующих мероприятий:

ликвидации барометрических вод путем использования замкнутого цикла подачи воды в барометрические конденсаторы вакуум-фильтра вместо применяемой системы прямочного орошения;

утилизации всех промывных вод, используемых для промывки фосфогипса;

снижения количества стоков на стадии конденсации пара в парожекционных вакуум-установках в отделении упарки путем применения поверхностных конденсаторов вместо системы конденсаторов непосредственного смешения пара с орошающей водой.

Для полного исключения сточных вод производства ЭФК и фосфорных удобрений самым рациональным приемом является их очистка с целью повторного использования.

Сточные воды производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных солей содержат P_2O_5 и фтористые соединения в довольно высоких концентрациях. Пентоксид фосфора в стоках присутствует в водорастворимой форме и в виде взвешенных частиц исходного фосфатного сырья, а фтор — преимущественно в виде кремнефтористоводородной кислоты. Содержание P_2O_5 и фтора в сточных водах зависит прежде всего от культуры производства и тщательности контроля и регулирования параметров технологического процесса. Различные неполадки, вызывающие отклонения параметров от оптимальных величин, приводят к повышению концентрации этих компонентов в стоках. Например, состав сточных вод Воскресенского ПО «Минудобрения» следующий (в мг/л): F — 4880; P_2O_5 — 8000, SiO_2 — 3400 и $\text{pH} \sim 1,2$ [216].

Очистку таких вод обычно проводят путем нейтрализации известковым молоком с последующей коагуляцией образующегося осадка при помощи полиакриламида. В НИУИФ разработана схема замкнутого водооборота, которая внедрена на отечественных предприятиях по производству фосфорных удобрений. На рис. IV.24 представлена схема чистого и грязного водооборота Воскресенского ПО «Минудобрения» [1]. Согласно этой схеме, сточные воды цехов по производству фосфорной кислоты, фосфорных удобрений и фторидов объединяются в единую систему. Здесь они нейтрализуются суспензией

Таблица IV.15. Упорядоченное потребление воды в производстве фосфорных удобрений [152] (в м³/т P₂O₅)

Производство	Потребление воды					Отведение воды			
	свежая	оборотная общезавод- ская система	оборот- ная внутри- цеховая	освет- ленная после нейтрали- зации	с сырьем и мате- риалами	в оборотную общеза- водскую систему	в оборот- ную общече- ховую систему	на стан- цию нейтрали- зации и освет- ления	с продук- тами и отхо- дами
H ₃ PO ₄ упаренная из апатита в дигидратном режиме	1,49	233,00	—	4,28	0,42	235,0	—	2,29	2,60
То же, с замкнутым циклом барометрических вод	—	157,43	47,6	5,46	0,30	154,8	51,87	0,90	3,20
H ₃ PO ₄ из фосфоритов Каратау в дигидратном режиме с содержанием 23% P ₂ O ₅	2,83	97,70	—	6,22	0,76	100,0	—	1,27	5,68
H ₃ PO ₄ из апатита в полугидратном режиме (37% P ₂ O ₅)	1,32	36,80	—	22,30	0,50	38,0	—	0,58	2,15
Двойной суперфосфат									
поточным способом	0,48	—	—	1,14	2,00	—	—	0,90	2,51
камерным способом	—	—	—	1,18	0,30	—	—	0,90	0,60

Другим примером более глубокой очистки сточных вод от соединений фтора может быть добавка HCl при $\text{pH} \geq 5$ и отношении $\text{CaO} : \text{F}_2 \geq 2$, причем остаточная концентрация фтора составляет 15—20 мг/л [219]. Известен метод очистки сточных вод, содержащих фтор 105 мг/л, с помощью отходов производства алюминия из бокситов по методу Бауэра. Состав отходов (в масс. %): Al_2O_3 — 21,2; F_2O_3 — 30,2; SiO_2 — 16,0 и Na_2O — 8,6.

Обработку сточных вод отходами (100 г/л) после предварительного их подкисления ведут при $\text{pH} = 7$. При этом остаточная концентрация фтора составляет 5 мг/л. Эффект очистки снижается при $\text{pH} > 8$ и $\text{pH} < 6$ [220].

Глубокая доочистка сточных вод после их известковой обработки проводится путем фильтрования стоков через вулканические туфовые сланцы, перлит или вулканическую пемзу [221]. Остаточная концентрация фтор-иона в воде составляет 1,5 мг/л, сорбент регенерируют путем обработки его известковым молоком. Следует отметить, что ПДК по фтору в сточных водах равна 1,5 мг/л.

В работе [222] сообщается о возможности применения флотации для доочистки стоков, содержащих 20—25 мг/л фтора, до концентрации его в очищенной воде 0,5 мг/л. Фтор выделяют при обработке воды хлоридами редкоземельных металлов, связывающих ионы F^- в труднорастворимые соединения с последующей флотацией в присутствии первичных алифатических аминов, ацетата амина канифоли, солей пиридина. Время флотации составляет 15 мин.

Известны также методы доочистки сточных вод от ионов SiF_6^{-2} и F^- с использованием анионитов (АБ-17, АН-3) [223, 224]. До настоящего времени все перечисленные выше методы не нашли промышленного применения, так как они связаны с расходом дорогостоящих реагентов. Кроме того, при использовании их не достигается ПДК по фтору, возникают трудности отделения студенистых осадков и др.

Заслуживает внимания метод карбонатной доочистки сточных вод от фтора, заключающийся в его соосаждении с кристаллизующимся CaCO_3 , который образуется во время карбонизации известкового молока, вводимого в стоки [148]. Для очистки используют дешевые реагенты: раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 (г) — отходы производства. Метод испытан для доочистки реальных сточных вод Воскресенского ПО «Минудобрения». Согласно полученным данным, концентрация фтор-иона в доочищенных стоках достигала значения ПДК после двух ступеней карбонизации при $\text{pH} = 7$ —7,5. Осадок CaCO_3 отделяют в сгустителях с добавкой 0,05%-ного раствора полиакриламида. При организации замкнутых циклов по стокам объем сточных вод, нуждающихся в доочистке, невелик, и поэтому карбонатный метод может быть перспективным. Следовательно, с организацией замкнутой схемы очистки сточных вод производ-

ства фосфорных удобрений сброс их в водоемы незначителен, причем существующие приемы доочистки стоков позволяют достигать ПДК по фтору и P_2O_5 .

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВ СТАНЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД

Многотоннажным отходом очистки сточных вод является шлам, получаемый на стадии нейтрализации (рис. IV.25). На многих заводах его объем составляет тысячи тонн в год, на пример, на Алмалыкском химическом заводе — 170 тыс. т в год, на Гомельском химзаводе ~ 75 тыс. т в год. Обычно эти шламы содержат (в масс. %): 10—15 P_2O_5 , 8—10 F в пересчете на сухое вещество и около 60 H_2O . Утилизация таких шламов целесообразна как с точки зрения использования содержащихся в них ценных компонентов (F и P_2O_5), так и с целью предотвращения загрязнения окружающей среды токсичными соединениями фтора и фосфора. На большинстве отечественных заводов по производству минеральных удобрений шламы станции нейтрализации складировуют вместе с фосфогипсом.

Исследования в области утилизации таких шламов базируются на методах их обработки кислотами с последующим использованием полезных компонентов в производстве удобрений.

Авторы работы [216] изучали двухступенчатую нейтрализацию сточных вод известковым молоком с целью получения двух типов осадка: обогащенного по фтору при $pH=2,75-3,25$ и по P_2O_5 при $pH=7,9-10,4$. Полученные осадки разлагают концентрированной серной кислотой при температуре 170—180°C в течение 1 ч при 20%-ном избытке серной кислоты от стехиометрического количества. Например, из шлама, содержащего (в масс. %): F — 20,68; P_2O_5 — 13,92; CaO — 49,77; SiO_2 — 5,1 и MgO — 0,63, после разложения его 95%-ной H_2SO_4 образуется продукт состава (в масс. %): F — 0,45; P_2O_5 — 8,00 и CaO — 20,6.

Согласно японскому патенту [225], фосфорсодержащий осадок обрабатывают смесью растворов фосфорной и серной кислот в течение часа при температуре 50°C и фильтруют, переводя таким образом фтор из осадка в раствор.

Использование шлама мокрой очистки фосфорной кислоты для получения фосфорсодержащего известкового удобрения описано в заявке ФРГ [226]. При этом шлам, содержащий 50% H_2O и 21% P_2O_5 (в пересчете на сухой продукт), перемешивают с металлургическим шлаком (1,2% P_2O_5), смесь подсушивают для удаления около 10% H_2O , а затем размалывают в мельнице с одновременной сушкой до получения гранулированного продукта, содержащего 3—9% P_2O_5 в усвояемой форме.

Авторы статьи [227] предлагают перерабатывать фторфосфатные шламы, полученные в результате промышленных ис-

пытаний разработанного ими способа получения обесфторенных фосфатов аммония [228], путем разложения шламов фосфорной кислотой (36% P_2O_5) при температуре 80—95°C, причем количество кислоты составляет от 65 до 200% от стехиометрии. Шламы содержат P_2O_5 и F соответственно 41 и 11 масс. %. При 200%-ном избытке фосфорной кислоты в течение 30 мин степень разложения достигает 92% при температуре 90—95°C; при этом в газовую фазу выделяется около 15% фтора, т. е. последний практически не утилизируется, а остается в продуктах разложения. Избыток фосфорной кислоты нейтрализуют кингисепским фосфоритом с получением суперфосфата, содержащего примерно 46—49% P_2O_5 усвояемого и 4,5% фтора.

Все описанные выше способы утилизации фторфосфатных шламов обычно достигают одной цели — использования P_2O_5 , содержащегося в шламах, в то время как фтор переходит либо в нерастворимую форму и остается в конечных продуктах разложения [226, 227, 229], либо — в раствор [226].

Разработан способ получения сложно-смешанных удобрений NPKS с соотношением питательных элементов 1:1:1:1 на основе шламов станции нейтрализации [230].

Включение серы в удобрения в качестве питательного элемента является немаловажным, так как в связи с сокращением выпуска простого суперфосфата поступление серы в почву существенно сократилось. Известно [229], что внесение в почву, испытывающую недостаток соединений серы, удобрений типа NPK способствует повышению урожайности только в течение некоторого времени, после чего их эффективность снижается. Внесение серы в почву увеличивает подвижность фосфора и усвояемость азота (оптимальное соотношение S:N в почве должно быть 1:15).

Процесс получения удобрения марки NPKS 1:1:1:1, содержащего 40—44 масс. % питательных веществ, состоит из следующих стадий:

- разложения шлама станции нейтрализации сточных вод цеха ЭФК избытком серной кислоты;
- разложения апатитового концентрата полученной пульпой с целью использования избытка серной кислоты;
- нейтрализации полученной пульпы газообразным аммиаком;
- смешения хлорида калия и карбамида с аммонизированной пульпой;

грануляции, сушки и кондиционирования готового продукта.

В качестве исходного сырья для получения удобрений использовали: шлам станции нейтрализации сточных вод ЭФК Гомельского химзавода следующего состава (в масс. %): P_2O_5 — 4,45, CaO — 8,08, CaF_2 — 11,4, SiO_2 — 3,69, H_2O — 64,1, прочее — 8,28, 93%-ную серную кислоту; апатитовый концентрат, содержащий не менее 39,4% P_2O_5 (ГОСТ 1188—72); газо-

Таблица IV.16. Соотношение исходных компонентов и состав сложно-смешанного удобрения

Состав исходной аммонизированной пульпы, масс. %				Масса исходных компонентов, г			Влажность смеси, масс. %	Температура сушки, °С	Состав тукосмесей, масс. %							
P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ в. р.	N аммон.	H ₂ O	пульпа	KCl	CO(NH ₂) ₂			P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ в. р.	N общ.	N аммон.	H ₂ O	K ₂ O	F
13,22	10,28	3,70	20,80	107,0	18,0	15,7	9,0	100	12,00	10,70	9,00	9,50	3,14	1,20	10,83	1,24
							8,7	90	12,00	10,50	8,60	9,61	2,62	1,20	10,80	1,24
							9,0	70	11,90	10,40	8,75	9,81	3,30	1,10	10,50	1,11
15,60	13,25	3,09	26,85	85,0	18,0	17,0	16,0	90	11,40	10,20	8,95	10,35	3,20	0,92	10,10	1,36
							15,4	70	11,68	10,60	9,80	10,25	3,20	1,12	10,20	1,64
11,56	9,38	4,37	25,00	117,0	18,0	12,9	18,6	90	12,60	11,00	9,20	9,74	4,23	0,83	9,80	1,78
							18,4	70	12,00	10,50	8,80	9,80	4,14	0,72	9,80	1,79
10,65	9,25	3,54	33,80	119,0	18,0	15,5	19,0	90	11,30	10,40	9,50	10,00	3,61	0,30	11,63	0,82
							21,0	70	11,20	10,30	9,60	9,65	3,58	0,80	11,00	0,90
10,82	10,82	3,27	18,10	93,0	18,0	13,3	10,7	100	—	9,65	2,20	7,58	—	0,10	11,55	0,72
								90	—	9,60	5,90	9,75	—	0,10	10,42	0,72
								70	—	10,60	10,10	10,10	—	1,37	10,00	—
14,21	11,60	3,91	25,90	87,0	18,0	16,5	9,5	100	—	10,80	8,32	11,00	—	1,00	11,76	0,76
								90	—	10,50	9,13	10,30	—	1,00	11,98	0,77
11,10	10,39	4,28	19,15	103,0	18,0	14,5	10,2	100	—	10,30	4,40	9,67	—	0,10	11,67	1,03
								90	—	10,45	7,40	9,80	—	0,20	11,00	1,02
								70	—	10,75	9,71	9,77	—	1,65	11,00	1,18
12,30	11,10	4,50	27,00	100,0	18,0	17,4	10,3	90	—	10,60	9,65	10,40	—	0,78	11,14	0,87
								70	—	10,00	9,45	10,10	—	1,00	10,88	0,85

образный 100%-ный аммиак; хлорид калия Солигорского объединения «Белорускалий», содержащий 60% K_2O и 1,5% H_2O (ГОСТ 4568—65); карбамид, полученный на Гродненском объединении «Азот» им. Притыцкого (ГОСТ 2081—63).

Первоначально шлам смешивают в лабораторном реакторе с избытком концентрированной серной кислоты и перемешивают в течение 30 мин. Через каждые 10 мин отбирают пробу пульпы и анализируют на содержание P_2O_5 общ., P_2O_5 в. р., F , SO_3 своб. К полученной пульпе, содержащей 48—52% свободной серной кислоты, добавляют апатитовый концентрат и продолжают перемешивание в течение 2,5—4 ч. Для поддержания оптимального соотношения т:ж в процессе перемешивания к пульпе добавляют воду. Далее пульпу, содержащую 11—12% P_2O_5 общ., 9—11% P_2O_5 в. р. и 13—25% SO_3 своб., подвергают аммонизации газообразным аммиаком до $pH=4-4,5$. Аммонизированный продукт смешивают с хлоридом калия и карбамидом, затем добавляют ретур и гранулируют. Сушку готового продукта ведут при температуре в интервале 70—100 °С. Состав аммонизированной пульпы, соотношение исходных компонентов и состав тукосмесей приведены в табл. IV.16.

Разложение шлама серной кислотой происходит практически полностью в течение 10 мин, причем концентрация серной кислоты почти не влияет на степень его разложения. Степень разложения апатита в большей степени зависит от исходной концентрации серной кислоты, используемой для первоначальной обработки шлама.

В результате аммонизации полученной пульпы свободная H_3PO_4 превращается в моно- и диаммонийфосфат, а серная кислота — в сульфат аммония. Содержание P_2O_5 в. р. в пульпе составляет от 9 до 13 масс. %, азота аммонийного — от 3 до 4,5 масс. % и влажность — 20—35 масс. %. Для получения удобрения предварительно рассчитывали количества компонентов, необходимые для смешения. В зависимости от количества и состава аммонизированной пульпы получали смеси с различной влажностью, которые подвергали сушке при температуре 70—100 °С (см. табл. IV.16).

Температура сушки (до влажности в конечном продукте более 1 масс. %) практически не влияет на форму усвояемости P_2O_5 в удобрении, в то время как при влажности тукосмесей 0,1—0,2 масс. % часть P_2O_5 в. р. переходит в цитратнорастворимую форму. Это связано с тем, что при увеличении температуры возможно взаимодействие диаммонийфосфата с сульфатом кальция с получением дикальцийфосфата.

Анализ тукосмесей показал, что полученные образцы гигроскопичны, поэтому необходима их дополнительная обработка, предупреждающая слеживаемость гранул (припудривание, обмасливание и т. д.). Было показано, что частичная замена карбамида на сульфат аммония снижает гигроскопичность удобрения.

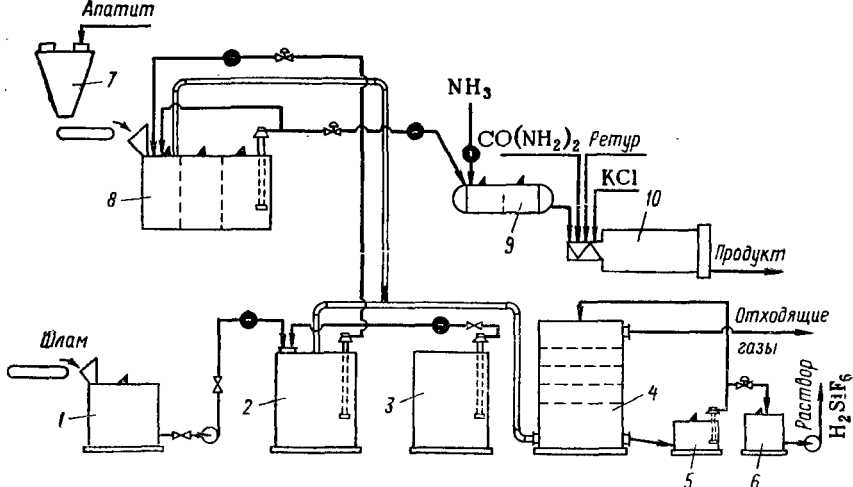


Рис. IV.25. Схема получения сложно-смешанных удобрений с использованием шлама станции нейтрализации сточных вод:

1 — приемник шлама; 2 — смеситель; 3 — сборник серной кислоты; 4 — абсорбционная башня; 5, 6 — сборники кремнефтористоводородной кислоты; 7 — бункер апатита; 8 — экстрактор; 9 — аммонизатор; 10 — смеситель-гранулятор.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показана возможность получения сложно-смешанного удобрения NPKS с соотношением питательных элементов 1:1:1:1 и их общей концентрацией 40—44 масс. % (концентрацию серы в тукосмесях рассчитывали, исходя из ее содержания в серной кислоте, взятой для разложения; обычно эта концентрация составляла 10—11 масс. %). На основании полученных данных была разработана принципиальная технологическая схема получения сложно-смешанного удобрения, определены нормы по сырью и составлен материальный баланс производства.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. IV.25. Шлам, получаемый на станции нейтрализации, после вакуум-фильтров подают ленточным конвейером в бак 1, где он перемешивается до получения однородной подвижной массы, которая затем перекачивается центробежным насосом в смеситель 2. Сюда же подается концентрированная серная кислота из сборника 3. Пульпу, содержащую избыточную серную кислоту и продукты разложения шлама, перекачивают в экстрактор 8, куда дозируют апатитовый концентрат. В экстракторе происходит разложение апатита смесью фосфорной и серной кислот. Для стабилизации процесса разложения апатита в экстракторе осуществляется циркуляция пульпы, остальное ее количество поступает в аммонизатор 9, где происходит нейтрализация свободных H₃PO₄ и H₂SO₄ аммиаком с получением соответствующих солей аммония. Приготовленная таким путем нейтрализованная пульпа является одним из компонентов

сложно-смешанных удобрений. Ее дозируют вместе с хлоридом калия и карбамидом и направляют в смеситель-гранулятор 10. После гранулирования готовый продукт сушат и кондиционируют. Фтористые газы, выделяющиеся в результате разложения шлама и апатита, поступают в абсорбционную башню 4, где они абсорбируются разбавленным раствором кремнефтористоводородной кислоты с получением 12%-ной H_2SiF_6 , которая поступает в цех фтористых солей.

Внедрение разрабатываемой технологии в промышленность позволит производить выпуск сложно-смешанных удобрений типа NPKS в соотношении 1:1:1:1 с общим содержанием питательных элементов 40—44%; утилизировать шлам станции нейтрализации, используя P_2O_5 в качестве питательного элемента, а соединения фтора — для производства фторидов; уменьшить загрязнение окружающей среды токсичным отходом, которым является фторфосфатный шлам.

На основании проведенных экспериментов и разработанной принципиальной схемы были рассчитаны расходные коэффициенты по сырью на 1 т готового продукта (кг/т):

Шлам станции нейтрализации сточных вод (влажность 61%)	211,47
Апатитовый концентрат (39,4% P_2O_5)	264,82
Серная кислота (100%)	330,44
NH_3 (100%)	55,06
Карбамид (46% N)	146,69
KCl (60% K_2O)	174,32

*

Таким образом, сточные воды производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений содержат значительные количества P_2O_5 и соединений фтора и нуждаются в очистке перед сбросом их в общую канализацию или водоемы.

Наиболее рациональным способом утилизации сточных вод является обработка их известью с последующим отстаиванием, разделением и возвращением в технологический цикл, при этом объем дебалансовых вод резко сокращается.

Доочистка дебалансовых сточных вод от соединений фтора возможна при помощи ионитов, соосаждением их на $CaCO_3$, добавкой солей алюминия, флотацией и т. д. Наиболее приемлемым методом для промышленного внедрения является соосаждение фтор-иона на $CaCO_3$ во время его образования при взаимодействии извести и CO_2 .

Наиболее рациональным методом утилизации этого шлама является его кислотное разложение с последующим использованием пульпы для производства готовой продукции. Разработанный способ утилизации шлама в виде сложно-смешанного удобрения следует рекомендовать для промышленного использования. Последующие исследования в этой области должны быть направлены на изыскания условий кислотного разложения шлама с целью полной утилизации всех компонентов.

ТЕХНОЛОГИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

подавляющее большинство калийной продукции, производимой на заводах технологии неорганических веществ, используется в качестве калийных удобрений, среди которых доминирующее положение занимает хлорид калия.

Мировые запасы калийного сырья оцениваются в 131,4 млрд. т (в пересчете на K_2O), из них: СССР — 50 млрд. т, Северная Америка — 50,4, ФРГ и ГДР — 19 млрд. т. В 1980 г. мировое производство K_2O достигло 35 млн. т [231]. Данные по производству калийных удобрений в некоторых странах мира приведены в табл. V.1.

По темпам роста и масштабам производства калийных удобрений Советский Союз занимает первое место в мире. В 1980 г. в СССР произведено около 10 млн. т K_2O . Основное производство хлорида калия в Советском Союзе сосредоточено на предприятиях производственных объединений «Уралкалия» (Средний Урал, г. Березники и г. Соликамск) и «Белорускалия» (Белоруссия, г. Солигорск). Сырьем для производства служит сильвинит, представляющий собой механическую смесь хлоридов калия и натрия, примесей нерастворимого остатка (н. о.) и $CaSO_4$.

Средний состав сильвинитовых руд СССР (в масс. %): 24—33 KCl ; 61—71 $NaCl$; 0,2—0,3 $MgCl_2$; 1,3—1,7 $CaSO_4$. Содержание нерастворимого осадка (н. о. — глина, сульфат и карбонат кальция) в калийных рудах может составлять от десятых долей до десяти или более процентов. Сильвинитовая руда Верхнекамского месторождения (Урал) содержит до 2,5% н. о., а Старобинского (БССР) — до 10—12% н. о.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

В СССР добыча сильвинитовой руды осуществляется шахтным методом, а ее переработка в хлорид калия — галургическим и флотационным способом. Принципиальная схема га-

Таблица V.1. Производство калийных удобрений в некоторых странах мира [9] (в т K_2O)

Страна	1977 г.	1978 г.	1979 г.	1980 г.	1981 г.
Чехословакия	182675	190075	198585	202970	205765
Франция	1580000	1795000	1921000	—	—
ГДР	3229000	3323000	3395000	3442222	3460220
ФРГ	2341339	2469894	2616487	2737300	2591050
Италия	155000	134000	128000	118064	95103
Нидерланды	250	320	420	—	—
Испания	562793	612576	—	658235	728334
США	2344000	1978000	2290000	2244000	2156000
Канада	4803015	6206500	6387000	7063000	7337000

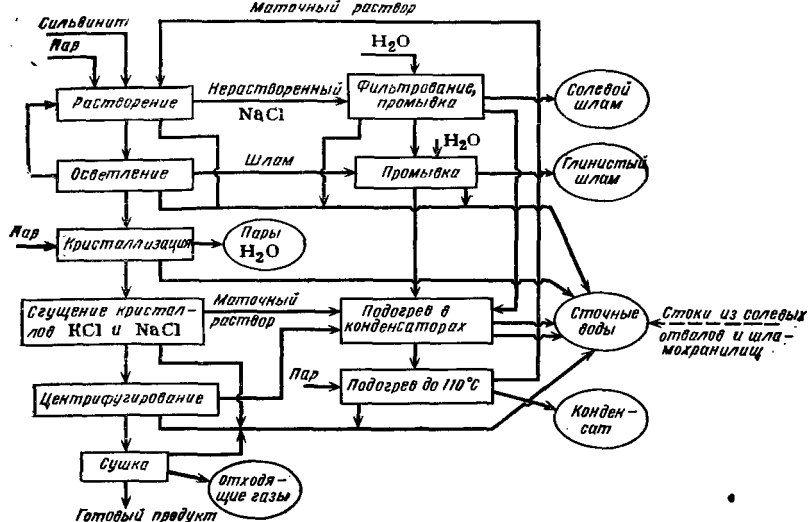


Рис. V.1. Принципиальная схема получения хлорида калия галургическим методом.

галургического способа представлена на рис. V.1. Метод основан на различной растворимости хлоридов калия и натрия в воде в зависимости от температуры. С увеличением температуры от 20 до 100 °С растворимость NaCl не изменяется, в то время как растворимость KCl увеличивается почти в 2 раза. Следовательно, из насыщенных по NaCl и KCl растворов при температуре 100 °С путем охлаждения может кристаллизоваться хлорид калия, а NaCl останется в растворе.

Процесс получения хлорида калия состоит из следующих последовательных операций (рис. V.1). Сильвинит растворяют в маточном растворе, насыщенном по NaCl; при этом из руды выщелачивается хлорид калия, а хлорид натрия промывается на планфильтрах для выщелачивания остаточного KCl и поступает в отвал. Раствор KCl, содержащий примеси нерастворимого осадка, проходит стадии осветления, кристаллизации и центрифугирования, а затем кристаллический продукт сушат и направляют на склад. Глинистые шламы, получаемые после осветления раствора, промывают и направляют в шламонакопители.

Расходные коэффициенты по сырью и материалам на 1 т кристаллического 100%-ного KCl (галургический метод) [232]:

Сильвинит (22% KCl), кг	4834	Мазут, кг	7
Полиакриламид, г	12	Электроэнергия, кВт·ч	21,08
Амины, г	184	Пар, ГДж	1,60
Кислота соляная, г	72	Вода, м ³	8,62
Сода кальцинированная, г	181		

Выход KCl составляет 85,9%.

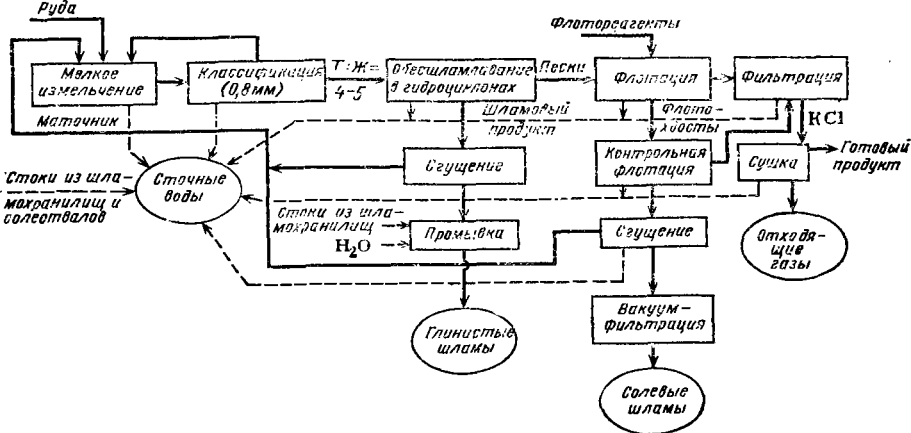


Рис. V.2. Принципиальная схема получения хлорида калия флотационным методом.

Флотационный метод основан на различной смачиваемости кристаллов хлоридов натрия и калия в присутствии флотореагентов, усиливающих селективность их разделения. Выбор технологической схемы зависит от состава руды и от содержания в ней нерастворимого остатка (н.о.). При концентрации н.о. в руде до 2,5 масс. % возможно отделение его методом флотации с последующим разделением NaCl и KCl (к таким рудам относится сильвинит Верхнекамского месторождения). Если же содержание н.о. $\approx 5-10$ масс. %, то проводят предварительное обесшламливание в гидроциклонах и гидросепараторах. Такая технология осуществлена на ПО «Белорускалий». Принципиальная схема последовательных операций приведена на рис. V.2.

Руду измельчают в шаровых мельницах мокрого помола ($t:ж=4-5$), классифицируют на ситах (крупность 0,8 мм) и направляют на обесшламливание в гидроциклоны. В гидросепараторах происходит разделение слива гидроциклонов на обесшламленные пески и шламовый продукт, который сгущается, промывается и поступает в шламохранилища. Для противоточной промывки используют сточные воды, образующиеся в шламохранилищах. Пески гидроциклонов и гидросепараторов дважды флотируют в флотомашинах кипящего слоя; концентрат KCl отфильтровывают на вакуум-фильтрах до влажности 8—9 масс. %, сушат и подают потребителю (91% KCl).

Для флотации применяют следующие реагенты: депрессор — КМЦ (карбоксилметилцеллюлоза), собиратель — смесь алифатических аминов, пенообразователь — сосновое масло, регулятор пенообразования — отход производства капролактама (спиртовая фракция). Расходные коэффициенты на 1 т 95%-ного KCl [232]:

Калийная руда (22% KCl), т	5,17	ПАА (100%), г	78
Амины, г	500	Вода техническая, м ³	0,6
Na-КМЦ, кг	2,5	Электроэнергия, кВт·ч	74
Сосновое масло, г	62		

Выход KCl составляет 84,5%.

Как видно из рис. V.1 и V.2 и описания различных методов производства хлорида калия из сильвинита, основными отходами этих процессов являются солевые или галитовые шламы, глинистые шламы, производственные сточные воды и минерализованные рассолы шламохранилищ, а также отходящие газы процесса сушки KCl.

Основные направления в области сокращения отходов производства и уменьшения влияния калийных предприятий на состояние окружающей среды:

закачка отходов калийных производств в выработанные рудники;

сокращение площадей солеотвалов путем увеличения их высоты;

изоляция днищ шламохранилищ путем устройства надежных экранов для предотвращения проникания рассолов в нижние почвенные слои;

захоронение солевых рассолов в подземные горизонты, содержащие минерализованные воды;

усовершенствование методов пыле- и газоочистки на сушильных установках (использование скрубберов Вентури на третьей ступени очистки отходящих газов);

утилизация солеотвалов путем использования их в качестве сырья для производства поваренной соли и в других отраслях народного хозяйства;

разработка методов производства соды на базе рассолов, получаемых из солевых отвалов;

строительство и наращивание солевых дамб шламохранилищ;

применение слоевой выемки породы, что позволяет повысить содержание KCl в руде до 35—40 масс. % и снизить количество отходов;

использование в технологическом цикле оборотной воды и осветленных рассолов из шламохранилищ.

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ

В зависимости от состава перерабатываемой руды на каждую тонну хлорида калия образуются 2,5—3 т галитовых отходов, основным компонентом которых является хлорид натрия. Кроме того, в отходах содержится небольшое количество KCl и MgCl₂, CaSO₄, соединения брома, нерастворимый остаток и другие примеси. Отвал представляет собой зернистую сыпучую массу, в которой после фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах или планфильтрах содержится до 10% маточного

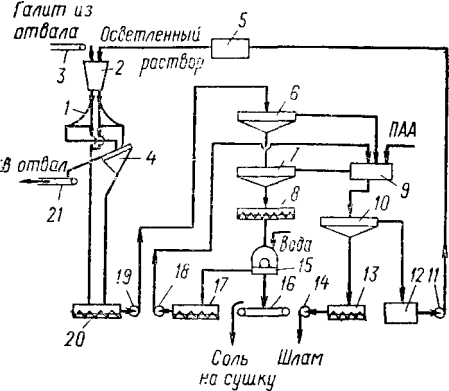


Рис. V.3. Схема получения технической соли из галитовых отходов: 1 — дуговые сита; 2 — загрузочная воронка; 3, 16, 21 — конвейеры; 4 — грохот; 5, 9, 12 — баки; 6, 7 — гидросепараторы; 8, 13, 17, 20 — мешалки; 10 — отстойник; 11, 14, 18, 19 — насосы; 15 — центрифуга.

щелока (в среднем 6%). Галитовые отвалы, полученные флотационным методом, содержат незначительное количество адсорбированных флотореагентов. В среднем галитовый отвал имеет следующий состав (в масс. %):

90—95 NaCl; 2—4 KCl; 0,6—2 CaSO₄; 0,1 MgCl₂; 1—4,5 н. о. В галитовом отвале, полученном при переработке Верхнекамских сильвинитов галургическим методом, содержится до 95% хлорида натрия, не более 2,5% хлорида калия и н. о.

Галитовые отходы после дополнительной обработки могут быть использованы для получения кормовой и пищевой поваренной соли, технической соли для производства хлора, кальцинированной и каустической соды. Некоторое количество галитовых отходов без дополнительной обработки может найти применение в дорожном и коммунальном хозяйстве, а также в горнорудной промышленности для покрытия товарных руд с целью предотвращения их смерзания.

Согласно подсчетам, потребление галитовых отходов в перечисленных выше областях может составить только 30—40% от общего количества [233]. Остальная часть солевых отходов должна быть подвергнута захоронению или наземному складированию.

Одной из перспективных областей использования галитовых отходов является производство поваренной соли (технической и пищевой типа «Экстра»). В настоящее время в СССР производится более 2 млн. т пищевой и более 3 млн. т технической соли, а в перспективе объем производства возрастет до 4,5 и 5,5 млн. т соответственно. Технология получения соли заключается в очистке галитовых отходов от примесей KCl, нерастворимого остатка, а также флотационных реагентов (жирных аминов), являющихся токсичными веществами.

Примером утилизации отходов калийной промышленности может служить производство технической поваренной соли из галитовых отвалов, организованное в ПО «Уралкалий».

Принципиальная схема получения NaCl представлена на рис. V.3.

Галитовые отходы по конвейеру 3 поступают в воронку 2, куда подается также осветленный раствор для создания ж:т=0,8—1,0. Далее пульпу классифицируют на дуговом сите 1 по классу +3 мм. Надрешеточная фракция проходит до-

полностью классификацию в грохоте 4 и поступает в отвал, подрешеточная фракция идет в гидросепараторы 6 и 7 и затем через смеситель 8 подается на центрифугу 15. Осадок соли из центрифуги влажностью 5—7% сушат и направляют потребителю. Фильтрат из центрифуги и слив гидросепараторов собираются в сборник 9. Сюда же подают раствор ПАА, далее смесь сгущается, проходит дополнительную классификацию в гидросепараторе 7 и с отношением ж:т=1,5 через мешалку 8 поступает в центрифугу 15, где осадок отделяют от раствора и промывают водой. Отжатая соль (влажность 5—7%) конвейером 16 транспортируется на сушку. Слив гидросепараторов 6 и 7, содержащий до 10 кг/м³ солей, и фильтрат, получаемый на центрифуге 15, поступают в промежуточный бак 9. Сюда же добавляют раствор ППА, после чего суспензия стекает в отстойник 10. Осветленный раствор, содержащий до 0,1 кг/м³ н.о., сливают в промежуточный бак 12 и насосом 19 подают в напорный бак 5. Сгущенный шлам с высоким содержанием глинистых частиц стекает в мешалку 13, насосом 14 его перекачивают в шламохранилище.

Получаемая по этой схеме соль соответствует техническим условиям ТУ 6-12-33—71 и имеет следующий состав (в %):

	NaCl	н.о.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K+	H ₂ O
ТУ 6-12-33—71	97,7	0,8	0,5	0,05	0,20	1,0
Фактический	97,82	0,48	0,43	0,02	0,08	0,90

Техническую соль затем превращают в пищевую либо путем противоточной отмывки от жирных аминов, либо термическим разложением последних путем прокалки соли при 450°С или плавлением при 900°С. Планируют увеличить объем выпуска технической соли на основе галитовых отходов до 1320 тыс. т, а соли «Экстра» — 1200 тыс. т/год.

Ниже приведены сравнительные технико-экономические показатели производства соли «Экстра» на Мозырском солезаводе и в ПО «Белорускалий» [233]:

	ПО «Белорускалий»	Мозырский солезавод
Объем производства, тыс. т	540	360
Себестоимость:		
товарной продукции, млн. руб.	14,9	10,1
1 т продукции, руб.	16,8	18,2
Прибыль годовая, млн. руб.	10,8	7,0
Капиталовложения, млн. руб.	42,0	37,0
Производительность труда в оптовых ценах, тыс. руб.	22,0	16,5
Фондоотдача, руб.	0,7	0,6
Срок окупаемости, годы	4,0	5,0

Помимо снижения себестоимости 1 т соли, получаемой из отходов ПО «Белорускалий», необходимо также учитывать социальный, экономический и эстетический эффект, получаемый в результате ликвидации отходов.

Солевые отходы используются сырьем для получения поваренной соли в Испании (рудники «Мария-Терух» и «Альберто») и во Франции (до 10% их общего количества).

Одним из возможных рациональных путей использования солевых отвалов является приготовление рассолов для производства соды. Такой процесс осуществлен на Березниковском калийном комбинате. Получаемый раствор, имеющий состав (в г/л): NaCl 307; K⁺ 3,5; Ca⁺² 1,2; Mg⁺² 0,1; н. о. 0,9, поступает по трубопроводам на содовый завод.

Для диафрагменного электролиза растворов NaCl с получением хлора и каустической соды также могут быть использованы солевые отвалы. Ряд химических предприятий используют галитовые отходы переработки калийных руд Соликамского месторождения галургическим методом для производства хлора.

СКЛАДИРОВАНИЕ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ

Описанные выше возможные области переработки твердых галитовых отходов не распространяются на все производимое их количество. Так, согласно прогнозам ООН, к 2000 г. количество производимого K₂O составит около 60 млн. т/год, что эквивалентно получению 150—180 млн. т твердых солевых отходов. Следовательно, наряду с разработкой методов утилизации отходов, необходимо совершенствование способов их ликвидации или складирования. Из методов ликвидации отходов наибольшее распространение в мировой практике нашли складирование в отвалах, подземное захоронение в выработанное пространство и растворение отходов с последующей закачкой в подземные поглощающие горизонты.

Ниже приведены данные об использовании различных способов ликвидации галитовых отходов в ФРГ и их относительная стоимость [234]:

	Доля от общего объема ликвидируемых отходов, %	Стоимостный показатель
Растворение и закачка в поглощающие горизонты	36	1
Складирование в отвалах	40	2
Подземное захоронение в выработанное шахтное пространство	24	6

В Советском Союзе в настоящее время галитовые отходы складировуют на поверхности Земли в виде солеотвалов высотой 25—30 м. Площадку под солеотвалы специально экранируют и обносят дамбой высотой 1—1,5 м. Для осушения отвалов по их окраинам устраивается дренажная канава, по которой отжимаемые из отвалов и образующиеся за счет атмосферных осадков рассолы отводятся в шламохранилища.

Создание рассолонепроницаемых экранов под шламохранилища и отвалы и покрытие солеотвалов атмосфернотойкими

водозащитными пленками являются мерами защиты окружающей среды от воздействия солевых рассолов. Экраны должны обладать высокой непроницаемостью для рассолов и диффузионной непроницаемостью для солей; простотой изготовления; доступностью материалов и их дешевизной; надежностью при длительной эксплуатации. Этим требованиям соответствуют отходы целлюлозно-бумажной промышленности — сульфитно-спиртовая барда (ССБ) с добавками солей хрома ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Так, при добавлении в грунт более 4% ССБ и 0,5% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется экран, практически не проницаемый для воды и солей. Для этих же целей можно применять глинистые шламы с добавкой лигносульфонатов, а также отходы жировых комбинатов (отбельная земля и жировой гудрон в десятки раз уменьшают проникновение хлор-иона в нижние слои). Смесь, состоящая из кубовых остатков синтетических жирных кислот, жидкого стекла и извести, может также служить для укрепления грунта под солеотвалами и предотвращения попадания в него солей.

Под солеотвалы отчуждаются большие площади сельскохозяйственных угодий. Только в районе г. Солигорска в настоящее время скопилось около 200 млн. т отходов, под которые занято около 500 га бывших сельхозугодий.

С учетом развития калийной промышленности Белоруссии, к 1990—1995 гг. общее количество этих отходов достигнет 1 млрд. т, для захоронения которых потребуется до 3 тыс. га земель под солеотвалы и шламохранилища [235].

Одним из рациональных путей уменьшения площадей, занимаемых солеотвалами, является высотное складирование (до 100 м и выше). Складирование ведут ярусами высотой 30—40 м каждый. В СССР этот метод находит практическое применение и состоит в следующем: на экран из полиэтиленовой пленки насыпают первый ярус отходов влажностью 10—12 масс. % и объемной плотностью 1,35—1,4 т/м³. Высота первого яруса 30 м. Далее происходит уплотнение отвала за счет собственного веса, подсушка до остаточного содержания влаги в отходах 5—8 масс. % и кристаллизация монолитного нижнего слоя, практически непроницаемого для рассола. Затем высоту отвала наращивают до 100—150 м. Ниже приведена техническая характеристика солеотвала высотой 100 м:

Высота складирования, м	100
Размеры ярусов, м	30+30+40
Радиус зоны отсыпки отвала, м	100
Угол откоса, градус	35—45
Средний объем складироваемых отходов, т/ч	835
Годовой объем складирования, тыс. т	6800
Полиный объем солеотвала, млн. т	250
Занимаемая площадь, га	218

В ФРГ высота солеотвалов составляет 140 м. По периферии отвалов устраивают специальные лотки — канавы, облицован-

ные керамическими полусферическими трубами для сбора рас-
солов, образующихся в результате дождей. Экранирование ос-
нования до состояния непроницаемости происходит за счет уп-
лотнения нижних слоев отвала под действием тяжести склады-
руемых отходов. Максимальная высота и конусообразная фор-
ма отвалов позволяет сократить количество образующихся рас-
солов.

В ГДР солевые отходы также складывают в отвалы высотой
80—100 м. Отличительной особенностью отходов предприятий
ГДР (кроме предприятия «Цилиц») является содержание в них
до 35 масс. % нерастворимых соединений — кизерита и ангид-
рита.

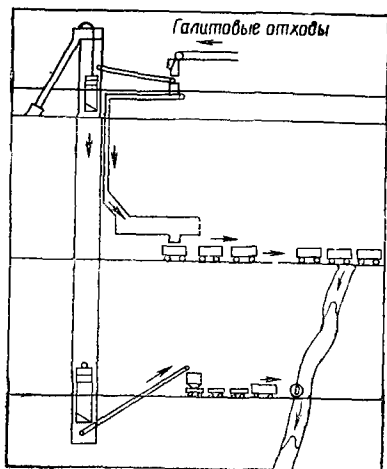
Несмотря на устройство солеэкранов, содержание солей во
многих водозаборных скважинах превышает установленные нор-
мы: общая жесткость составляет 10—17 мэкв/л, а содержание
хлоридов в воде — 760 мг/л. С другой стороны, неиспользо-
вание выработанных шахтных пространств под складирование
солеотходов приводит к следующим отрицательным последст-
виям: отчуждению пахотных земель для наземного складирова-
ния; засолению грунтовых и подземных вод; оседанию вырабо-
танных участков земли и деформации наземных объектов; за-
болачиванию и затоплению пахотных земельных участков.

В выработанных горизонтах может быть захоронено до 80%
образующихся отходов. Поэтому более совершенным способом
складирования галитовых отвалов, исключая отчуждение
сельскохозяйственных угодий и засоление, является метод за-
кладки (захоронения) отвалов в выработанное шахтное про-
странство. Закладку отходов в выработанное пространство мож-
но вести как с помощью гидротранспорта (мокрый метод), так
и с помощью пневмотранспорта (сухой метод). Так, в 1971 г.
была пущена опытно-промышленная гидрозакладочная установ-
ка [235]. Солешламы влажностью 10—12% непосредственно с
обогажительной фабрики поступают в смеситель, где разбавля-
ются до соотношения ж:т=1:1 и по трубопроводу под дейст-
вием собственной массы поступают на участок закладки, состоя-
щий из камер объемом от 1,5 до 4 тыс. м³, устья которых изо-
лированы. Твердая фаза оседает, а жидкая фаза по сливным
трубопроводам перекачивается в рассолосборник и далее в сме-
сительные баки.

Внедрение гидравлической закладки выработанного прост-
ранства в шахтах отходами калийных предприятий существенно
снизит количество отходов, складываемых ныне на поверхности.
В частности, на предприятиях ПО «Белорускалий» в ближай-
шие годы намечено закладывать в выработанные пространства
до 4 млн. т галитовых отходов в год. В дальнейшем удельный
вес гидравлической закладки как на действующих, так и на
вновь сооружаемых предприятиях будет расти.

В ФРГ солевые отходы подвергаются закладке сухим мето-
дом. Схема закладки отходов в шахтное пространство приведена

Рис. V.4. Схема закладки галитовых отходов в выработанное шахтное пространство.



на рис. V.4 [234]. Закладка производится через большую трубу шахты. Основным требованием, предъявляемым к отходам, является содержание в них влаги менее 3%. Обезвоживание производится на мощных высокопроизводительных центрифугах (до 200 т/ч). Материал охлаждают воздухом до температуры ниже 30°C. Охлажденные отходы конвейером подают на вход шахты и засыпают в трубу. Отходы, выходящие из трубы с высокой скоростью, отклоняются перегородкой в горизонтальном направлении и они транспортируются в заполняемое пространство ленточным конвейером, грузовыми автомобилями или рельсовыми вагонетками. Для заполнения внутришахтного пространства обычно используют вагонетки ковшевого типа. В отвесные шахтные пространства материал можно подавать при помощи так называемых желобковых (лотковых) отверстий. Альтернативным методом доставки материала может быть использование скреперных конвейеров.

УТИЛИЗАЦИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ

Другим многотоннажным отходом производства KCl являются глинисто-солевые шламы, представляющие собой суспензию н. о. в минерализованном рассоле (200 г/л). Отношение ж:т = 1,7÷2,5. Состав рассола (в масс. %): 10—11 KCl , 20—22 $NaCl$. Твердая фаза — мелкодисперсная, состоящая на 70% из частиц размером 20 мкм.

Если из глинистого шлама удалить водорастворимые соли и большую часть воды, то его состав оказывается близким к составу глинисто-карбонатно-ангидритных мергелей, которые являются хорошим сырьем для получения стройматериалов (цементного клинкера, кирпича и керамики, керамзита, аглопорита, строительного стекла, каменного литья, ситаллов и т. д.).

Кафедрой ТНВ Белорусского технологического института имени С. М. Кирова совместно с Минским НИИСМом были проведены опытно-промышленные испытания схемы производства аглопорита из неотмытого глинисто-солевого шлама. Сырьем для производства аглопорита служили глинисто-солевые шламы, предварительно обезвоженные до 20% влаги, а также песок и уголь АШ.

Полученный аглопорит удовлетворяет требованиям ГОСТ 11091—66 и может быть рекомендован в качестве строительного

го материала. Однако было установлено, что при термической обработке глинисто-солевых шламов, не отмытых от солей, происходит возгонка содержащихся в них хлоридов и их довольно значительный гидролиз (до 50%). Поэтому переработка глинистых шламов в строительные материалы по традиционной технологии требует их обессоливания и промывки или обезвреживания и очистки дымовых газов от образующейся при гидролизе хлоридов соляной кислоты. Однако промывка связана с затратами больших количеств пресной воды.

Глинисто-солевые шламы могут быть использованы в качестве добавок — интенсификаторов твердения и минеральных пластификаторов строительных растворов, как наполнители пористой резины (вместо мела), в геологоразведочном деле при бурении скважин (вместо глинистых растворов), в сельском хозяйстве для внесения в бедные песчаные, супесчаные и торфяные почвы в качестве питательных и структурообразующих добавок. В последнем случае к предварительно высушенным шламам рекомендуют добавлять товарный хлорид калия или его пыль, улавливаемую из дымовых газов.

В работе [236] исследована возможность приготовления промывочных буровых растворов. Исходным сырьем служили глинистые шламы, содержащие более 80% глинистых частиц. Сливы гидроциклонов проходили стадию сгущения, отмывку от KCl и высушивались при температуре 70°C с последующим измельчением до 0,5 мм. Содержание NaCl в полученном продукте составляло 22,5%.

Было установлено, что стадия отмывки от KCl является обязательной, так как его присутствие снижает качество буровых растворов. Для улучшения эксплуатационных характеристик буровых растворов суспензию обрабатывали смесью натриевой соли карбоксилметилцеллюлозы, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и крахмала. Присутствие в суспензии крахмала улучшает тиксотропность и снижает вязкость системы, способствует уменьшению водоотдачи и повышает стабильность раствора.

В настоящее время ни один из методов утилизации глинисто-солевых шламов не реализован в промышленном масштабе. Одним из препятствий является его повышенная влажность — 70—80 масс. %, мелкодисперсность и высокая вязкость. Основной проблемой при его реализации является обезвоживание. Для этих целей могут быть использованы процессы вакуум-фильтрации, центрифугирования. Содержание влаги в шламах после центрифуги Шарплз Р 5400 достигает 10—12%.

Заслуживает внимания сухое обесшламливание сильвинита. Для этих целей используют электромагнитный метод, основанный на ферромагнитных свойствах Fe_2O_3 , содержащегося в н. о. в количестве 5—7% [233]. При этом калийную руду, измельченную до 1,6 мм, прогревают при температуре 150—600°C в течение 15 мин и затем помещают ее в магнитное поле. Степень извлечения н. о. при температуре прогрева 500°C и напря-

женности магнитного поля 16500 эрг составляет 81,7%. После очистки руды методом магнитной сепарации дальнейшая переработка ее возможна без стадии обесшламливания. Общая степень извлечения КСl из руды также увеличивается. Была доказана эффективность использования сухих глинистых шламов в качестве калий-магнийсодержащих удобрений на песчаных и супесчаных почвах.

В настоящее время на большинстве предприятий шламы при помощи гидротранспорта подают в шламохранилища. Шламохранилища обычно обносят дамбами для предотвращения попадания соленых растворов в окружающую среду и снабжают полиэтиленовыми экранами у основания. Они имеют углубления 20—40 м в целях экономии земельных площадей. Несмотря на ряд мер шламохранилища являются источником загрязнения окружающей среды и требуют постоянного наблюдения за их состоянием.

УТИЛИЗАЦИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ РАССОЛОВ И ПЫЛЕГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Источниками минерализованных рассолов на калийных предприятиях являются растворы, образующиеся при обезвоживании свежих галитовых отходов и в результате растворения галитовых отходов в солеотвалах под действием атмосферных осадков, рассолы шламохранилищ и сточные цеховые воды. Содержание солей в этих растворах (в г/л) составляет 300—350, брома — 0,5 и токсичных аминов — $0,06—0,2 \cdot 10^{-3}$.

Очистка минерализованных вод в технологии калийных удобрений является нерациональной. Одним из наиболее перспективных методов, используемых как у нас, так и за рубежом, является закачивание их в глубинные поглощающие горизонты. Например, верхнепротерозойский поглощающий горизонт в районе г. Старобина (БССР) относится к пороговым, упруго-кким, интенсивно поглощающим коллекторам, которые можно использовать для подземного захоронения избыточных рассолов. Протерозойский поглощающий горизонт закрыт мощным водупором из глинисто-мергелевой породы, предотвращающим попадание рассолов в пресные подземные воды. Глубина скважин достигает 2000 м. При закачке стоков скорость их поступления не должна превышать скорости поглощения рассолов горизонтом.

Рассолы ПО «Уралкалий» могут подвергаться подземной закачке в три подсолевых водоносных комплекса, находящихся в районе Соликамской впадины. Глубина Кашироассельского комплекса — 700—900 м, Окско-Башкирского — 1300—2000 м, Франко-Турнейского — 1800—2600 м. Смешению рассолов с пресными водами препятствуют сульфатно-галогенные породы Кунчурского яруса.

Подземная закачка рассолов осуществляется в ФРГ в районе Херричен — Верра и Гессен — Тюрингска [227]. В области Верра рассолы закачивают с 1925 г. на глубину 350—400 м в слой мощностью 15—20 м, состоящий из плитчатого доломита. К настоящему времени сюда сброшено более 500 млн. м³ стоков в 50 поглощающих скважин.

На предприятии Ветерсхаль в эксплуатации находятся четыре скважины общей производительностью 40—45 тыс. м³/сут стоков. Установка для закачки рассолов находится около рассолосборного бассейна и состоит из фильтра, насосов для перекачки рассола в буферную емкость и двух насосов для подачи рассолов в поглощающий горизонт.

В ГДР создано специальное Управление по сбросу рассолов с целью охраны окружающей среды в районе г. Галле [235]. Минерализованные рассолы (~250 г/л) собирают в отстойниках на калийных комбинатах и затем перекачивают в огромные емкости, установленные на станции по регулируемому сбросу в Виппердорфе. Хранилище способно вместить стоки, получаемые на всех близлежащих предприятиях в течение 240 дней. Рассолы разбавляют до концентрации 30 г/л и сбрасываются в речную сеть. Максимальное количество стоков калийных предприятий, которое разрешается сбрасывать в поверхностные воды, составляет 48,5 млн. м³/год, из них 1,2 млн. м³/год приходится на высокоминерализованные растворы.

Интересен в этом плане опыт ГДР в области автоматического регулирования сброса рассолов в реку Зааль [235]. Вдоль этой реки на расстоянии 40—60 км имеется 18 станций автоматического контроля, на которых определяют жесткость воды, расход реки и количество выпадающих осадков. Полученные данные передаются в виде кодированных сигналов в релейную систему ЭВМ через каждые 2 ч. ЭВМ осуществляет прогноз сброса стоков на следующие 5 дней по результатам прошедших пяти дней. В случае превышения предельных концентраций в речной воде машина выдает решение, которое заключается в уменьшении объема сбрасываемых стоков или увеличении степени разбавления. Если по каким-то причинам система регулирования не срабатывает, об этом сообщают предприятиям, расположенным вниз по течению и потребляющим речную воду. Степень регулирования уровня ПДК в речной воде при помощи этой системы составляет 91—92%, т. е. в 91 случае из 100 исключена возможность превышения предельной концентрации.

Подобные системы регулирования качества поверхностных вод при сбросе в них солевых стоков работают и в других странах мира (США, ФРГ, ЮАР). Во Франции минерализованные растворы сбрасывают в р. Рейн, что наносит ощутимый вред ее обитателям и влияет на качество воды, потребляемой другими государствами.

При сушке КС1 до содержания в нем влаги 0,5—1% отходящие дымовые газы насыщаются парами воды и пылью. При

температуре 400–600 °С происходит гидролиз хлоридов калия и натрия до HCl, поэтому отходящие газы наряду с компонентами, получаемыми при сжигании мазута (SO₂, CO, CO₂, NO_x), содержат HCl и пыль. В состав пыли входят хлориды и сульфаты K, Na, Mg, Ca, а также оксиды кремния, железа, высшие алифатические амины и т. д.

Выброс этих соединений в атмосферу приводит к засолению близлежащих сельскохозяйственных угодий, особенно весной. Накопление хлоридов происходит в верхнем двухсантиметровом слое почвы и в самих растениях, что приводит к снижению урожайности на 30–50%. В этих районах необходимо внесение повышенных доз органоминеральных удобрений, кроме хлорсодержащих калийных удобрений.

Для извлечения пыли из отходящих газов их подвергают одно- или двухступенчатой очистке в циклонах. Обезвреживание газа от токсичных компонентов SO₂, HCl и доочистка от пыли осуществляются в пенном промывателе, орошаемом раствором соды. Концентрация SO₂ в газе за счет сжигания сернистого мазута достигает 0,3 объемн. %, а содержание HCl не превышает сотых долей процента. При производстве крупнозернистого концентрата очистку отходящих газов ведут в батарейном циклоне и промывателе. В случае мелкозернистого KCl унос пыли достигает 10–20%, поэтому необходима двухступенчатая сухая очистка в циклонах с последующей доочисткой в пенном промывателе. На стадии мокрой очистки весьма эффективны скрубберы Вентури низкого давления. При использовании для скрубберной очистки минерализованных рассолов можно достичь степени извлечения пыли до 98% и HCl — до 97%. Выброс отходящих газов производится в высотные дымовые трубы (100 м), что позволяет достичь ПДК по HCl и пыли.

————— * —————

Таким образом, основными отходами производства хлорида калия являются твердые галитовые отходы (2,5–3,5 т/т KCl), глинистые шламы (0,5–0,6 т/т KCl), избыточные минерализованные рассолы и отходящие газы, содержащие HCl, SO₂ и пыль KCl.

Уменьшение объема образующихся отходов возможно путем подземного выщелачивания KCl, селективной выемки сильвинитовых прослоек, комплексного использования сырья (получение KCl галургическим методом с попутным производством поваренной соли, искусственного сильвинита и раствора, содержащего 20% MgCl₂).

Рациональным направлением утилизации галитовых отходов является производство из них технической и пищевой поваренной соли и соды; избыточное количество отходов должно подвергаться складированию в отвалах: наиболее экономично высотное наземное складирование, но перспективным следует

рассчитать захоронение их в выработанные шахтные пространства или растворение и закачку в поглощающие горизонты.

Одной из основных проблем при утилизации (ликвидации) глинистых шламов является их обезвоживание с целью увеличения выхода КСl и улучшение их транспортабельности. Перспективной областью использования шламов является приготовление из них промывочных буровых растворов. Переход на сухой метод обесшламливания сильвинитовых руд позволит исключить образование влажных шламов при производстве КСl.

Ликвидация избыточных минерализованных рассолов наиболее рациональна путем их закачивания в поглощающие нижние горизонты или их разбавления и контролируемого сброса в поверхностные потоки.

Применение двухступенчатой сухой очистки отходящих газов от пыли в сочетании с доочисткой их в скрубберах Вентури или пенных промывателях позволит исключить потери КСl и достичь ПДК по HCl и SO₂.

Глава VI

ТЕХНОЛОГИЯ СОДОПРОДУКТОВ

К многотоннажным продуктам основной химической промышленности относятся каустическая и кальцинированная сода, которые находят применение во многих отраслях народного хозяйства. Производство этих продуктов сопряжено с образованием больших количеств отходов, включая ртутьсодержащие выбросы, относящиеся к классу высокотоксичных соединений.

ТЕХНОЛОГИЯ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

Основными потребителями каустической соды являются целлюлозно-бумажная промышленность, производство искусственных волокон, глинозема, различных химических соединений, мыла и др.

Мировое производство каустической соды в 1980 г. превысило 25 млн. т в год. В табл. VI.1 приведен объем производства каустической соды в некоторых странах мира.

Известны химические и электрохимические способы получения каустической соды. К химическим способам относятся каустификация содового раствора известью, прокаливание смеси оксида железа и соды с получением феррита натрия и разложением его водой; к электрохимическим способам — электролиз раствора NaCl (рассола). В последнем способе наряду с NaOH получают хлор и водород, причем на 1 т каустической соды образуется около 0,89 т хлора и 312 м³ водорода. В связи с рас-

Таблица VI.1. Объем производства каустической соды в некоторых странах мира [9] (в т 100%-ного NaOH)

Страна	1977 г.	1978 г.	1979 г.	1980 г.	1981 г.
Болгария	95844	102182	107106	168369	151100
Чехословакия	312226	311290	311727	325432	331430
Финляндия	186547	216009	247562	—	291139
Франция	1312914	1347863	1409524	1339028	1314929
ГДР	423486	414988	548303	626081	630862
ФРГ	3081000	3260000	3415000	3177000	3209000
Италия	1130119	987150	985820	952357	848493
Польша	439954	453532	435875	415506	400643
Румыния	735000	725000	704000	723000	—
Швеция	383584	426785	395950	—	332000
СССР	2658000	2763000	2680000	2754000	2757000
Канада	1013794	1036227	1139712	1459194	1457773
США	10000452	10296796	11282773	10233000	96620000

ширением производств, потребляющих хлор (поливинилхлорид, хлоропреновый каучук, продукты хлорирования метана, хлорсодержащие ядохимикаты и т. д.), получение каустической соды химическими способами резко сократилось, и в настоящее время электрохимическим путем производят около 95% каустической соды. Это обусловлено тем, что экономические показатели электрохимических способов выше, чем химических.

В промышленном масштабе используют в основном два способа получения каустической соды, хлора и водорода — диафрагменный и с ртутным катодом. По первому методу электролитический щелок получают в виде смеси NaOH и NaCl в мольном соотношении 1:1. Продукционный NaOH, выделяемый из этой смеси, загрязнен хлоридом натрия, сульфатами и карбонатами.

При производстве NaOH с ртутным катодом получают концентрированный раствор каустической соды высокой чистоты, что является одним из основных преимуществ этого способа.

Таблица VI.2. Состав жидкого NaOH, получаемого в диафрагменном и ртутном процессах (в % масс. относительно 100%-ного NaOH)

Компонент	Диафрагменный	Ртутный
	марка Б, ГОСТ 2263—59	А-2, ГОСТ 11078—64
NaOH	50	45
Na ₂ CO ₃	1	0,3
NaCl	2,2	0,05
Железо	0,04	0,0011
Кальций	Не нормируется	0,0014
Никель	То же	0,00002
Ртуть, не более	»	0,00125

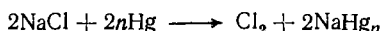
В табл. VI. 2 приведен состав жидкого NaOH, получаемого обоими способами.

Из таблицы видно, что степень чистоты каустической соды, полученной методом с ртутным катодом, намного выше. Однако основным недостатком этого метода является загрязнение окружающей среды высокотоксичными соединениями ртути. В последнее время в связи с ужесточением ПДК и ПДВ токсичных соединений в окружающей среде дальнейшее развитие этого способа будет приостановлено. Объем производимой каустической соды будет зависеть от потребности промышленности в высококачественном продукте. В настоящее время в мировом масштабе соотношение этих методов производства NaOH приблизительно равно 1 : 1. Так, например, в 1976 г. 47% мирового объема производства хлора было получено методом с ртутным катодом и 49,9% — с использованием диафрагменного процесса [238]. Доля ртутного метода снижается и в 1980 г. в странах Западной Европы она составила 37,7% [239].

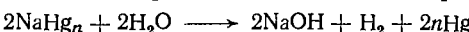
Уменьшение негативного влияния производства каустической соды на окружающую среду будет происходить по двум направлениям: 1) совершенствование технологии и методов очистки отходящих потоков ртутного процесса и 2) дальнейшее развитие диафрагменного метода с переходом на способ с ионоселективными мембранами, позволяющий получать более концентрированные и чистые растворы NaOH. Ниже более подробно будут рассмотрены процессы получения каустической соды ртутным способом, а также с ионообменной мембраной как практически безотходный способ производства NaOH.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ В ВАННАХ С РТУТНЫМ КАТОДОМ

Процесс получения NaOH с использованием ртутного катода основан на образовании амальгамы натрия в электролизере при действии постоянного электрического тока на раствор поваренной соли:



Затем образовавшаяся амальгама разлагается водой в специальном аппарате с образованием NaOH и H₂, а регенерированная ртуть насосом перекачивается в электролизер:



В результате электролиза раствора NaCl получают три товарных продукта: каустическую соду, хлор и водород.

Основные стадии получения каустической соды, хлора и водорода из раствора NaCl ртутным способом представлены на рис. VI.1. Процесс включает: очистку рассола, электролиз, очистку анолита от хлора, его донасыщение и возвращение в процесс, охлаждение и очистку водорода, охлаждение и сушку хло-

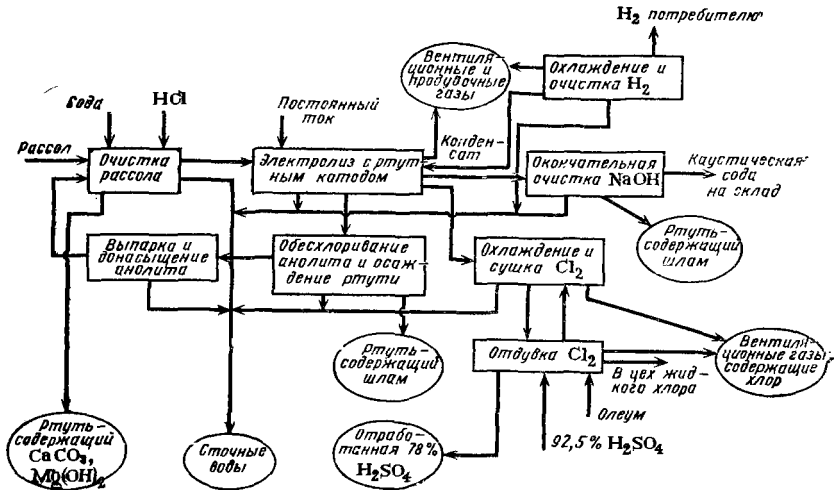


Рис. VI.1. Принципиальная схема получения NaOH, Cl₂ и H₂ в ваннах с ртутным катодом и образующиеся при этом отходы.

ра, очистку и складирование каустической соды [238, 240, 241].

К технологическим отходам производства NaOH с ртутным катодом относятся:

- ртутьсодержащие шламы, образующиеся при очистке анолита и окончательной очистки каустической соды;
- сточные воды, образующиеся в результате очистки и промывки оборудования и территории цехов, охлаждения водорода;
- выхлопные (вентиляционные) газы, получаемые при вентиляции помещений электролизеров и цеховых помещений;
- шламы CaCO₃ и Mg(OH)₂, образующиеся в результате очистки исходного рассола от ионов Ca²⁺ и Mg²⁺.

Особую опасность для людей и окружающей среды представляют ртутьсодержащие отходы. Количество отходов колеблется в очень широких пределах и зависит от технического уровня производства, его культуры и тщательного соблюдения мер по технике безопасности. Ниже приведены данные, полученные в результате обследования 21 завода по производству NaOH в США [242]:

Вещества	Потери, кг/т (средние)	Вещества	Потери, кг/т (средние)
CaCO ₃ +Mg(OH) ₂ — шлам	16,50	Na ₂ SO ₄	15,50
NaOH	13,50	Cl ₂ в виде CaOCl ₂	11,00
NaCl	211,00	Фильтрующие добавки	0,85
H ₂ SO ₄	16,00	Ртуть	0,15
Хлорированные углеводороды	0,70	Углерод, графит	20,30

Из приведенных данных следует, что потери ртути с отходами составляют 150 г/т хлора. Таким образом, можно рассчитать

количество ртути, выбрасываемой предприятиями по производству каустической соды.

Например, в 1979 г. в США было получено 11,28 млн. т NaOH, что эквивалентно 9,8 млн. т Cl₂. Если учесть, что 21,8% из этого количества получают в ваннах с ртутным электродом [243], то потери ртути составят 320 т/год. Согласно данным Агентства по защите окружающей среды США, в 1971 г. только в атмосферу было выброшено 623 т ртути; из них 136 т, т. е. 21,8%, приходилось на предприятия каустической соды и хлора [243]. Выбросы хлора из этих производств составляют 60% от общего количества хлора в отходящих газах всей промышленности в целом.

В Швеции выбросы ртути составляют 30—100 г/т Cl₂, а при соблюдении мер по безопасности и применении соответствующих методов очистки отходов и продуктов реакции от соединений ртути эта величина может быть снижена до 5 г/т. Проведенные исследования образцов воздуха с подветренной стороны завода на расстоянии 250 м и 5 км показали, что концентрация ртути в воздухе уменьшается с 0,150 до 0,02 мкг/м³ соответственно [243].

Попадание ртути в окружающую среду обычно приводит к смертельным последствиям. Так, когда в заливе Минамата (Япония) концентрация ртути в воде составила 5·10⁻³%, потребление рыбы из него в период с 1953 по 1970 г. привело к смерти 46 человек, а в 1975 г. — 115 человек. В Шотландии и Швеции зарегистрированы случаи гибели фауны (птицы, рыбы) в результате отравления соединениями ртути [244].

Установленные в США ПДК по ртути составляют 1 мкг/м³ (среднее за 30 дней), что соответствует ее выбросам в количестве 2,3 кг/сут для завода независимо от его производительности. Для достижения таких норм необходима тщательная очистка отходящих потоков производства каустической соды с последующей их рециркуляцией.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ПОТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных методов очистки отходящих потоков процесса электролиза раствора NaCl с ртутным катодом, необходимо выделить ряд общих мероприятий, приводящих к сокращению выбросов ртути и способствующих ее рециркуляции:

обработка отходов, содержащих ртуть, с целью ее осаждения, флокуляции и отделения от выбрасываемых стоков путем фильтрации;

обезвоживание и ликвидация ртутьсодержащих шламов процесса очистки рассола;

обезвоживание и ликвидация ртутьсодержащих шламов процесса очистки рассола;

извлечение ртути из потока водорода путем его косвенного охлаждения с последующей конденсацией паров ртути и водяных паров и возвращением смеси в разлагатель амальгамы;

фильтрация раствора каустической соды с целью выделения из нее ртути;

обработка вентиляционных газов цеха электролиза;

предупреждение проливов и герметизация оборудования;

рециркуляция жидких потоков после очистки сточных вод и обезвоживания шламов;

нейтрализация отходящих сточных вод, содержащих хлор, и деструкция последнего;

тщательный контроль содержания ртути в выбрасываемых отходах с помощью современных физико-химических методов анализа (атомно-абсорбционный, газовая хроматография, нейтронно-активационный и спектрофотометрический).

Соблюдение всех этих требований привело к значительному снижению потерь ртути в окружающую среду. Ниже приведены данные о потерях ртути (в г/т Cl_2) в электрохимическом производстве хлора с ртутным катодом для западных стран [239] в различные периоды времени:

	До 1970 г.	На новых установках, 1975—78 гг.
Система обработки рассола (очистка)	10—80	0,07—1,3
Вентиляционный воздух помещений электролиза	4—15	3—5
Отходящие газы	5—20	0,001—0,002
Хлор (газ)	0,1	0,01—0,02
NaOH	7—15	0,03—0,15
Водород	5—20	0,001—0,015
Сточные воды	20—100	0,0—3,0
Шлам	1—10	0,001—0,01
<i>Всего:</i>	<i>52—280</i>	<i>3,1—9,5</i>

Таким образом, потери ртути в окружающую среду могут быть снижены до 5—10 г/т. Однако реальные потери ртути для многих стран значительно выше; например, в Японии в 1975 г. расход ртути составлял 59,1 г/т Cl_2 , а в ФРГ в 1976 г. — 53,5 г/т Cl_2 .

В табл. VI.3 приведена динамика совершенствования электролизеров в 1950—1975 гг. [239].

Приведенные данные показывают, что за счет совершенствования технологии каустической соды и хлора можно предупредить загрязнение окружающей среды токсичными соединениями ртути.

Очистка газов от соединений ртути

При получении NaOH электролизом раствора NaCl выделяющийся водород насыщен парами и брызгами ртути и воды, его температура обычно колеблется от 95 до 125 °С. Наиболее про-

Таблица VI.3. Техническая характеристика электролизеров с ртутным катодом

Показатель	1961—1970 гг.	1971—1975 гг.
Выработка хлора, т/сут	2,8—4,0	9,0—15,0
Нагрузка, кА	150—200	300—500
Плотность тока, кА/м ²	6—8	11—15
Расход электроэнергии, кВт·ч/т Cl_2	3600	3400
Расход ртути, г/т Cl_2	100—150	4—10

стым методом очистки водорода от ртути является многоступенчатое охлаждение газа до $5-15^{\circ}\text{C}$, при этом пары ртути и воды конденсируются и возвращаются в разлагатель амальгамы. Для улучшения отделения ртути можно применять сжатие газа до $0,15-0,2$ МПа. При охлаждении водорода до 15°C содержание в нем ртути составляет 15 мг/м³, что соответствует ее потерям — $0,6$ кг на 100 т Cl_2 .

Дальнейшую очистку водородного газа или вентиляционных газов, содержащих 15 мг/м³ ртути, проводят либо абсорбционными, либо адсорбционными методами. При абсорбционной очистке в качестве абсорбента используется рециркулируемый рассол, содержащий около 250 г/л NaCl и $0,6-0,9$ г/л Cl_2 , который при $\text{pH}=2-4$ орошает башни с ситчатыми тарелками или насадочного типа. При взаимодействии рассола с парами и каплями ртути последняя образует с поглощаемым раствором растворимые комплексы. Регенерация ртути из абсорбента происходит в электролизере, куда подается насыщенный раствор. Концентрация остаточной ртути в отходящем газе снижается до $0,1$ мг/м³.

Другим эффективным абсорбентом паров ртути является разбавленный раствор гипохлорита натрия с избыточным количеством NaCl . При соблюдении оптимальных значений pH и температуры может быть достигнута степень извлечения ртути до $95-99\%$, остаточное содержание ее в газе снижается с 15 до $0,75$ мг/м³ [245]. Среди абсорбционных методов очистки газов от паров ртути следует также отметить промышленные способы, основанные на извлечении ее растворами, содержащими ионы марганца. Так, японские фирмы «Сева дэнко» и «Никкей како» обрабатывают ртутьсодержащий газ в колонне насадочного типа 20% -ным раствором серной кислоты, содержащим $1,6$ г/л KMnO_4 , с последующей отмывкой ртути водой в другой колонне. При этом ртуть выделяется в чистом виде, раствор не нуждается в регенерации, а заменяется через $6-12$ мес. [239]. Конечная концентрация ртути в газе достигает $0,005$ мг/м³. При абсорбции паров ртути растворами, содержащими ионы Mn^{3+} , конечная концентрация ртути достигает $0,01$ мг/м³.

Японские исследователи сообщают также о высокоэффективном сорбенте паров ртути, в состав которого входят меркапто-группы SH или щелочные соли — меркаптиды, которые способны образовывать меркаптиды ртути или тиокарбонильные группы с радикалами N , S , NH , NN , NHNH , входящие в состав комплексов с ртутью [246]. Например, при обработке водорода, содержащего 20 мг/м³ ртути, раствором, содержащим 400 г/л диэтилдитиокарбамата натрия и 250 г/л гидроксида и хлорида аммония, концентрация ртути в отходящем потоке снижается до 4 мкг/м³.

Среди адсорбционных методов очистки газов от ртути, нашедших практическое применение, следует отметить процессы

извлечения ртути из газов слоем активированного угля или синтетическими цеолитами. При адсорбции на активированном угле последний предварительно обрабатывают минеральными кислотами, серой, иодом, Na_2S , NaHS , тиоцианатами и тиосемикарбазидами. При этом пары ртути адсорбируются на активированном угле и химически связываются с иодом, серой или другими пропитывающими соединениями. Сорбент обладает высокой адсорбционной емкостью по ртути (10—20% от массы сорбента), причем конечная концентрация ртути в отходящем газе составляет 5—10 мкг/м³. Регенерация сорбента осуществляется путем дистилляции (отгонки) ртути в ретортах при высокой температуре.

Хемосорбционный способ очистки газов от выбросов ртути испытан и внедрен в производство [247]. Он основан на поглощении паров ртути слоем активированного угля, пропитанного соляной кислотой.

Проведены полупромышленные испытания данного способа в абсорбере с псевдооживленным слоем.

Эффективным твердым сорбентом паров ртути являются также молекулярные сита (цеолиты типа X, содержащие катионы Na, Ca, Pb, Ag), позволяющие проводить очистку отходящих газов и водорода и снижать содержание ртути в газах до 0,5 мг/м³. Для улучшения адсорбционных свойств цеолитов проводят пропитку их сульфидами или иодидами металлов. Процесс осуществляется следующим образом. Водород после охлаждения и отделения основного количества паров ртути и воды пропускают через один или два слоя цеолита, затем 80—90% его поступает потребителю или сжигается (конечное содержание ртути в водороде 0,5 мг/м³). Оставшееся количество водорода после нагревания до 320°C используют для регенерации второго слоя сорбента.

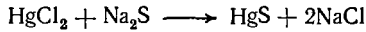
Насыщенный парами ртути водород затем охлаждают (пары ртути отделяются) и присоединяют к основному потоку водорода, идущему из электролизера после охлаждения его в теплообменниках.

Регенерация и насыщение слоя цеолита протекают попеременно: один слой находится на регенерации, в то время как другой насыщается. Минимальная концентрация ртути в отходящем газе достигала 0,002 мг/м³. В работе [248] сообщают, что конечная концентрация ртути в отходящем водороде менее $6 \cdot 10^{-5}$ масс. % в случае использования «Пурасив Hg», а производственные расходы составляют 0,33—0,58 долл. на 1 т Cl_2 для завода производительностью 100—750 т/сут Cl_2 . Емкость сорбента по ртути составляет 50 мг/кг, сорбент регенерируют через 24 ч работы обратным потоком нагретого газа. Установлена система из двух адсорберов, позволяющая проводить процесс непрерывно. Установка работает на фирме Sobin Chemical Corp., г. Оррингтон (США), производящей 180 т/сут хлора.

Очистка сточных вод от соединений ртути и утилизация ртутьсодержащих шламов

Потери ртути со сточными водами составляют 30—50 г для старых установок и 3—5 г для новых, но это количество может быть уменьшено путем эффективной обработки сточных вод. Содержание ртути в отходящих жидких потоках производства NaOH составляет 0,08—2 мг/л, а ее концентрация в суспендированных частицах — 14 мг/кг сухого вещества. Например, в США на одном из заводов по производству NaOH общая концентрация ртути в стоках составляет 1,4—2,8 мг/л, при этом ее потери со стоками равны 4,5—9 г/сут. Среди методов очистки сточных вод от ртути цехов по производству каустической соды и хлора практическое применение нашли сульфидный, ионообменный, восстановительный или их сочетание. Менее распространенные методы: адсорбция ртути на твердой фазе, содержащей CaCO₃, MgO, BaSO₄, обработка растворами солей меди, свинца, никеля, олова с последующей цементацией ртути в виде нерастворимых блоков, очистка при помощи обратного осмоса.

Сульфидный способ очистки сточных вод от соединений ртути основан на осаждении ее ионов в виде труднорастворимого сульфида ртути:



Растворимость HgS очень низкая ($\text{P}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $\text{P}_{\text{Hg}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-47}$), поэтому удается достичь концентрации ртути в очищаемой воде 0,07 мг/л и ниже. После осаждения сульфида ртути его извлечение обычно осуществляют путем пропускания раствора через фильтрующий слой угля, торфа или пемзы, который пропитан также сульфидом натрия. Принципиальная схема такого процесса представлена на рис. VI.2 [249].

Сточная вода, содержащая 2% HgCl₂ и металлическую ртуть, поступает в осадительный бак 1, откуда подается в бак 2,

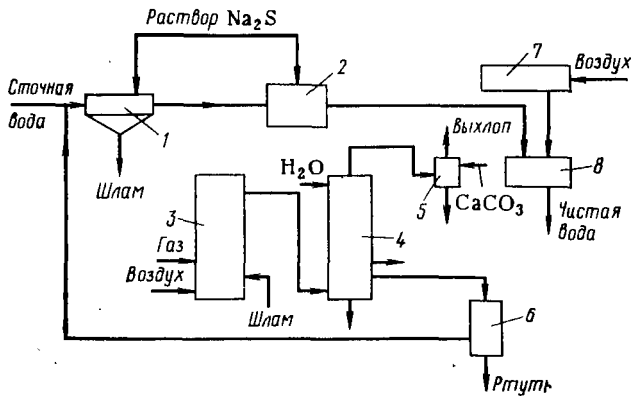


Рис. VI.2. Принципиальная схема очистки сточных вод от соединений ртути (сульфидный способ):

1 — осадительный бак; 2 — чан, заполненный торфом; 3 — печь; 4 — конденсатор; 5 — скруббер; 6 — сборник ртути; 7 — генератор озона; 8 — озоно scrubber.

заполненный торфом, который пропитан 1%-ным раствором Na_2S . Сюда же дополнительно поступает раствор Na_2S и происходит образование сульфида ртути с последующим осаждением ее на торфе. Далее торф отжимают и сжигают для регенерации ртути путем конденсации ее из обжиговых газов. Выход ртути составляет 74%. Конечное содержание ртути в сточной воде после озонирования составляет 0,1 мг/л.

Фирма Canadian Industrial, Ltd, также осуществила очистку сточных вод от ртути путем осаждения нерастворимого сульфида с последующим его отделением на песочном и доочисткой на угольном фильтрах. Конечное содержание ртути в отходящих стоках — 50 мг/л [250].

Японская фирма Коацу гасу когё к.к. производит очистку сточных вод от ртути путем обработки стоков водной суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с примесью Hg_2S , представляющей собой отход карбидного производства. Ртуть взаимодействует с H_2S , образуя HgS , который отделяют известными приемами [251].

Американская фирма FMC Corp. также использует сульфидный способ очистки сточных вод [239]. Процесс состоит из следующих стадий: сточные воды поступают в емкость, куда добавляют серную кислоту для создания $\text{pH}=5-6$. Затем сюда же подается раствор сульфида натрия в небольшом избытке. Осадок Na_2S отделяют на вращающемся вакуум-фильтре. Полученный фильтрат разбавляют до содержания ртути менее 30 мг/л и сбрасывают в поверхностные воды. Шлам из фильтра смешивают с другими ртутьсодержащими шламами и подают в емкость, куда поступает концентрированный рассол, хлор и раствор NaOH . При $\text{pH}=9-12$ металлическая ртуть и ее соединения переходят в раствор, который отделяют на вращающемся вакуум-фильтре и направляют в электролизер для восстановления до металлической ртути. Установка рентабельна за счет возврата в производство 22,7 кг ртути в неделю, экономический эффект составляет 10—15 тыс. долл. в год.

Та же японская фирма (Коацу гасу когё к.к.) предлагает обрабатывать ртутьсодержащие растворы сульфатом или хлоридом двухвалентного железа [252], осаждая ртуть в виде нерастворимых соединений, отделяемых известными методами. После фильтрования вод через слой активированного угля остаточное содержание ртути в них составляет 0,005 мг/л.

Одним из удобных методов выделения ртути из стоков с технологической точки зрения является ионообменная очистка. В качестве ионообменных смол используют стиролдивинилбензолные смолы, содержащие SO_3H -группу, или смолы, содержащие SH -группу. Емкость первых по ртути составляет 100—200, а вторых 240 г/л смолы. Регенерация смол осуществляется концентрированной соляной кислотой.

Ионообменный способ очистки сточных вод от соединений ртути используется в Японии (Осака сода) и в Нидерландах (AKZO Zout Chemie). Процесс заключается в следующем. Про-

мывные и сточные воды собирают в емкость и отстаивают, при этом содержание ртути уменьшается, так как металлическая ртуть переходит в шлам. Далее осветленный раствор пропускают через ионообменную установку в виде колонны с ионообменной смолой марки «IE». При определенном рН (обычно 4—8) происходит селективное извлечение ртути из сточных вод до концентрации 10 мг/л. Затем воду направляют на вторую ступень ионообменной очистки (смола «MR»), где концентрация ртути снижается до 2—5 мкг/л. Первую смолу регенерируют, вторую не восстанавливают, а заменяют несколько раз в год.

Шлам из отстойников обрабатывают гипохлоритом натрия, подвергают двухкратной фильтрации, и полученный фильтрат обрабатывают так же, как и сточные воды. Стоимость обработки стоков по этому методу составляет 400 тыс. долл./год при производительности установки 300 т стоков в 1 сут., а занимаемая площадь установки — 186 м² [239].

В фирме AKZO Zout Chemie используется смола «Имак ТМР», представляющая полимерный меркаптан, содержащий тиольные группы, присоединенные к сополимеру стирола с дивинилбензолом. Смола термостабильна, селективна к ртути и нечувствительна к примесям. Ртутьсодержащие стоки вначале окисляют хлором или гипохлоритом, отфильтровывают на песочном или тканевом фильтре, удаляют избыток растворителя и пропускают через ионообменную колонну. Ниже приведены технические данные установки [239]:

Производительность, объемы Н ₂ О на 1 объем смолы в 1 ч	10
Высота слоя смолы, м	1,2—1,7
Перепад давления, кПа	9,8—19,6
Температура воды, °С	40—80
Концентрация NaCl, г/л	0—310
Конечная концентрация ртути, мкг/л	5

Исследован [253] способ очистки стоков от ртути при помощи хелатообразующего ионита, содержащего такие группы, как =N—C(N)=S, которые обладают высокой селективностью по ртути. Наибольшая адсорбционная емкость достигает 700 мг Hg на 1 г смолы при рН=4—8. Увеличение рН и концентрации хлор-иона приводит к уменьшению сорбционной емкости. Рекомендуется окислять металлическую ртуть до Hg²⁺ гипохлоритом натрия, но в небольших количествах, чтобы не разрушить смолу. Регенерацию смолы ведут 6 н. раствором HCl, однако от цикла к циклу сорбционная емкость снижается, поэтому рекомендуется проводить регенерацию смолы путем сухой дистилляции.

Практическое применение нашел также восстановительный способ очистки сточных вод от соединений ртути. В качестве восстановителей обычно используют боргидрид натрия, гидразин, сульфит натрия, формальдегид и т. д. Этот метод исполь-

зущей фирмой Vertron Corp. (США). Наиболее эффективным восстановителем является боргидрид натрия. Например, полное восстановление ртути из ее органических и неорганических соединений при $\text{pH}=10$ происходит в течение часа при пропускании через раствор газообразного хлора [254]. Конечная концентрация ртути в воде после ее очистки на активированном угле составляет 0,5 мг/л.

Согласно патенту [255], очистка стоков производства NaOH от ионов ртути производится путем обработки их гидразином с последующим предварительным отделением металлической ртути на фильтре. Фильтрат подогревают до 50°C и дистиллируют в вакууме (остаточное давление 1,23 кПа). Пары дистиллята проходят последовательно через теплообменник и конденсатор. Кубовый остаток после отделения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и SiO_2 присоединяют к потоку циркулирующего раствора NaCl , содержание которого до 300 г/л.

Имеется ряд других методов очистки сточных вод различных производств от соединений ртути, например, экстракцией органическими растворителями [256], сорбцией на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [257], обработкой известью с последующей фильтрацией на сорбенте ионитной основы, полученной из металлургического шлака [258], использованием резиновых отходов (изношенных шин) [259], обработкой продуктами переработки живицы (деготь, смола, сосновое масло) [260].

Методы утилизации ртутьсодержащих шламов основаны либо на растворении их путем перевода металлической ртути в ионную форму (обработка окислителем NaOCl) с последующим извлечением методами, используемыми для очистки сточных вод, либо обжигом сгущенного шлама с последующей конденсацией паров ртути. Последний метод разработан и используется фирмой Georgia Pacific в США. Способ состоит из следующих стадий: сбора и сгущения шлама; фильтрации на вакуум-фильтре до содержания влаги 50%; обжига в шестиподовой печи и конденсации паров ртути (конденсаторы и туманоуловители).

Для уменьшения потерь ртути при очистке рассолов необходимо использовать выпаренную соль вместо исходной каменной, что сокращает объем очищаемого рассола.

Несмотря на то, что разработаны методы очистки и регенерации отходов ртутного метода получения NaOH , дальнейшее распространение его не будет иметь места. Очевидно, объем производства NaOH будет определяться потребностью в концентрированной и чистой каустической соде, которая составляет 15% от ее общего потребления. Одним из наиболее перспективных методов может быть практически безотходный процесс производства каустической соды и хлора с ионообменной мембраной, позволяющий получать 15—16%-ные растворы NaOH , пригодные для использования в целлюлозно-бумажной промышленности.

Мембранный способ получения гидроксида натрия позволяет получать концентрированные растворы NaOH , по чистоте близкие к растворам после электролиза с ртутным катодом. Мембранный способ основан на свойстве мембран пропускать одни соединения и задерживать другие. Процесс отличается простотой аппаратного оформления, легко поддается автоматизации, практически не имеет сточных вод и газообразных выбросов.

Технология разработана в лабораторном, полупромышленном масштабе и внедрена в производство в Японии, Канаде, Швеции, США. Например, в Японии планируют полностью перейти на этот процесс. Первый этап перехода закончен в 1975 г., когда заводы общей производительностью 3 млн. т NaOH в год были переведены с ртутной технологии на диафрагменные и мембранные процессы. Принципиальная схема процесса фирмы Asahi (Япония) представлена на рис. VI.3.

Раствор каустической соды, получаемый непосредственно в электролизере, содержит 12—15 масс. % NaOH , а после упарки — 48%. Степень использования хлорида натрия в процессе выше, чем в диафрагменном и ртутном. Качество продукта аналогично получаемому в ртутном процессе (содержание NaCl 0,05—0,03% в пересчете на 100% NaOH). Используются мембраны на основе перфторированных полимеров. В табл. IV.4 приведены сравнительные данные по себестоимости 1 т NaOH , полученной различными методами. Расчеты выполнены фирмой Asahi в 1976 г. [261].

Из таблицы видно, что себестоимость 1 т NaOH , полученной по методу с ионообменными мембранами, ниже себестоимости по ртутному и по диафрагменному способу.

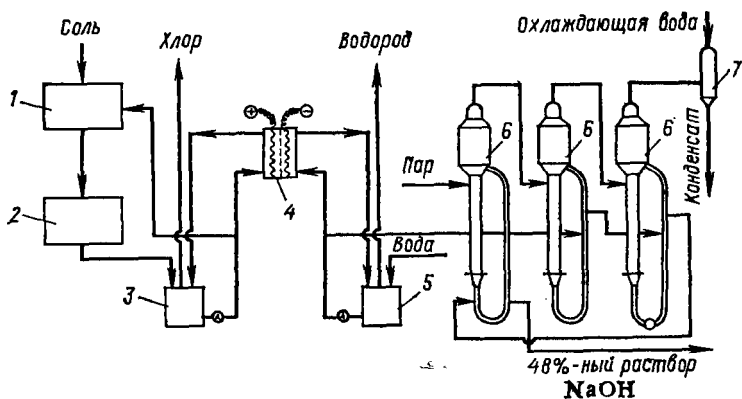


Рис. VI.3. Схема получения каустической соды мембранным методом:

1 — растворитель соли; 2 — установка очистки рассола; 3 — сборник анолита; 4 — электролизер; 5 — сборник католита; 6 — выпарная установка; 7 — конденсатор.

Таблица VI.4. Стоимость основных и вспомогательных материалов в производстве каустической соды и хлора различными методами (в ценах на 1 т 100%-ного NaOH или 0,89 т Cl₂)

Материалы	С ионообменной мембраной	С ртутным катодом (металлический анод)	Диафрагменный (модифицированный асбестовый пористый анод)
Соль	9736	9634	10146
Другие реагенты	744	2239	817
Электроэнергия			
для электролиза	24099	27775	20509
для электроприводов	952	744	1817
Пар	926	232	8334
Другие материалы	31	48	48
Прочие затраты	4500	1595	3190
<i>Итого:</i>	40988	42267	44861

*

Таким образом, среди известных и широко используемых в промышленном масштабе методов получения каустической соды наиболее опасным с точки зрения загрязнения окружающей среды и образования отходов является способ с ртутным катодом.

В настоящее время по этому методу получают концентрированные и чистые растворы NaOH, а потери ртути снижены до 3—5 г/т NaOH за счет утилизации и рециркуляции технологических потоков.

Однако в будущем доля ртутного способа получения NaOH будет снижаться в общем производстве каустической соды и хлора, что вызвано ужесточением ПДК по ртути, а в некоторых случаях — требованиями ее нулевого сброса.

Новый метод получения NaOH с использованием ионообменных мембран, прошедший полупромышленные и промышленные испытания, займет основное место в производстве каустической соды и хлора, так как является практически безотходным и позволяет получать концентрированные растворы NaOH, по качеству не уступающие тем, которые производят по ртутному способу.

ТЕХНОЛОГИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Кальцинированная сода — дешевый многотоннажный продукт — находит широкое применение в народном хозяйстве; ее получают из недефицитного сырья. Годовые темпы роста производства кальцинированной соды относительно невелики и составляют около 2,7%. По прогнозам к 1990 г. мировое производство Na₂CO₃ составит 40 млн. т.

Объем производства соды в некоторых странах мира приведен в табл. VI.5.

Таблица VI.5. Производство соды в некоторых странах мира [9]
(в т 100%-ной Na_2CO_3)

Страна	1977 г.	1978 г.	1979 г.	1980 г.	1981 г.
Болгария	1193536	1268387	1467585	1478692	1439313
Чехословакия	117511	120690	119185	122644	118200
Франция	1364902	1353265	1549940	1560248	1300000
ГДР	839561	852260	860483	866254	878028
ФРГ	1351000	1230000	1401000	1411000	1189000
Италия	673817	685000	690000	—	—
Польша	670898	663640	683841	746776	686388
Румыния	861000	899000	892573	937139	—
СССР	4876000	4858000	4782000	4780000	4860000
США	7308715	7536636	7502540	7522936	7512000

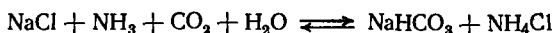
В настоящее время мировое производство соды составляет более 20 млн. т/год. Около 30% соды используется самой химической промышленностью, где она применяется в производстве сульфатов и фторидов, фосфорных удобрений, синтетических моющих средств, товаров бытовой химии, хромовых и бариевых солей, стеклопластиков и пенопластов.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Различают природную и искусственную соду. Источники природной соды относительно невелики и сосредоточены главным образом в США. Искусственную соду получают преимущественно аммиачным методом (способ Сольве) из хлорида натрия. В качестве сырья для производства кальцинированной соды используют также нефелин, чилийскую селитру (NaNO_3) и едкий натр.

Во всем мире аммиачным способом производят 85% кальцинированной соды, модернизированным аммиачным — 3%, из NaNO_3 — 0,1%, из NaOH — 0,1%: природной соды добавляется 8—12%. Таким образом, основным методом производства соды является аммиачный способ. Принципиальная схема этого процесса представлена на рис. VI.4 [263].

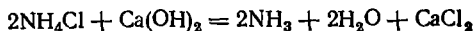
Сущность процесса состоит в следующем: очищенный от примесей аммонизированный раствор поваренной соли подвергают карбонизацией, образующийся бикарбонат натрия выпадает в осадок:



Эта реакция обратима, и в равновесных условиях степень использования NaCl не превышает 84%. На практике эта величина составляет 70—75%, вследствие чего до 30% натрия и 100% хлорной части сырья не используется и уходит в отвал с отбросной жидкостью.

Выпавшие кристаллы NaHCO_3 отфильтровывают от маточника и подвергают кальцинации с целью получения готового продукта $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Для возвращения в производство аммиака маточную (или фильтровую) жидкость, содержащую (в г/л): 180—200 NH_4Cl , 70—80 NaCl , 100 — непрореагировавшего NH_4HCO_3 , обрабатывают известковым молоком:



Образующийся при этом аммиак отгоняют паром и возвращают в цикл.

На станции регенерации аммиака образуется до 10—12 м³ отбросной (дистиллерной) жидкости на каждую тонну кальцинированной соды. Состав дистиллерной жидкости изменяется в определенных пределах и зависит от качества рассола и известняка, объема получаемой жидкости, степени утилизации NaCl , концентрации известкового молока и других факторов. Дистиллерная жидкость представляет собой суспензию нерастворимых продуктов (CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и др.) в растворе хлоридов кальция и натрия. Средний состав этой жидкости (в г/л): 85—95 CaCl_2 ; 45—50 NaCl ; 6—15 CaCO_3 ; 3—5 CaSO_4 ; 3—10 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 2—4 CaO ; 1—3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 1—4 SiO_2 . На 1 т Na_2CO_3 в отвал выбрасывают 1 т CaCl_2 и 0,5 т NaCl и 200—280 кг твердых нерастворимых примесей. Для захоронения эту жидкость перекачивают в шламонакопители (так называемые «белые моря»).

Кроме дистиллерной жидкости отходами производства кальцинированной соды являются шламы очистки рассола, состоящие из CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, отходящие газы карбонизационных колонн и промывателей газа колонн, воздух фильтров, содержа-

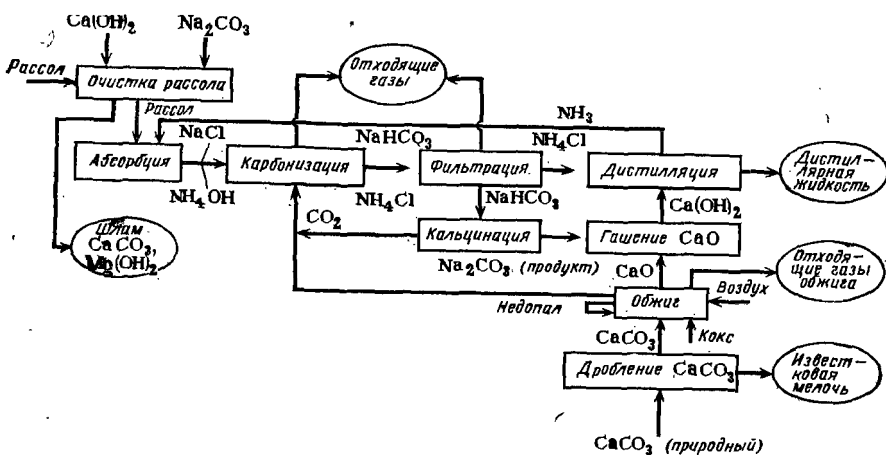


Рис. VI.4. Принципиальная схема получения кальцинированной соды аммиачным методом.

ций NH_3 , и отходящие газы обжигово-известковых печей, содержащие оксид углерода. В процессе подготовки CaCO_3 для обжига в качестве побочного продукта образуется известковая мелочь (<40 мм), непригодная для использования в обжиговых печах.

Уменьшение количества образующихся отходов в существующем содовом производстве возможно за счет внедрения следующих мероприятий [264]:

внедрения систем оборотного водоснабжения (использование очищенных стоков для выщелачивания NaCl);

замены суспензии известкового молока, используемого для разложения хлорида аммония, на сухую известь или известь — пушонку, приготавливаемую путем гашения оксида кальция дистиллерной жидкостью (приводит к уменьшению объема дистиллерной жидкости на 16—18%);

применения воздушного охлаждения вместо водяного; увеличения степени использования NaCl ;

замены пара, используемого для дистилляции, паром, получаемым при упарке дистиллерной жидкости;

пульсирующей подачи воздуха в радиальном направлении в зону обжига; при этом достигается хорошее распределение воздуха и степень дожигания CO увеличивается, что приводит к снижению его концентрации в отходящем газе на 40—60%.

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

Из дистиллерной жидкости можно извлекать CaCl_2 и NaCl . При этом поваренную соль можно использовать как пищевую или вернуть обратно в производство. Организация сбыта хлорида кальция более сложная проблема, так как отсутствует крупный потребитель этого продукта.

Хлорид кальция может быть использован в химической промышленности в качестве осушителя газов и жидкостей, для обеспыливания грунтовых и щебеночных дорог, в практике углеобогащения для мелниорации солончаковых почв, как добавка к бетонам. В последнее время было показано, что при добавлении CaCl_2 в цементную шихту можно понизить температуру обжига на 350—500°C. Это позволяет на 30% уменьшить расход топлива и увеличить производительность обжиговых печей. Цементный клинкер, образующийся при более низкой температуре, легче измельчается, а на его основе можно получить бетоны более высоких марок.

С целью переработки дистиллерной жидкости в товарные CaCl_2 и NaCl ее осветляют и очищают от ионов SO_4^{2-} , после чего подвергают выпариванию. В результате этого в осадок вначале выпадает хлорид натрия, его отделяют, промывают и отжимают на центрифугах. Оставшийся раствор 32—38%-ного CaCl_2 в цистернах направляют потребителю. Если необходим твердый продукт, то раствор упаривают до конца, при этом из

него дополнительно выпадают кристаллы NaCl , которые выделяют. Получаемый в результате упаривания плав охлаждают и чешуируют. Продукт представляет дигидрат хлорида кальция, в котором содержится 76—80% CaCl_2 . Чешуирование осуществляется на металлическом вращающемся барабане, охлаждаемом изнутри водой.

Следует иметь в виду, что сбыт CaCl_2 относительно невелик. Кроме того, на выпаривание воды из дистиллерной жидкости необходимо затратить много энергии.

Аммиачный способ получения кальцинированной соды можно существенно упростить и превратить практически в безотходный, если отказаться от стадии регенерации маточной (фильтровой) жидкости. Известно, что в этой жидкости на каждую тонну Na_2CO_3 приходится 1 т NH_4Cl . Большие количества получаемого при этом хлорида аммония нуждаются в крупных потребителях этого продукта; он может быть использован в качестве азотного удобрения под рис и кукурузу.

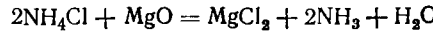
Выделить хлорид аммония из фильтровой жидкости в твердую фазу можно упариванием или высаливанием с помощью NaCl . Метод упаривания более прост и не связан с расходом твердого NaCl для высаливания.

Метод упаривания фильтровой жидкости с целью получения кроме Na_2CO_3 хлорида аммония и NaCl называют модернизированным аммиачным методом («Дуаль»). Этим методом в Японии производят до 900 тыс. т/год NH_4Cl . В соответствии с этим методом из фильтровой жидкости вначале отгоняют CO_2 и NH_3 (путем разложения NH_4HCO_3), после чего ее подвергают выпариванию. Так как растворимости NH_4Cl и NaCl при различных температурах различны, то указанные соли можно разделить в процессе упаривания. Вначале из раствора кристаллизуется NaCl , который отделяют и либо возвращают в процесс, либо выдают в качестве готовой продукции. В связи с этим в модернизированном аммиачном методе степень использования NaCl составляет почти 100%. Оставшийся раствор подвергают кристаллизации в вакууме, выпавший NH_4Cl отделяют на центрифуге, сушат и прессуют с последующим размолем и рассевом готового продукта. Описанный метод вызывает определенный интерес, однако полностью перейти на эту технологию нельзя, так как количество получаемого при этом NH_4Cl значительно превышает спрос.

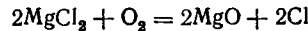
Аммиачный метод можно также модернизировать, если вместо хлорида натрия в качестве сырья применить сильвинит. Для этого фильтровую жидкость насыщают аммиаком до содержания 65 г/л NH_3 и диоксидом углерода до содержания 70 г/л CO_2 . Полученной жидкостью обрабатывают сильвинит при температуре минус 10 °С. При этом из маточной жидкости выделяется NH_4Cl и в ней растворяется содержащийся в сильвините хлорид натрия. Хлорид калия сильвинита остается в осадке и вместе с выпавшими кристаллами NH_4Cl образует продукт, на-

зываемый потазотом, в котором содержится 30% KCl и 70% NH₄Cl. После отделения потазота оставшийся рассол направляют на дальнейшие операции для получения кальцинированной соды. По этой технологии на 1 т Na₂CO₃ получают 1,4 т потазота, который может быть использован в качестве минерального удобрения, содержащего одновременно азот и калий.

Поскольку хлорид аммония как азотное удобрение отличается невысоким качеством ведутся исследования по регенерации из него аммиака с одновременным получением товарного хлора или соляной кислоты. Для получения газообразного хлора твердый NH₄Cl обжигают с оксидом магния при температуре около 350 °С:



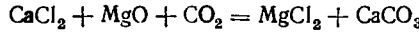
Аммиак возвращают в производство, а MgCl₂ окисляют при 650 °С для получения газообразного хлора:



Оксид магния возвращают в процесс, а хлор является товарным продуктом.

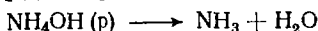
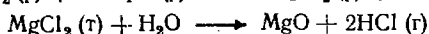
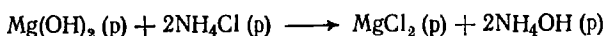
В МХТИ им. Д. И. Менделеева проводят исследования по переработке NH₄Cl на более ценные удобрения — аммиачную селитру или аммофос с применением экстрагентов.

В НИОХИМе разрабатывают видоизмененный вариант аммиачного метода получения Na₂CO₃ путем использования в качестве сырья не известняка, а доломита — CaCO₃·MgCO₃. При его обжиге получают смесь CaO и MgO. При обработке фильтровой жидкости такой смеси NH₄Cl вступает во взаимодействие с CaO (как с более растворимым компонентом), поэтому на стадии дистилляции получают дистиллерную жидкость, содержащую CaCl₂ и NaCl, а гидратированная MgO остается в осадке. Эту суспензию подвергают карбонизации:



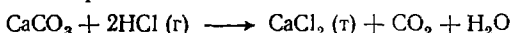
После удаления CaCO₃ из образующейся суспензии раствор состоит в основном из MgCl₂ и NaCl. Этот раствор упаривают, причем вначале в осадок выпадает поваренная соль, которая может быть возвращена в производство, а затем кристаллизуется MgCl₂·6H₂O. Этот продукт является хорошим сырьем для получения металлического магния. Одним из путей утилизации дистиллерной жидкости является организация комбинированного производства путем регенерации аммиака оксидом магния с последующим использованием выделяющегося HCl. В этом процессе оксид магния не используется, а рециркулирует; производственные потери компенсируются вводом его свежих порций. Процесс может быть осуществлен по трем направлениям [264, 265].

1. Получение поваренной соли и концентрированного HCl .
Химизм процесса:



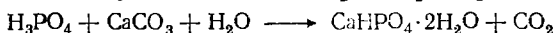
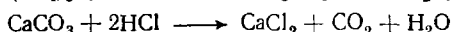
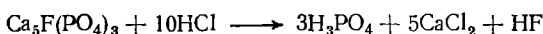
Упариванием раствора MgCl_2 и NaCl , т. е. дистиллерной жидкости, получают NaCl , который после промывки и сушки является товарным продуктом.

2. Получение хлорида кальция и пищевой поваренной соли. В дополнение к рассмотренному выше известковую мелочь обрабатывают газообразным HCl :



Содержание CaCl_2 составляет 94%; CO_2 возвращают на карбонизацию.

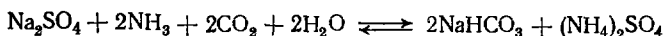
3. Использование соляной кислоты для разложения фосфатов с целью получения преципитата и хлорида кальция:



Получение Na_2CO_3 по этим схемам позволяет снизить себестоимость соды в 1,6 раза. Например, расчетный годовой экономический эффект при производстве 675 тыс. т Na_2CO_3 , 330 тыс. т поваренной соли и 675 тыс. т хлорида кальция (100%) составит 45,6 млн. руб./год по сравнению с отдельным получением этих продуктов [264]; эта же величина при том же объеме производства соды и 337 тыс. т поваренной соли, 656 тыс. т кормового преципитата (38,3% P_2O_5), 923 тыс. т хлорида кальция (72%) составляет 53,5 млн. руб./год.

Были проведены работы по замене аммиака в методе Сольве некоторыми аминами, понижающими растворимость NaHCO_3 . В связи с этим степень использования хлорида натрия в таком процессе увеличивается с 70—75 до 92—95% и уменьшается количество NaCl , сбрасываемого с дистиллерной жидкостью. Однако использование аминов не нашло практического применения из-за высокой их стоимости.

В лабораторных условиях А. П. Белопольским (НИУИФ) исследован аммиачный метод с использованием вместо хлорида натрия сульфата натрия. В этом случае процесс протекает по схеме:



Отходом, получаемым по этой технологии, является не CaCl_2 , который не имеет широкого сбыта, а сульфат аммония — широко применяемое в сельском хозяйстве азотное удобрение. Однако этот процесс оказался более сложным и дорогим.

Некоторый интерес представляет процесс, в котором в качестве исходного сырья применяют не NaCl, а нитрат натрия. Процесс протекает по уравнению:

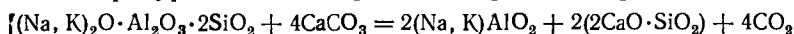


Как видно, помимо кальцинированной соды в этом случае можно в качестве побочного продукта получать аммиачную селитру, являющуюся хорошим азотным удобрением. Однако применение этого, по существу, безотходного метода сдерживается ограниченными запасами нитрата натрия.

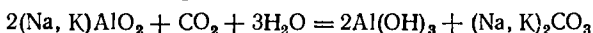
Таким образом, ведется большая работа по модернизации аммиачного способа производства соды. Однако все предложенные до сих пор пути не решают эту проблему целиком. По-прежнему аммиачный метод является доминирующим в производстве кальцинированной соды.

Привлекают к себе внимание исследования и практические разработки принципиально новых методов производства соды, не связанных со способом Сольве. Так, в СССР определенные надежды возлагаются на метод комплексной переработки нефелина. Кроме апатито-нефелиновой руды Кольского полуострова в настоящее время открыты многочисленные месторождения нефелинов на Урале, в Средней Азии, Казахстане, Красноярском крае, на Украине, в Кемеровской области, в Армении.

Нефелиновый концентрат, представляющий собой натриево-кальциевый алюмосиликат, смешивают с известняком и обжигают при температуре 1300°C. При этом протекает реакция:



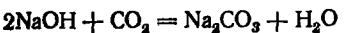
Полученный спек выщелачивают водой. Алуминаты натрия и калия при этом переходят в раствор, а силикат кальция остается в осадке. Полученную суспензию разделяют, твердый осадок направляют на производство портланд-цемента, а раствор алюминатов подвергают карбонизации:



Выпавший при этом в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ кальцинируют и получают глинозем, а маточный раствор, содержащий карбонаты натрия и калия, перерабатывают в кальцинированную соду и поташ. В результате комплексной переработки нефелина получают несколько товарных продуктов по почти безотходной технологии: на 1 т содопродуктов — до 1 т Al_2O_3 и 8—10 т цемента. Последнее обстоятельство является и недостатком указанного метода. При строительстве содовых заводов большой мощности с использованием в качестве сырья нефелина получаемые одновременно большие количества цемента придется перевозить на дальние расстояния.

Бурное развитие хлорпотребляющих производств будет способствовать расширению производства едкого натра, получаемого в этом случае в качестве побочного продукта при электролизе поваренной соли. Поэтому определенный интерес представ-

ляет разработанной способ получения кальцинированной соды карбонизацией растворов NaOH:

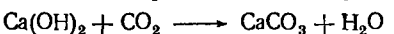


В данном случае реализуется безотходная технология. Однако следует иметь в виду, что в большинстве стран едкий натр является более дефицитным продуктом, чем кальцинированная сода. Поэтому масштабы производства Na_2CO_3 из едкого натра невелики.

Степень использования дистиллерной жидкости в промышленном масштабе весьма незначительна, и поэтому она обычно направляется в шламонакопители, или так называемые «белые моря».

Шламонакопители — специально подготовленные площади на поверхности земли, обнесенные дамбами высотой до 20 м. Шламонакопители занимают значительные земельные площади; кроме того, они являются источниками интенсивного загрязнения подземных и поверхностных вод хлоридами натрия и кальция. Образующиеся в больших количествах отходы содового производства ограничивают дальнейшее развитие действующих содовых заводов и препятствуют рациональному географическому размещению новых заводов.

Одним из реальных путей использования дистиллерной жидкости является заводнение нефтяных пластов. Этот метод используется на Шкаловском нефтяном месторождении, где вместо пресных вод для закачки в нефтяные скважины применяют дистиллерную жидкость. Стерлитамакского производственного объединения «Сода» [265]. При этом к жидкости предъявляются следующие требования: она должна быть свободна от CaO , не пересыщена по CaSO_4 ; ПДК взвешенных частиц в ней должно быть не более 20 мг/л. Подготовка жидкости состоит из следующих операций: отстаивание в шламохранилище; разбавление водой до содержания Cl^- — 89 г/л (соотношение жидкость : вода = 4 : 1); карбонизация раствора для удаления $\text{Ca}(\text{OH})_2$



подача ретурного шлама в карбонизационную колонну; сгущение жидкости, содержащей 10 г/л CaCO_3 , в сгустителе и окончательное осветление в отсеке площадью 31 га до содержания взвеси 0,02 г/л.

Осветленную жидкость подают по трубопроводу длиной 140 км в нефтепромыслы Шкаловского месторождения. Коэффициент вытеснения этой жидкости не ниже, чем пресных вод.

Для Березниковского содового завода дистиллерная жидкость может быть использована для заводнения нефтяных пластов или закачки в поглощающие горизонты [266]. При закачке в поглощающие горизонты стоки они не должны содержать механических примесей, способных снижать проницаемость пласта, и химических компонентов, которые могут взаимодейство-

вать с ним, а также не должны быть пересыщены ни одной из солей, которая может выпасть в осадок. Одним из методов ликвидации шлама из «белых морей» является захоронение их в солевые выработки скважин выщелачивания NaCl. Подготовка шлама состоит из следующих стадий: отстаивания и фильтрования суспензии; смешения осадка с пересыщенным по NaCl рассолом до соотношения т:ж от 1:4 до 1:10 и подачи пульпы насосом со скоростью 2 м/с в камеру выщелачивания.

С целью снижения количества выбрасываемых отходов предложено выделять из дистиллерной жидкости нерастворимые примеси песка, карбоната кальция, извести, сульфата кальция, гидроксида магния и применять их в производстве цемента или для нейтрализации кислых почв. Для этого дистиллерную жидкость, шламы очистки рассолов и отходы обжига известняка смешивают и сгущают в присутствии флокулянтов до содержания твердого вещества 8—12 масс. %. Затем осадок при 70—90 °С подвергают многоступенчатой фильтрации на центрифугах или дисковых фильтрах, промывая осадок во время фильтрации жидкостью, не содержащей ионов Cl⁻. Фильтрат далее смешивают с исходными отходами, а осадок, содержащий 50 масс. % твердого вещества, может быть использован в сельском хозяйстве для известкования почв и в производстве цемента [267].

Подобный процесс получения осадка, содержащего 54% твердого вещества и 1,5% хлорида, описан в заявке ФРГ [268]. К отработанному щелоку, содержащему в 1 м³ 110 кг растворенного хлорида и 25 кг нерастворенных веществ, прибавляют 0,5 г/м³ полиакриламида и подают в отстойник. Шлам из отстойника, содержащий 110 кг/м³ твердого вещества, смешивают с 5 объемами воды и подают на сгущение во второй отстойник. В отстойник подают полиакриламид и сополимеризат и сгущают в течение 5,5 ч. Сгущенный осадок, содержащий 1600 кг/м³ твердого вещества, подвергают фильтрации в камерном фильтр-прессе под давлением 1 МПа.

Использование твердых осадков, получаемых от фильтрования дистиллерной жидкости, возможно при невысоком содержании NaCl (~20—25 масс. %). Для уменьшения содержания хлоридов осадок промывают (способ, описанный выше) или смешивают с меловыми отходами.

Выбор метода подготовки отходов зависит от места расположения завода. Например, на Березниковском содовом заводе применяют отмывку осадка слабоминерализованными стоками с последующей закачкой рассолов в поглощающие горизонты. На Лисичанском содовом заводе осадок смешивают с меловыми отходами.

Сотрудниками НИОХИМ и Харьковского сельскохозяйственного института им. В. В. Докучаева совместно разработана технология подготовки твердых отходов содовых производств для мелиорации кислых и солонцовых почв [269]. Способ основан на сгущении дистиллерной жидкости до т:ж=1:10, фильт-

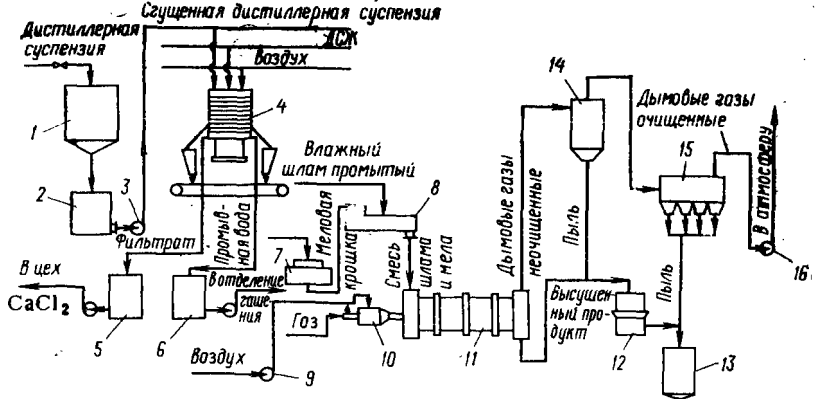


Рис. VI.5. Схема обработки отходов содового производства для применения их в сельском хозяйстве:

1 — отстойник; 2 — промежуточная емкость; 3 — насос; 4 — фильтр-пресс ФПАКМ-50; 5, 6 — сборники; 7 — дробилка валковая; 8 — смеситель лопастной; 9, 16 — вентиляторы; 10 — тонка; 11 — сушилка барабанная; 12 — дезинтегратор; 13 — башня для хранения готового продукта; 14 — батарея циклонов; 15 — рукавный фильтр (ДСЖ — дистиллерная жидкость).

рации ее на фильтр-прессе ФПАКМ-50 с последующей частичной отмывкой осадка от хлоридов на фильтрах слабой дистиллерной жидкостью. Далее осадок, содержащий 50% влаги, смешивают с меловыми отходами в соотношении 1 : (2—3), полученный продукт измельчают и высушивают.

Принципиальная схема утилизации отходов содового производства с получением продукта, используемого в сельском хозяйстве, представлена на рис. VI.5. Предварительно сгушенная дистиллерная жидкость, содержащая 90—120 г/л твердой фазы, при 75—80°C поступает в промежуточную емкость 2 и насосом подается на фильтр-пресс 4. Фильтрат перерабатывают в хлорид кальция, а осадок промывают на фильтре 4 разбавленной дистиллерной жидкостью до концентрации ионов хлора, равной 6 масс. %. Затем кек с объемной плотностью 1,65—1,7 т/м³ смешивают с измельченной меловой крошкой в соотношении 1 : 2 в аппарате 8 и направляют в сушилку 11, где он контактирует с горячими дымовыми газами. Запыленный газ после очистки в аппаратах 14 и 15 с помощью вентилятора 16 выбрасывается в атмосферу, а готовый продукт через дезинтегратор 12 поступает на хранение, оттуда к потребителям.

Состав готового продукта (в масс. %): CaCO₃ — 84,46; MgCO₃ — 2,04; Ca(OH)₂ — 3,05; CaSO₄ — 1,36; CaCl₂ — 2,96; NaCl — 0,126; SiO₂ нерастворимый — 2,73; R₂O₃ — 1,243; влажность — 8%. Продукт сыпучий, не слеживается, насыпная плотность 0,77 т/м³; он не смерзается при влажности 1,5—20% и температуре (—10) — (—30) °C.

Необходимо отметить работы НИОХИМ [265] по использованию фильтровой жидкости содовых заводов для получения

сложных минеральных удобрений, применяемых под рис и сахарную свеклу. Схема предусматривает экстрагирование P_2O_5 из простого суперфосфата фильтровой жидкостью и двухстадийную фильтрацию фосфогипса. Получают удобрение, содержащее 35—38% питательных веществ.

УЛАВЛИВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ И ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ

Отходящие газы производства кальцинированной соды включают газ известково-обжиговых печей, карбонизационных колонн, газы промывателей колонн (ПГКЛ-2) и печей с огневым обогревом и воздух фильтров. Они содержат оксид углерода, аммиак, SO_2 и частицы пыли, улавливание которых необходимо по санитарным соображениям. Например, ПДК по пыли для соединений, используемых в производстве Na_2CO_3 , следующие (в mg/m^3): сода кальцинированная — 2, известняк (мел) — 6, известь — 3, гидроксид кальция — 0,5.

Обезвреживание отходящих газов известково-обжигательных печей осуществляют путем дожигания газа непосредственно в шахтной печи. Основным аппаратом схемы дожигания является реактор с кольцевым слоем катализатора [266]. Технологическая схема состоит из стадий очистки газа из обжигательных печей от пыли, а из ПГКЛ-2 — от брызг; подогрева очищаемого газа за счет тепла отходящих газов до $250^\circ C$; окисления CO на катализаторе при $350^\circ C$ и отвода очищенного газа. Степень очистки от CO достигает 95—96%.

При улавливании пыли солевых предприятий наиболее эффективны тканевые рукавные фильтры, электрофильтры и трубы Вентури. На содовых заводах обычно используют двухступенчатую очистку от пыли, например, для дымовых газов известково-обжигательных печей: 1-я стадия — сухая очистки в трубе Вентури с циклом (пылеулавливание) и 2-я — мокрая — в электрофильтре типа СМС-6,2Р или в трубе Вентури с пенным аппаратом. Начальная концентрация пыли 5—7 g/m^3 , конечная — 5—10 mg/m^3 . На 2-й ступени возможно использование тканевых фильтров.

Газы из сушилок в производстве бикарбоната натрия очищают при помощи циклона типа ЦН-15 и рукавного фильтра; последние могут быть заменены вихревым пылеуловителем со вторичным потоком газа, что увеличивает эффективность улавливания пыли до 99%. Очистку от NH_3 проводят в две ступени в промывателях барботажного типа. Остаточное содержание NH_3 в газе составляет 55 mg/m^3 [270], степень очистки — 98—98,5%. Для орошения используют очищенный рассол. Концентрация NH_3 на первом этапе 14—18 объемн. %, а на втором — 0,2—1,0%.

* ————— *

Таким образом, проблемы уменьшения и утилизации отходов производства кальцинированной соды по аммиачному мето-

ду следует решать по двум направлениям: усовершенствование технологии производства путем использования всех компонентов сырья и переработка уже накопившихся отходов («белых морей»).

Наиболее перспективным методом организации безотходного производства является регенерация дистиллерной жидкости при помощи MgO с последующим использованием HCl . При этом возможно получение следующих продуктов: соды, поваренной соли, хлорида кальция и тукового или кормового преципитата. Доказана экономическая целесообразность этого процесса.

Возможным решением проблемы отходов является также переход на комплексную переработку нефелинов с получением соды, поташа, портланд-цемента и глинозема.

Практическое применение нашел способ утилизации дистиллерной жидкости для затопления нефтяных пластов (вместо пресных вод), а также закачка ее в поглощающие подземные горизонты.

Обезвоженные шламы наиболее перспективно использовать для мелиорации и известкования почв и в цементной промышленности.

Необходимы дальнейшие разработки по очистке отходящих газов содового производства от NO_x , SO_2 , CO и NH_3 с целью достижения значений ПДК по этим выбросам.

Глава VII

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Большие количества серной кислоты потребляет промышленность органического синтеза, черной и цветной металлургии, производство диоксида титана и т. д. При этом сама кислота загрязняется примесями либо разбавляется. Так, в США около 1 млн. т кислоты используется для производства TiO_2 , около 2 млн. т — в нефтеперерабатывающей промышленности и более 1,5 млн. т — в черной металлургии [271]. В ФРГ около 46% производимой серной кислоты используется в производстве органических продуктов и около 22% — в производстве диоксида титана [272]. В настоящее время степень регенерации сернокислых растворов невысока. Так, в ФРГ регенерируют только 13% от общего количества серной кислоты, используемой в органическом синтезе, и около 13% — в производстве TiO_2 [272]. В странах Западной Европы стоки производства TiO_2 сбрасываются в пролив Ла-Манш, Северное море, в США — в Атлантический океан. Ужесточение норм по выбросам отработанной серной кислоты в водоемы вызывает необходимость ее регенера-

ции и повторного использования или полного обезвреживания. Сернокислые отработанные растворы можно разделить на три основные группы: 1) растворы, получаемые в производствах органического синтеза; 2) травильные растворы и 3) стоки производства диоксида титана.

В зависимости от состава отработанных сернокислых растворов к ним могут быть применены различные приемы регенерации. Среди общих методов, используемых для регенерации или обезвреживания серной кислоты, можно выделить следующие:

- нейтрализацию с последующим сбросом в водоемы или полезным использованием ее продуктов;
- упаривание низкоконцентрированных растворов;
- термическое разложение отработанных растворов до SO_2 с последующим получением серной кислоты;
- кристаллизацию содержащихся в кислоте примесей при охлаждении;
- экстракцию примесей органическими растворителями;
- электролиз.

Ниже рассмотрены конкретные примеры регенерации отработанных сернокислых растворов различного состава.

РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Отработанные сернокислые растворы образуются при производстве акриловых мономеров, катионитов, поливинилхлорида, при алкилировании изобутана бутиленами, очистке масел и т. д. Получаемые в этих процессах отработанные кислоты можно подразделить на растворы, содержащие 83—90% H_2SO_4 и 6—12% органических примесей и так называемые кислые гудроны, содержащие 35—70% H_2SO_4 и 65—30% органических соединений. Подобные кислоты могут быть использованы для производства удобрений; очищены от органических примесей и затем вновь направлены в цикл, захоронены в нефтяные пласты; использованы для мелиорации солонцовых почв и подвергнуты термическому разложению путем сжигания с серосодержащим компонентом с получением SO_2 .

Одним из возможных путей утилизации отработанных сернокислых растворов является их использование для разложения фосфатов при производстве фосфорных удобрений без предварительной очистки. Такие исследования были выполнены в НИУИФ в лабораторном масштабе [273]. При этом использовали отработанную серную кислоту процессов производства динитронафталина и динитробензола, сульфанола, волокна «Оксалон», катионита КУ-2, метаксилола, винилхлорида, фталоцианидовых красителей. Из 11 образцов 7 оказались пригодными для получения суперфосфата, после увеличения концентрации отработанных кислот или смешения их с технической серной кислотой в соотношении 1:3.

Добавление растворов, содержащих 65,5% H_2SO_4 и 3% органических примесей, в количестве 25% к технической серной кислоте для получения экстракционной фосфорной кислоты дало положительные результаты. Состав полученной экстракционной фосфорной кислоты (в масс. %): P_2O_5 — 30—31; F — 2—18; SO_3 — 2,5—3,2; R_2O_3 — 0,648; плотность = 1,35 г/см³. Из этой кислоты получали аммофос, содержащий 45% P_2O_5 в. р. и 49,5% P_2O_5 усв. [273].

Одним из способов очистки разбавленных сернокислых растворов от органических примесей является их окисление. В качестве окислителей могут быть использованы пероксид водорода или азотная кислота. Так, растворы, получаемые в производстве акриловых мономеров, состоящие из 30—40% H_2SO_4 , 13—30% NH_4HSO_4 , 26—33% H_2O и 7—11% органических веществ, очищают от органических примесей (метанол, ацетон, метил- α -оксиизобутилат, акриловая и метакриловая кислоты) путем окисления их пероксидом водорода или азотной кислотой [274]. В результате окисления степень окисления органических соединений в CO_2 и N_2 составляет 64% при расходе пероксида 160 г/кг кислоты и 63—66% — при использовании азотной кислоты.

Для увеличения степени окисления органических соединений в отработанных растворах серной кислоты, получаемых в производстве катионитов КУ-2-8, используют пероксид водорода в присутствии катализаторов (смеси солей цинка и марганца с их оксидами) [275]. Исходная кислота, содержащая 82,7% H_2SO_4 , 0,245—0,5% органических примесей в пересчете на углерод и 0,15% дихлорэтана, очищается до содержания 82,0; 0,05 и 0,002% соответственно. Осадок, в котором присутствует катализатор, рециркулирует на стадию очистки. Использование катализатора привело к снижению температуры обработки и уменьшению количества расходуемого пероксида водорода.

Способ окисления органических примесей с помощью нитрозилсерной кислоты, HNO_3 и H_2O_2 при повышенных температурах используется для очистки серной кислоты, получаемой в процессах нитрования [276—278]. Для этого серную кислоту смешивают с окислителем в соотношении 1:1 и затем смесь нагревают до 140—350°C, пары конденсируют, а конденсат возвращают в емкость с исходной кислотой.

Заслуживает внимания разработанный в СССР способ комплексной утилизации сульфитсодержащих сточных вод и отработанных серных кислот [279]. Метод основан на нейтрализации сточных вод, содержащих сульфит натрия, серной кислотой с выделением сернистого ангидрида, который улавливается раствором соды с получением гидросульфита натрия. После упаривания образующегося раствора выделяют сульфат натрия. Сульфитсодержащие стоки (6—8 масс. % сульфита натрия в пересчете на SO_2 и 10% Na_2SO_4) нейтрализуют отработанной 22,5%-ной серной кислотой. При 105%-ном избытке H_2SO_4 от

Таблица VII.1. Количество тепла, теоретически необходимое для разложения 70%-ной H_2SO_4 (в пересчете на 100%-ную кислоту) при 1000 °C [2]

Стадия разложения	Потребность тепла, гДж/т	Доля, %
Дегидратация 70%-ной H_2SO_4	0,460	7,2
Упаривание H_2O	0,967	15,2
Упаривание H_2SO_4	0,572	9,0
Нагревание от 20 до 340 °C	0,942	14,8
Разложение H_2SO_4 (SO_3+H_2O)	0,973	15,3
Разложение SO_3 ($SO_2+1/2O_2$)	0,991	15,6
Нагревание от 340 до 1000 °C	1,455	22,9
Итого:	6,36	100

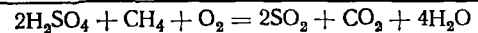
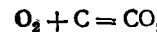
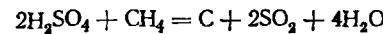
стехиометрического количества процесс разложения протекает полностью; SO_2 извлекают из раствора путем кипячения последнего в течение 5 мин. При поглощении SO_2 22%-ным раствором соды в лабораторных условиях был получен гидросульфит натрия, соответствующий требованиям ГОСТ 902—68. Для получения такого же продукта в полупромышленном масштабе требуется не менее, чем 25%-ный раствор Na_2CO_3 .

При производстве ароматических соединений отходящие сернокислые растворы загрязнены оксидами азота и азотной кислотой, поэтому перед концентрированием этих растворов необходима их денитрация. Обычно денитрацию проводят перегретым паром (250—300 °C) в колоннах. Отходящие азотсодержащие газы очищают от оксидов азота в абсорберах с последующей каталитической доочисткой до содержания не более 0,005% NO_x . После денитрации 67—70%-ную H_2SO_4 подвергают доупарке в барботажных аппаратах (способ Chemico) или в концентраторах типа труб Вентури [280].

Путем извлечения примесей из отработанной серной кислоты можно получать относительно чистые растворы H_2SO_4 , однако при дальнейшем их использовании требуется концентрирование. Одним из приемлемых способов переработки такой кислоты является ее термическое разложение с целью получения SO_2 , который затем перерабатывают в кислоту известными приемами. Одним из основных недостатков способа термического разложения является высокое потребление тепла. В табл. VII.1 приведены теоретические данные, характеризующие расход тепла на разложение 1 т 100%-ной H_2SO_4 , содержащейся в 70%-ном отработанном растворе.

Из таблицы видно, что наиболее энергоемкой стадией является нагревание кислоты от 20 до 340 °C, а затем от 340 до 1000 °C (~37,7% энергозатрат). Процесс разложения (восстановления) H_2SO_4 до SO_2 происходит за счет органических примесей, содержащихся в ней. При этом органические соединения

вначале превращаются в кокс, а затем в диоксид углерода и пары воды. Химизм процесса [273]:



При разложении отработанной серной кислоты путем нагревания обжиговыми газами содержание SO_2 в отходящем газе не превышает 5 объемн. %, что недостаточно для автотермического процесса окисления SO_2 в SO_3 . Если же для достижения температуры разложения использовать тепло сжигания сероводородного газа ($\sim 80\%$ H_2S), то концентрация SO_2 в отходящем газе составит 9,3—9,5%, и при этом получают дополнительно 2,8 т серной кислоты на 1 т разлагаемой 70%-ной отбросной кислоты. Поэтому при осуществлении процесса в практических условиях необходимая температура разложения отбросной серной кислоты достигается за счет сжигания частично ее углеродсодержащих компонентов, а частично — серосодержащего сырья. Принципиальная схема установки представлена на рис. VII-1 [273].

Разложение кислоты происходит в печи 2 при 800—1000°C, а затем восстановление соединений серы до SO_2 при более высокой температуре за счет тепла сгорания сероводорода. Отходящий газ охлаждают до 600—650°C в рубашке газохода, а затем в теплообменнике, при этом воздух подогревается до 350—400°C. Ниже приведены технологические показатели процесса:

Степень разложения кислоты, %	95—97
Степень использования серосодержащего сырья, %	85—90
Состав газа, объемн. %	
SO_2	7,3—10,6
O_2	8—11
CO_2	1,7—4,8
CO	0,1—0,2
H_2SO_4	0,14—0,25
влага	11,47
пыль, г/м ³	0,25

Приведенный процесс находит промышленное применение. В дальнейшем его совершенствование пойдет по пути разработки эффективных конструкций печей сжигания (типа циклонных печей); утилизации тепла отходящих газов; ликвидации сброса сточных вод, использования серы вместо H_2S .

Промышленная переработка гудронов по этому способу включает следующие стадии:

усреднение состава гудронов до содержания 50% H_2SO_4 и 50% органических примесей;

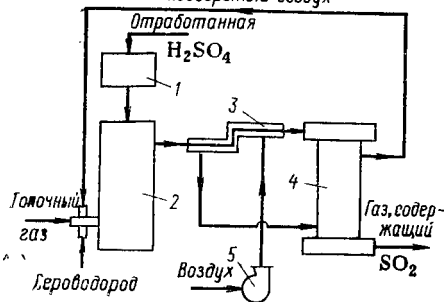


Рис. VII.1. Схема установки термического разложения отработанных растворов серной кислоты — отхода органического синтеза:

1 — сборник кислоты; 2 — печь разложения; 3 — газопровод, охлаждаемый воздухом; 4 — теплообменник; 5 — вентильатор.

окисление органических примесей на поверхности кокса при 200—300°C до элементарного углерода;

отделение и вывод высокозернистого кокса, образующегося при взаимодействии восстановленной серы с органическими примесями;

дожигание газовой смеси, содержащей 12—15 объемн. % SO_2 , диоксид и монооксид углерода, пары воды и летучие органические соединения;

подогрев и рециркуляция кокса на стадию сжигания.

Метод термического разложения отработанных кислых растворов производства органических продуктов разработан фирмой Chemieban Dr. A. Zieren GmbH и используется в ФРГ, Франции, Японии. Общая производительность всех установок составляет 610 тыс. т регенерируемой кислоты. Принципиальная схема этого способа представлена на рис. VII.2 [1].

Отработанная серная кислота, содержащая (в масс. %): H_2SO_4 — 19, NH_4HSO_4 — 37, органических примесей — 17 и H_2O — 27, поступает в печь 2. Сюда же подается расплавленная сера — 272 кг/т отбросной кислоты. Печь 2 имеет жаропрочную кислотоупорную облицовку. Образующиеся обжиговые газы охлаждаются в башне 3 от 850 до 550°C; водяные пары конденсируются, очищаются от тумана серной кислоты в двухступенчатом электрофильтре 4 и сушатся до содержания влаги 100 мг/м³. В башню 5 поступает воздух, который также высушивается и смешивается с обжиговым газом таким образом, чтобы концентрация SO_2 составляла 8 объемн. %. Газовоздушную смесь подогревают в теплообменниках 16 и 17 до температуры 425°C и направляют в 4-слойный контактный аппарат. Конвертированный газ разделяется на два потока: большая его часть поглощается 98%-ной H_2SO_4 в абсорбере, а меньшая — 20%-ным олеумом. Конечное содержание SO_2 и SO_3 в отходящем газе составляет 0,131%.

Метод термического разложения отработанных растворов широко используется для переработки кислых гудронов на нефтеперерабатывающих заводах США. В одном только штате Луизиана общая мощность установок по переработке кислых гудронов составляет более 2 млн. т/год. При этом используется метод фирмы Chemico, который заключается в сжигании гудронов при температуре 1090—1260°C в смеси с серосодержащим

топливом. В результате переработки обжиговых газов, осуществляемой известными приемами, получают 98%-ную и 78%-ную H_2SO_4 и олеум.

В ГДР разработан и используется на народном предприятии заводов «Лойна» им. В. Ульбрихта метод переработки кислых гудронов в гидросульфит аммония. Процесс состоит из следующих стадий: сжигания гудронов при температуре 1100—1200 °С вместе с природным газом; охлаждения газа до 35 °С (с утилизацией тепла) и абсорбции образовавшегося SO_2 раствором сульфит-гидросульфита аммония. Производительность установки составляет 7500 т/год, конечный продукт содержит 35 масс. % гидросульфита аммония, который используется в производстве капролактама или при варке целлюлозы.

Экономические показатели процесса получения серной кислоты из ее отработанных растворов хуже, чем при использовании исходного серосодержащего сырья. Однако если принять во внимание затраты на удаление этих гудронов и положительный эффект для окружающей среды, получаемый в результате их утилизации, то повторное использование серо- и углеродсодержащих компонентов является наиболее рациональным.

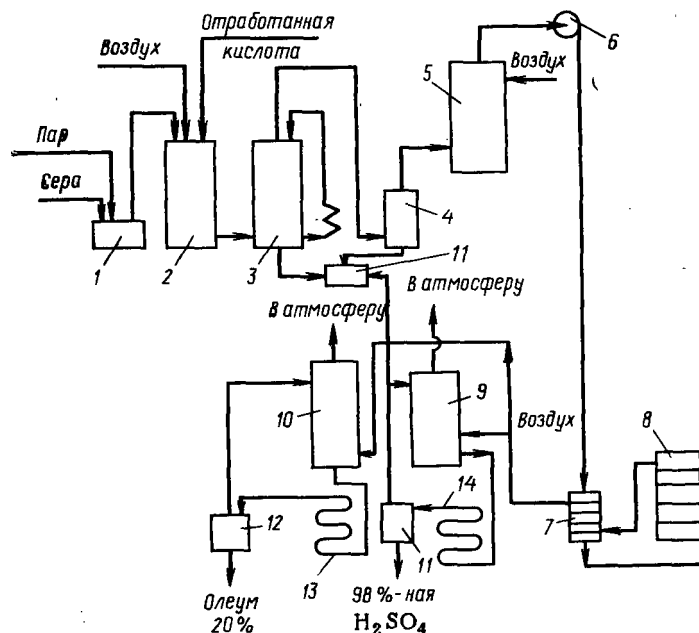


Рис. VII.2. Схема переработки растворов серной кислоты и серы для получения олеума и чистой H_2SO_4 по методу Chemiebau Dr. A. Zieren GmbH: 1 — плавилка серы; 2 — печь для сжигания отработанных растворов H_2SO_4 ; 3 — охлаждающая башня; 4 — электрофильтр; 5 — скруббер; 6 — газодувка; 7 — теплообменник; 8 — контактный аппарат; 9 — абсорбер 98%-ной H_2SO_4 ; 10 — абсорбер олеума; 11, 12 — сборники; 13, 14 — холодильники.

Черная металлургия является одним из крупных потребителей серной кислоты, где она используется для травления стали различных марок.

Обычно отработанные травильные растворы содержат сульфаты железа — FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — и других тяжелых металлов, а также свободную серную кислоту или смесь кислот (в случае травления несколькими кислотами).

К известным и широко используемым приемам обработки травильных растворов относятся:

кристаллизация или вакуум-кристаллизация сульфатов с целью отделения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

нейтрализация известью или известняком с последующим сбросом образующихся шламов;

нейтрализация аммиаком с целью получения сульфата аммония;

двухступенчатая нейтрализация с получением магнитита и гипса.

Промышленное распространение получил метод вакуум-кристаллизации, разработанный фирмой Лурги [271]. Процесс используется в Западной Европе и в США. Он основан на многоступенчатой кристаллизации (5—12 ступеней) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в вакууме. На рис. VII.3 представлена схема такой установки.

На первой стадии отработанный травильный раствор упаривают в барабанном аппарате 1 и далее он поступает в 9-ступенчатый вакуум-кристаллизатор 2. Конденсат, получаемый в результате улавливания паров H_2O и H_2SO_4 из отходящих газов вакуум-кристаллизатора (аппараты 5), направляют на повторное использование, а пульпа кристаллов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поступает в отстойник 6 и далее — на центрифугу 7. Здесь происходит отделение железного купороса от маточного раствора, который подается на орошение вакуум-конденсаторов.

Среди процессов вакуум-кристаллизации отработанных разбавленных кислот необходимо отметить также способ Симонсона — Мантуса, осуществленный в промышленном масштабе в 1921 г. и действующий до настоящего времени [281, 283]. Способ позволяет концентрировать различные виды разбавленных отходящих кислот до содержания 93% H_2SO_4 без выбросов кислых и токсичных газов.

Концентрирование отработанных травильных растворов с одновременным выделением $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно проводить при помощи погружных горелок. При этом концентрация серной кислоты повышается до 40—50%; при отстаивании кислоты отделяются кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор кислоты возвращают на травление, а сульфат железа обезвоживают на центрифуге. В качестве товарного продукта получают $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Кристаллизация $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из отработанных травильных растворов возможна также при низких температурах и повы-

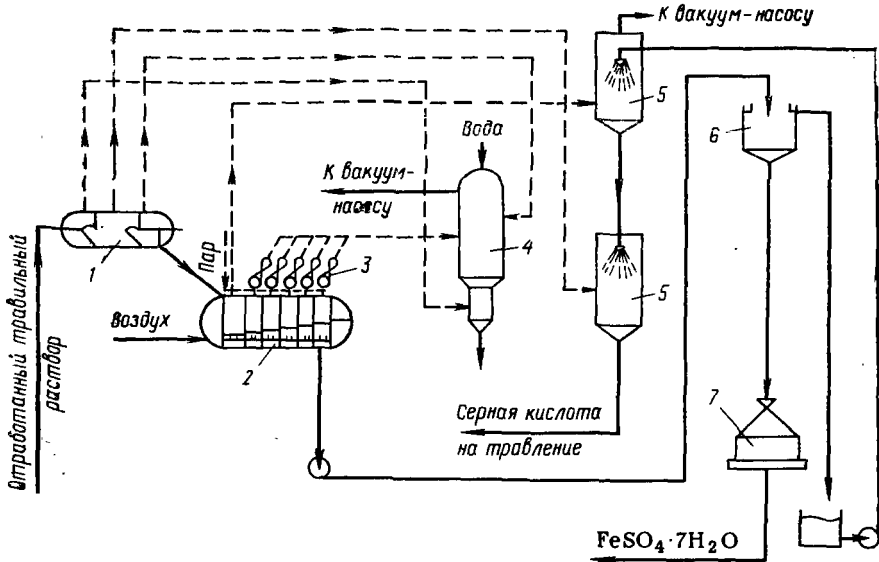


Рис. VII.3. Схема вакуум-кристаллизационной установки отработанных травильных растворов:

1 — выпарной аппарат; 2 — вакуум-кристаллизатор (9-ступенчатый); 3 — паровой эжектор; 4, 5 — вакуум-конденсаторы; 6 — отстойник; 7 — центрифуга.

шенном давлении [283]. Для этого отработанный раствор подвергают кристаллизации в циклонном кристаллизаторе под давлением 0,4 МПа и при температуре 10 °С. Получаемый сульфат железа отделяют от раствора центрифугированием, затем промывают деминерализованной водой и сушат нагретым воздухом при температуре 50 °С.

В СССР объем производства железного купороса, соответствующего ГОСТ 6984—54 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) составляет 935 тыс. т/год. Он используется в цементной промышленности как железосодержащий и минерализующий компонент, а также для производства железоксидного пигмента и серной кислоты.

Во многих капиталистических странах сульфат железа термически разлагают с получением сернистого газа (8—9 объемн. % SO_2) и оксида железа. Последний используют в металлургических процессах, а сернистый газ направляют на производство серной кислоты. Обработку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ обычно ведут в две стадии: вначале получают одноводный $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который затем разлагается при температуре 700 °С в подовых печах или в печах с кипящим слоем.

В связи с тем, что отработанные травильные растворы представляют собой низкоконцентрированные растворы серной кислоты, т. е. содержат 8—15% H_2SO_4 и 16—23% сульфата железа, необходим большой расход тепла на их концентрирова-

ние. Поэтому во многих случаях травильные растворы нейтрализуют с целью получения конечных продуктов или сброса обезвреженного осадка. Например, для регенерации отработанного раствора к нему добавляют концентрированную серную кислоту и отделяют кристаллический осадок, который затем смешивают с нейтрализующим агентом — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. После добавления кислоты раствор отстаивается при комнатной температуре, кристаллический осадок солей железа отфильтровывают и фильтрат передают на повторное использование. Нейтрализованный гидроксидом кальция осадок выдерживают в течение 1 ч при 70°C и получают не растворимый в воде продукт, который можно использовать в промышленности строительных материалов [284].

Рекомендуют [285] получать желтый пигмент из отработанных травильных растворов. Процесс основан на нейтрализации кислого раствора известью с последующим окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, кислородом воздуха при повышенной температуре. Способ состоит из следующих стадий: добавления железного скрапа к отработанному раствору для снижения его кислотности; разбавления полученного раствора водой; нейтрализации известью с получением $\text{Fe}(\text{OH})_2$; продувки осадка воздухом в течение 4—5 ч при температуре $25\text{—}30^\circ\text{C}$; выдержки с одновременной продувкой воздухом при температуре 75°C в течение 7 ч и добавлением к нему NH_4OH и FeSO_4 или отработанного раствора при $\text{pH}=3,5$; отделения осадка от раствора и добавления к нему цемента в качестве наполнителя.

Подобный вариант процесса регенерации отработанных травильных растворов приведен в работе [286]. При этом можно получать флокулянт, используемый при очистке сточных вод. Для этого травильный раствор вначале отделяют фильтрованием от взвешенных частиц, после чего фильтрат нейтрализуют едким натрием, кальцинированной содой или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Под действием кислорода воздуха происходит окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который обладает флокулирующими свойствами и большой удельной поверхностью. Он соосаждает как органические, так и неорганические примеси из сточных вод, а также абсорбирует на своей поверхности тонкие взвеси, микробы и т. д. Полученный таким путем гидроксид железа в качестве флокулянта обладает низкой стоимостью, универсальностью применения (нечувствителен к температуре, составу сточных вод и pH среды) и высокой скоростью осветления.

Представляют значительный интерес процессы регенерации растворов, содержащих наряду с сульфатами железа соли других тяжелых металлов. Очистка таких растворов необходима, так как соли тяжелых металлов весьма токсичны. Кроме того, они являются полезными компонентами. Для этой же цели используют методы обработки сточных вод щелочными реагентами с последующей переработкой образующихся гидроксидов в оксиды.

Известен также способ, основанный на осаждении тяжелых металлов из травильных растворов при помощи щавелевой кислоты [287]. Так, травильный раствор, состоящий из смеси кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH , сульфокислоты) и соединений металлов Cu , Zn , Sn , Pb , Ni , Co , Mn , обрабатывают щавелевой кислотой (200%-ный избыток от стехиометрического количества, эквивалентного растворенным металлам). Затем осадок, состоящий из смеси оксалатов металлов, отделяют от раствора и перерабатывают в оксиды или металлы. Смесь кислот направляют на повторное использование.

Для сравнения различных вариантов утилизации отработанных травильных растворов проведен технико-экономический анализ [288] следующих методов:

вакуум-кристаллизации с повторным использованием маточного раствора или его нейтрализацией;

нейтрализации отработанных растворов известковым молоком (возможны два варианта: сброс шлама в накопителе и обезвоживание шлама с получением уплотненного осадка);

нейтрализации аммиаком с получением магнетита и сульфата аммония;

двухступенчатой нейтрализации с рециркуляцией хлорида кальция (образуется магнетит и гипс; магнетит используют в качестве пигмента, гипс — в строительной промышленности в качестве гипсового вяжущего).

Реализуемая продукция: железный купорос (ГОСТ 6971—54) марки Б; $(NH_4)_2SO_4$ (ГОСТ 9097—65), сорт II; гипс; красный железноокислый пигмент (ТУ-6-10-602—74) марки К-2. В результате проведенного технико-экономического сравнения было установлено, что методы известковой нейтрализации со сбросом шлама или с его последующим обезвоживанием на фильтрах при производительности установки $40 \text{ м}^3/\text{сут}$, равноценны (если не учитывать последствий для окружающей среды). При больших объемах стоков наиболее рациональным методом переработки является обезвоживание шлама с получением уплотненного осадка.

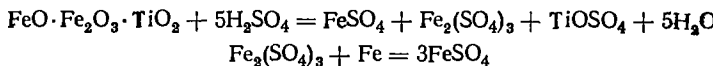
Метод вакуум-кристаллизации (без учета реализации железного купороса и донейтрализации маточника) характеризуется наименьшими капитальными затратами. Высокими эксплуатационными затратами обладают способы нейтрализации кислых промышленных стоков аммиаком и известковым молоком с рециркуляцией $CaCl_2$.

Обследование утилизации отработанных травильных растворов на ряде предприятий показало, что 45% этих растворов перерабатывается в железный купорос, а маточные растворы во многих случаях нейтрализуют перед сбросом. Получаемый железный купорос реализуется на 80—95% [288].

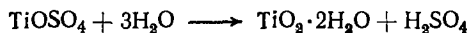
При расчетах экономики процессов регенерации отработанных серноокислых растворов необходимо учитывать стоимость их ликвидации без ущерба для окружающей среды.

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

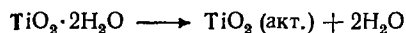
Сырьем для производства TiO_2 служит ильменитовая руда, состоящая из оксидов металлов, основными из которых являются оксиды железа, титана, а примесями SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO , MgO , MnO , CaO , V_2O_5 , Cr_2O_3 . Получение TiO_2 сульфатным способом состоит из следующей стадий: разложения ильменитовой руды (40—60 масс. % TiO_2)



гидролиза сульфата титанила



и обжига $TiO_2 \cdot 2H_2O$:



Другим способом получения активной TiO_2 является хлоридный процесс, для которого требуется высококонцентрированное титансодержащее сырье (рутил или обогащенный ильменит — 90—95% TiO_2). Преимуществами хлоридного процесса являются высокая чистота получаемого диоксида титана и отсутствие кислых стоков, как это имеет место в сульфатном способе.

При производстве TiO_2 сульфатным способом основными отходами являются кремнегелевый шлак, железный купорос ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) «крепкий» (20% H_2SO_4) и «слабый» (10% H_2SO_4) растворы серной кислоты. В табл. VII.2 приведены количества отходов производства TiO_2 сульфатным способом из различных видов сырья.

Из табл. VII.2 видно, что количество образующихся серно-кислых стоков зависит от состава сырья. Для расчета количества отходов, образующихся в процессе получения TiO_2 из различного сырья, можно воспользоваться данными табл. VII.3.

Для производства 1 т TiO_2 требуется 2,25 т ильменита, содержащего 50 масс. % TiO_2 , и 3—4,5 т серной кислоты в пересчете на 100%. Практически вся кислота в этом процессе тратится либо в виде $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, либо в виде ее растворов.

Таблица VII.2. Количество образующихся отходов в производстве TiO_2 сульфатным способом из различного сырья [289] (в кг/т TiO_2)

Отход	Норвежский ильменит	Австралийский ильменит	Канадский шлак
Кремнегелевый шлак	161	39	214
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	3855	2021	—
«Крепкая» серная кислота (20%)	7410	6250	7200
«Слабая» серная кислота (10%)	8000	6720	7780

Таблица VII.3. Расчет количества образующихся отходов в производстве TiO_2 сульфатным методом [7]

Отход	Основной компонент	Формула для расчета количества компонента, переходящего в отходы (100%)
Отходы растворения и фильтрации	Неразложившиеся руда и железный скрап + флокулянты H_2SO_4 Углерод	$0,07 \times$ общее количество руды + выбрасываемый скрап $0,0016 \times$ количество руды $0,0004 \times$ количество руды + $0,1 \times$ количество углерода в руде
Железный купорос (если производится)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (в пересчете на Fe)	Количество $(Fe^{2+} + 1,5Fe^{3+})$ в руде — $0,33 \times$ количество TiO_2 в руде
«Крепкая кислота»	Общие сульфаты $FeSO_4$ в пересчете на Fe H_2SO_4 Другие примеси Органический углерод	$1,76 \times$ количество железа в руде $0,67 \times$ (количество железа в руде — количество железа в купоросе) $1,07 \times$ количество руды $0,67 \times$ количество примесей в руде $0,0022 \times$ количество руды + $0,81 \times$ количество углерода в руде
«Слабая» кислота	$FeSO_4$ в пересчете на Fe H_2SO_4 (общее) Другие примеси TiO_2 Углерод органических соединений	$0,33 \times$ (количество железа в руде — количество железа в купоросе) $0,53 \times$ количество руды + $0,25 \times$ количество TiO_2 в руде $0,33 \times$ количество примесей в руде $0,02 \times$ количество TiO_2 в руде $0,00025 \times$ количество руды + $0,09 \times$ количество углерода в руде
Отходы, получаемые при обработке вентиляционных и печных газов	H_2SO_4	$0,01 \times$ количество руды
Потери TiO_2 Сульфат натрия	TiO_2 Na_2SO_4	$0,016 \times$ количество TiO_2 в руде $0,03 \times$ количество TiO_2 в руде

В табл. VII.4 приведены данные по составу отходящих кислых стоков производства диоксида титана сульфатным методом из различных видов сырья.

Таким образом, из таблиц следует, что на каждую тонну TiO_2 образуются 6—7 т растворов «крепкой» кислоты, содержащей около 20% H_2SO_4 и 7—7,5% $FeSO_4$, а также 6—8 т «слабой» кислоты, содержащей около 10% H_2SO_4 и 3—4% $FeSO_4$. Кроме того, в этих растворах присутствуют сульфаты других металлов (Al, Ca, Mg, V). Трудности регенерации таких растворов очевидны, поэтому во многих случаях они не используются, а сбрасываются в водоемы (моря, океаны). Так, в США около 4 млн. т таких стоков в год сбрасывается в Атлантический океан и реки, в Западной Европе (страны европейского экономического сообщества) ежегодно уходит со стоками 2,5—2,9 млн. т серной кислоты и около 1,1 млн. т $FeSO_4$.

Одним из путей решения проблемы предотвращения образования отходов при производстве TiO_2 является переход на хлоридный процесс его получения. Такой переход характерен только для США. Ниже приведен объем производства TiO_2 в США различными методами [290]:

	1970 г.	1973 г.	1977 г.
Общий объем производства (оба процесса), т	641434	772670	683029
в том числе:			
сульфатный процесс, т	364474	383609	200829
и его доля, %	56,8	49,6	29,4

Приведенные результаты показывают, что доля сульфатного процесса в производстве диоксида титана в США снизилась до 29,4% в 1977 г. Однако в Западной Европе не произошло такого снижения и сегодня почти весь TiO_2 производится по сульфатному методу. В табл. VII.5 приводятся данные по производству TiO_2 различными методами в некоторых капиталистических странах.

Рассматривая ситуацию в мире в целом, следует отметить, что в 1978 г. в капиталистических странах было произведено 2,36 млн. т TiO_2 , из них по сульфатному способу — 1,6 млн. т [291]. Потребление серной кислоты для производства TiO_2 в этих странах составило около 4,6 млн. т/год, а для Западной Европы — 2,69 млн. т. (средний расход серной кислоты на 1 т TiO_2 взят в количестве 3,5 т моногидрата).

В настоящее время степень использования отходящих сернокислых стоков производства диоксида титана невысока, однако ужесточение норм по их сбросу и резкое увеличение цен на сырьевые материалы приведет к внедрению в промышленность различных методов регенерации этих стоков. Наиболее простой путь обезвреживания отходящих разбавленных растворов H_2SO_4 — нейтрализация их щелочными компонентами. В качестве таких компонентов используют известковое молоко, доломит, молотый известняк и аммиак [292—295].

При использовании кальцийсодержащих компонентов образуется огромное количество осадков, которые не находят практического применения, т. е. полностью теряется серная кислота и требуются транспортирование и сброс этих осадков в шламонакопители или шламохранилища. Применение NH_3 для нейтрализации позволяет получать сульфат аммония. Однако этот продукт загрязнен примесями. Кроме того, он не является эффективным азотсодержащим удобрением. Поэтому нейтрализация отработанных кислых стоков производства TiO_2 не является решением проблемы в целом. Разработанные в настоящее время процессы регенерации кислых стоков титановых производств основаны на кристаллизации железного купороса с последующим его отделением и нейтрализацией или концентрированием серной кислоты, которая повторно используется в данном производстве.

Таблица VII.А. Состав отбросных растворов серной кислоты, получаемых при производстве TiO_2 сульфатным способом из различного сырья [289] (в кг/т TiO_2)

Компонент	Норвежский ильменит	Австралийский ильменит	Канадский шлак
«Крепкая» кислота:			
$FeSO_4$	584,910	584,910	302,630
$Al_2(SO_4)_3$	23,053	8,816	138,970
$MnSO_4$	5,490	16,472	4,326
$MgSO_4$	101,531	2,871	150,073
$Cr_2(SO_4)_3$	0,466	0,941	1,492
VO_2SO_4	1,874	1,847	4,298
$CaSO_4$	8,900	0,635	28,294
Другие сульфаты	0,554	0,828	0,308
TiO_2 (в суспензии)	33,900	33,900	33,900
TiO_2 (в растворе)	40,800	38,280	33,100
H_2SO_4 (100%)	1482,000	1250,000	1440,000
H_2O	5126,549	4290,500	5062,609
<i>Итого:</i>	7410,000	6250,000	7200,000
«Слабая» кислота:			
$FeSO_4$	314,847	314,847	162,852
$Al_2(SO_4)_3$	12,413	15,516	74,834
$MnSO_4$	2,959	8,878	2,330
$MgSO_4$	54,670	1,547	80,808
VO_2SO_4	0,997	0,997	2,317
$CaSO_4$	4,800	0,343	15,238
Другие сульфаты	0,551	0,963	0,969
TiO_2 (в суспензии)	28,200	28,200	28,200
TiO_2 (в растворе)	22,100	20,620	17,870
H_2SO_4 (100%)	800,000	672,000	778,000
H_2O	6758,000	5662,809	6624,382
<i>Итого:</i>	8000,000	6720,000	7787,680

Области применения железного купороса следующие: в производстве пигментов; при очистке сточных вод в процессах коагуляции взвешенных частиц; при очистке питьевой воды; в сельском хозяйстве для улучшения качества почвы; для получения оксида железа и сернистого газа.

Среди крупных стран — производителей диоксида титана только в Японии регенерируется около $\frac{2}{3}$ стоков. В европейских странах основное количество стоков либо сбрасывается без

Таблица VII.5. Объем производства диоксида титана в некоторых капиталистических странах в 1978 г. [291]

Страна	Общее количество, т	Процесс			
		сульфатный		хлоридный	
		т	%	т	%
ФРГ	330000	270000	81,8	50000	19,2
Великобритания	285000	185000	64,9	100000	35,1
Франция	163000	163000	100,0	—	—
Италия	100000	100000	100,0	—	—
Испания	75000	75000	100,0	—	—
Финляндия	65000	65000	100,0	—	—
Бельгия	60000	60000	100,0	—	—
Нидерланды	35000	35000	100,0	—	—
Норвегия	25000	25000	100,0	—	—
США*	683029	200829	29,4	482280	70,6

* 1977 г. [290].

предварительной обработки в Северное море, в пролив Ла-Манш, Средиземное море и в близлежащие реки, либо предварительно нейтрализуется, а затем сбрасывается. Так, в ФРГ стоки нейтрализуют и сбрасывают в Рейн и в Везерский эстуарий, а также частично регенерируют и используют в сернокислотном производстве.

В Великобритании стоки сбрасывают в Гамберский эстуарий, во Франции — в Сену. В Италии стоки первоначально поступают в шламонакопители, затем из них выделяют железный купорос, который далее подвергается обжигу. Разбавленную кислоту нейтрализуют и сбрасывают в реку Танаро; более концентрированная кислота частично поступает на концентрирование, а частично нейтрализуется и сбрасывается в реку. На другом предприятии в Италии железный купорос складировать либо продают, низкоконцентрированная серная кислота отстаивается и сбрасывается в Средиземное море, а более концентрированная — нейтрализуется и подвергается глубинному погружению в Средиземное море. В Испании отработанные растворы поступают в большие отстойники; после отстоя серная кислота направляется на рециркуляцию, а железный купорос поступает в продажу. В Финляндии, согласно недавно вышедшему закону, количество твердых отходов титанового производства, сбрасываемых в залив Пихлаванлахти (Pihlavanlahti Bay), должно быть уменьшено в период 1980—84 гг. на 30%. В настоящее время строятся новые сооружения для кристаллизации железного купороса из стоков [291].

Следовательно, первой стадией регенерации отбросных растворов серной кислоты титановых производств является отделение сульфата железа. Циклический процесс кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, предлагаемый в работе [296], заключается в до-

бавлении к раствору, содержащему в (масс. %). H_2SO_4 —16; FeSO_4 —7,8; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ —0,87; MnSO_4 —0,94 и TiOSO_4 —0,58, одноводного сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). После этого раствор охлаждают до 20°C и из него кристаллизуется $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который отделяют от раствора. К маточному раствору опять добавляют $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который возвращается в голову процесса. Маточник, содержащий после отделения $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 масс. % H_2SO_4 и 3 масс. % примесей, поступает на разложение ильменитовой руды.

Получение 50%-ной серной кислоты из отбросных растворов также возможно путем окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} с последующим упариванием раствора и кристаллизацией $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Последний растворяют в воде и извлекают Fe^{3+} с помощью катионита, который промывают соляной кислотой с получением FeCl_3 [297].

Очистку отработанных растворов можно также производить путем высаливания сульфатов алюминия и железа при помощи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [298]. Для этого отработанный раствор H_2SO_4 , содержащий 16—30 масс. % H_2SO_4 и 30—50 г/л Fe^{2+} , охлаждают от $+10$ до -7°C и частично кристаллизуют $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. К сгущенному маточнику добавляют сульфат аммония в соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{NH}_4^+ = 1 : 0,8$ —1,8, затем смесь опять охлаждают до 15 — 25°C и отделяют кристаллы солей железа и алюминия. Эти соли растворяют в воде и нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 6$ —9. Гидроксид железа отделяют от раствора сульфата алюминия, который возвращают в процесс. Очищенная таким образом кислота содержит 42—52% H_2SO_4 и 10% примесей (от первоначального количества). Возможной областью ее использования является производство удобрений.

Процесс регенерации отработанной H_2SO_4 , согласно [299], включает двухстадийное упаривание, введение осадителя, охлаждение и отделение выпавших солей путем фильтрации после каждой стадии упаривания. В качестве осадителя используют фторид натрия в количестве 0,2—0,7 масс. %. После двухстадийного упаривания кислоты, содержащей 20% H_2SO_4 и 17% солей, ее концентрация повышается до 75,2%, а количество солей уменьшается до 2,7%.

Концентрирование отходящих растворов серной кислоты, содержащих 20% H_2SO_4 и 10% сульфатов, возможно как в аппаратах с погружными горелками, так и в распылительных башнях. Такая технология осуществлена фирмой Нью Джерси Цинк (США); принципиальная схема процесса представлена на рис. VII.4 [271]. Вначале отработанный раствор упаривают в выпарном аппарате с погружными горелками 1 до концентрации 35—40% H_2SO_4 , а затем он поступает на доконцентрирование в аппарат 2 распылительного типа, где содержание H_2SO_4 в растворе возрастает до 85 масс. %. Обезвоженные сульфаты выводят со второй ступени упарки (аппарат 2). Пары воды и серной кислоты удаляют из аппаратов 1 и 2 и направляют на очистку от сульфатов железа в циклоне 3. Затем они конденса-

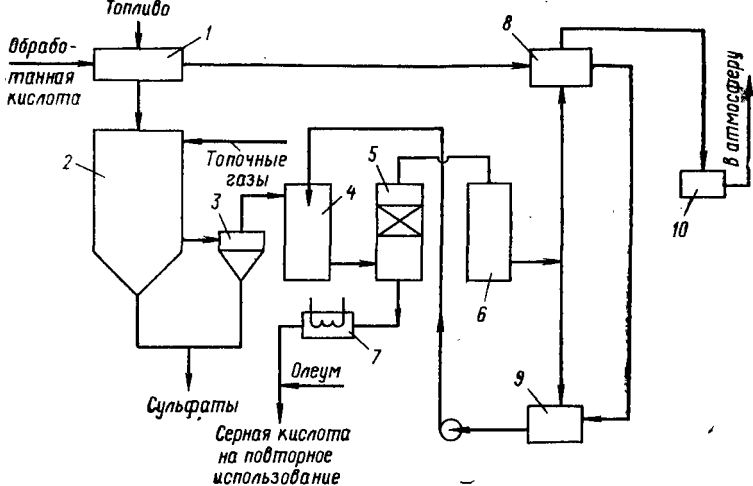


Рис. VII.4. Схема регенерации отходящих сернокислых растворов производства диоксида титана:

1, 2 — выпарные аппараты соответственно с погружными горелками и с форсунками распылительного типа; 3 — циклон; 4, 6 — конденсаторы; 5 — сепаратор; 7 — холодильник; 8 — брызгоуловитель; 9 — сборник серной кислоты; 10 — скруббер.

руются вначале в конденсаторе 4 и окончательно в аппарате 6. Брызги кислоты, уносимые с первой стадии упарки, отделяют в брызгоуловителе 8 и скруббере 10. Серная кислота из всех аппаратов конденсации паров и очистки газов через сборник 9 и конденсатор 4 поступает на охлаждение в теплообменник 7 и затем подается на склад. В случае необходимости концентрацию увеличивают до 90—95% H_2SO_4 .

Регенерированная серная кислота либо рециркулирует в том же процессе, либо отправляется потребителям — в производство минеральных удобрений, для травления сталей и др. Например, на коксохимических заводах для извлечения NH_3 из коксового газа используют растворы H_2SO_4 . В этом производстве при добавлении к свежей H_2SO_4 25% регенерированного 75%-ного раствора гидролизной кислоты получают сульфат аммония высшего и первого сорта, причем необходимо отметить, что примеси, присутствующие в кислоте (соединения Mg , Mn , Cu), способствуют образованию крупных кристаллов [300]. Добавление до 10% регенерированной серной кислоты к исходной дает экономический эффект в размере 50000 руб. в год для коксохимического завода средней мощности.

Возможной областью использования отработанной гидролизной кислоты без ее предварительной очистки и концентрирования является обработка солонцовых почв.

В СССР в 1974—75 гг. были проведены опыты по комплексному использованию фосфогипса и пиритного огарка, репульпированных в кислых сточных водах производства диоксида тита-

на, для орошения и химической мелиорации солонцовых почв [300]. В результате внесения сточных вод в количестве 1,36—2,4 т/га прибавка урожая ячменя составляла 4,7, проса — 16 и пшеницы — 6 ц/га. Однако этот метод не решает проблему регенерации гидролизной кислоты в целом.

* ————— *

Таким образом, при использовании серной кислоты в процессах органического синтеза, для травления металлов, в производстве диоксида титана получают разбавленные сернокислотные растворы, загрязненные различными примесями.

Для утилизации отходящих растворов процессов органического синтеза их можно использовать в качестве добавки к исходной кислоте в производстве удобрений; очищать от органических примесей путем окисления последних или экстракции, и сжигать с целью получения обжигового газа (6—8 объемн. % SO_2), направляемого далее в производство серной кислоты и олеума. Последний метод находит промышленное использование как для растворов серной кислоты, так и для кислых гудронов.

Отработанные травильные растворы слишком разбавлены по H_2SO_4 (8—15% H_2SO_4) и содержат 16—23% сульфатов железа и других металлов. Рациональным методом их регенерации является кристаллизация $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с последующим упариванием маточника и повторным использованием или нейтрализацией и сбросом. Используемые до настоящего времени методы нейтрализации этих растворов известью нельзя считать приемлемыми ни с технологической точки зрения, ни с точки зрения защиты окружающей среды.

Наиболее рациональным способом переработки разбавленных растворов гидролизной серной кислоты является кристаллизация и отделение сульфатов железа и других металлов с последующим концентрированием маточных растворов в выпарных аппаратах с погружными горелками или распылительного типа.

Нейтрализация этих растворов щелочными реагентами не оправдана ни технологически, ни экономически, так как приводит к потере кислоты и химических реагентов и к загрязнению окружающей среды большими объемами осадков и стоков.

Решением проблемы утилизации огромного количества отходов, образующихся в производстве TiO_2 , является переход на хлоридный процесс производства. Однако такой переход не может произойти в ближайшем будущем, поэтому дальнейшее совершенствование и внедрение разработанных методов регенерации растворов гидролизной серной кислоты остается актуальным.

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Соляная кислота используется для получения различных хлоридов (бария, кальция, цинка, магния, аммония и др.), для очистки паровых котлов и регенерации ионитов, в гидрометаллургии платины, золота, серебра, при бурении нефтяных скважин, для травления стали и т. д.

Объем производства соляной кислоты в некоторых развитых капиталистических странах в 1978 г. составил (в тыс. т 100% HCl): США — 2740,0; ФРГ — 891,0; Франция — 226,2; Канада — 165,0; Испания — 150,0; а в 1979 г. — США — 2730,0; Франция — 375,0; Канада — 180,0 [301].

Процесс получения соляной кислоты состоит из двух основных стадий — получение газообразного хлористого водорода и абсорбция его водой. В промышленности используют два способа производства соляной кислоты — сульфатный и прямой синтез из H_2 и Cl_2 . По сульфатному способу соляную кислоту получают путем разложения хлорида натрия серной кислотой. Прямой синтез хлористого водорода из хлора и водорода позволяет получать чистый HCl или растворы соляной кислоты.

Однако с развитием технологии хлорорганического синтеза все большее значение приобретают процессы получения хлористого водорода и соляной кислоты из отходящих газов, содержащих хлористый водород. В настоящее время в мире более 90% соляной кислоты производят из отходящих газов хлорорганических производств.

Значительное количество соляной кислоты используется при травлении металлов. Отработанные травильные растворы могут быть регенерированы с получением соляной кислоты, пригодной для повторного использования в процессе травления. Путем регенерации отработанных травильных растворов и утилизации отходящего газообразного хлористого водорода можно полностью удовлетворить спрос на соляную кислоту, поэтому отпадает необходимость ее производства традиционными методами. Более того избыточная соляная кислота, получаемая в процессах утилизации отходящего хлористого водорода, может быть электролитически переработана на газообразный хлор.

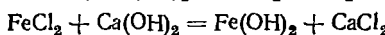
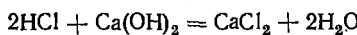
РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Одной из основных областей применения соляной кислоты является травление металлов. В США, например, около $\frac{1}{3}$ производимой соляной кислоты расходуется для этих целей. Это обусловлено тем, что использование соляной кислоты вместо серной в процессах травления позволяет почти вдвое увеличить скорость травления и снизить на 20—25% потери металла.

Отработанные травильные растворы содержат разбавленный раствор соляной кислоты и хлорид железа. В зависимости от условий травления концентрация HCl в растворе колеблется от 0,5 до 10 масс. %, а FeCl₂ — от 10 до 26 масс. %. Сброс таких токсичных растворов в водоемы без их предварительной очистки невозможен как с экологической, так и с экономической точек зрения. Наиболее рациональным решением проблемы является регенерация этих растворов с получением растворов соляной кислоты, возвращаемых в процесс травления, и оксидов железа, используемых в доменном процессе.

Известные методы регенерации травильных растворов можно подразделить на нейтрализационные, термические, ионообменные и экстракционные [302]. Нейтрализационные способы основаны на обработке отходящих растворов щелочными реагентами (чаще всего гидроксида кальция, или известкового молока). Процесс регенерации таких растворов состоит из следующих стадий:

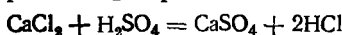
1) нейтрализация отходящих солянокислых растворов суспензией примерно 25%-ного Ca(OH)₂



2) отделение Fe(OH)₂ от раствора CaCl₂ путем напорной флотации;

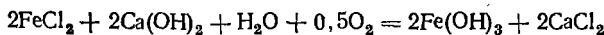
3) упаривание раствора CaCl₂;

4) регенерация соляной кислоты путем обработки концентрированного раствора CaCl₂ серной кислотой



5) отделение осадка (CaSO₄·0,5H₂O + CaSO₄·2H₂O) от раствора и возвращение фильтрата на стадию травления.

При нейтрализации отбросных растворов с помощью Ca(OH)₂ в присутствии кислорода воздуха Fe(OH)₂ окисляется до Fe(OH)₃, что позволяет получить легко фильтруемый осадок:

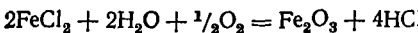


Процесс регенерации солянокислых растворов путем нейтрализации их Ca(OH)₂ с получением магнетита и гипса разработан фирмой Interlake и Du Pont совместно с Wean Engineering Co. и описан в работе [2].

Как видно из вышеизложенного, процесс регенерации HCl нейтрализационным способом является многостадийным и требует расхода довольно дефицитных реагентов — H₂SO₄ и Ca(OH)₂. По этой причине он не нашел промышленного применения. Зачастую солянокислые растворы после нейтрализации подвергаются захоронению.

Наиболее распространенными в промышленной практике являются термические методы регенерации травильных раство-

При этом FeCl_2 , содержащийся в травильном растворе, окисляется кислородом воздуха при температуре $350\text{--}550^\circ\text{C}$ до Fe_2O_3 :



Для создания необходимого температурного режима регенерации травильных растворов предпочтительными являются методы, в которых осуществляется непосредственный контакт растворов с топочными газами. К преимуществам этих способов относятся простота аппаратного оформления; возможность совместной регенерации растворов и сточных вод; получение регенерируемых продуктов стандартного качества.

Промышленные термические способы регенерации травильных растворов различаются конструкцией используемых печей и абсорбционной аппаратуры. Обычно раствор, содержащий HCl и FeCl_2 предварительно упаривается при соприкосновении с отходящими газами процесса термогидролиза хлорида железа. Для проведения процесса используют печи распылительного типа, печи с кипящим слоем и циклонные. Техничко-экономические показатели системы во многом зависят от типа и эффективности работы печи.

Установки с использованием печи или реакторов распылительного типа впервые были применены для регенерации травильных растворов фирмой Ruther Industrieaulagen A. G. Эта фирма построила в различных странах мира более 100 установок производительностью от 0,25 до $25\text{ м}^3/\text{ч}$ по травильному раствору [301, 303—309]. В настоящее время фирмой осуществлена реконструкция многих узлов установки, например система подачи отработанных солянокислых растворов, заменены многие конструкционные материалы, в более современных установках применяют пневматическое удаление оксидов железа, автоматизированы основные технологические операции. Получаемый оксид железа успешно используют на металлургических заводах.

Этот процесс осуществлен фирмой Steel Co. of Canada [303]. Травильный раствор, содержащий 12—13 масс. % HCl и 9—11 масс. % FeCl_2 после фильтрации под давлением 1,2 МПа с помощью форсунок, подают в обжиговую печь. Форсунки расположены в верхней части печи, которая отапливается газом. При $480\text{--}550^\circ\text{C}$ пары воды взаимодействуют с твердыми частицами хлорида железа с образованием газообразного HCl и оксида железа. Производительность установки составляет $4,56\text{ м}^3/\text{ч}$. Частицы оксида железа выводятся через нижнее отверстие в реакторе и поступают в обогреваемый бункер. Газовая фаза, содержащая пары воды, HCl , частицы Fe_2O_3 и хлор, очищается от частиц пыли в циклоне и подается в абсорбер при температуре 315°C .

Абсорбер выполнен из стали и облицован резиной и кислотоупорным кирпичом, внутри он заполнен керамическими кольца-

ми, расположенными в два слоя на расстоянии 2,7 и 2,4 м и поддерживаемые графитовой решеткой. Вверху, на расстоянии 0,6 м от колец имеется обезвоживающий слой, который препятствует проникновению паров воды в скруббер. Скруббер орошают водой, получаемый 20%-ный раствор соляной кислоты охлаждают до 55°C. Хвостовые газы повторно обрабатывают в скруббере водой для окончательной очистки от газообразного HCl; содержание его в выхлопных газах $5 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

Фирма Dravo Incorporation использует распылительно-обжиговый комбинированный процесс Драво—Рутнер [301, 310], в котором соляная кислота рециркулирует в процессе травления. При этом около 6% травильного раствора непрерывно отводят и подают в распылительную печь, где образуются Fe_2O_3 и HCl. Оксид железа выводится из печи снизу, а отходящие газы, пройдя систему пылеочистки, поступают в абсорбер, орошаемый водой. Здесь образуется 16—20%-ная соляная кислота, которая вновь поступает на регенерацию. Температура в печи 540°C. Окислительный обжиг отходящего раствора соляной кислоты, содержащего 4% HCl, 21,5% $FeCl_2$ и 74,5% H_2O , проводят при температуре 500°C [311]. Производительность печи распылительного типа по раствору составляет 2500 кг/ч.

Через печь в течение 60—90 мин продувают воздух со скоростью 100 м³/ч, поддерживая гранулированный Fe_2O_3 во взвешенном состоянии. Температура выгружаемого продукта 200°C, содержание хлора ~0,05 масс. %. Динамические условия обжига позволяют получать оксид железа с низким содержанием хлора и невысокой конечной температурой (200°C). При проведении того же процесса без продувки воздуха содержание хлора в оксиде железа составляет 0,2%, а его температура—450°C.

При увеличении температуры обжига отработанных солянокислых растворов до 750°C продуктом реакции будет гематит. В работе [305] описана регенерация травильного раствора, содержащего 1—6% HCl и 20—30% $FeCl_2$, путем распыления его в печи при температуре 500—750°C. В результате обжига получали гематит в виде полых гранул размером 2,00—2,60 мм с кажущейся плотностью 0,22—0,37 г/см³. Размер частиц гематита зависит от концентрации $FeCl_2$ в растворе и температуры обжига. При температуре обжига ниже 677°C (температура плавления $FeCl_2$) продукты разложения состояли в основном из α - Fe_2O_3 . При увеличении температуры обжига содержание Fe_3O_4 в конечном продукте возрастало.

Заслуживают внимания методы регенерации солянокислых растворов в печах с кипящим слоем, состоящим из инертного материала либо из гранул Fe_2O_3 . Преимуществом печей кипящего слоя является высокая интенсивность процесса. Травильный раствор поступает в аппарат по трубкам и распределяется в виде тонкой пленки на частицах кипящего слоя. Благодаря высокой температуре в слое (800—900°C) и равномерному рас-

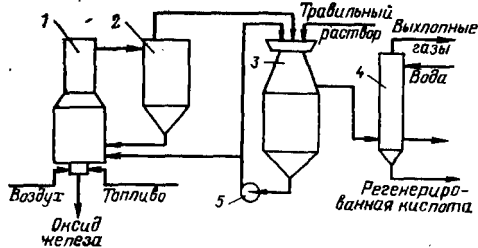


Рис. VIII.1. Регенерация отработанных травильных растворов с использованием реактора кипящего слоя:

1 — реактор; 2 — циклон; 3 — комбинированный аппарат — испаритель — скруббер Вентури; 4 — абсорбционная башня.

пределению жидкости, скорость термогидролиза $FeCl_2$ очень высока. При использовании инертного слоя оксид железа образуется в виде пыли и практически полностью уносится с отходящими газами. При работе с гранулами Fe_2O_3 в кипящем слое конечный продукт имеет вид гранул.

В настоящее время известно много процессов, использующих кипящий слой [301—303, 312—316]. Они различаются между собой устройством печей и абсорбционной аппаратурой. Впервые процесс был освоен фирмой Лурги [301—303, 312].

Ниже будет рассмотрен модернизированный процесс фирмы Лурги (система Kematchemie), в котором кипящий слой песка заменен гранулированным оксидом железа [303, 312]. Технологическая схема процесса представлена на рис. VIII-1. Процесс состоит из следующих основных стадий:

концентрирование травильной жидкости в комбинированном аппарате, представляющем собой испаритель и скруббер Вентури;

термогидролиз хлорида железа в аппарате с кипящим слоем гранулированного оксида железа при температуре $800^\circ C$. Образующийся оксид железа оседает непосредственно на частицах кипящего слоя, диаметр которых составляет $0,2—2,2$ мм;

очистка отходящих газов, содержащих газообразный HCl , от частиц Fe_2O_3 в циклоне и скруббере Вентури. Пыль из циклона и абсорбера Вентури возвращают в реактор;

абсорбция очищенного хлористого водорода водой с получением — 18%-ной соляной кислоты не загрязнен примесями железа и пыли.

Ниже приведены расходные коэффициенты процесса:

Травильная жидкость, $m^3/ч$	3,18
Электроэнергия, кВт·ч	160,00
Топливо, $m^3/ч$	296520,00
Промывная вода, $m^3/ч$	2,94
Технологическая вода, $m^3/ч$	0,23

Выход 18%-ного раствора HCl составляет $3,18 m^3/ч$, а выход Fe_2O_3 — 426 кг/ч. Подвод тепла осуществляется за счет сжигания природного газа в кипящем слое Fe_2O_3 . В настоящее время по этому способу в мире работает более 25 установок [303].

Аналогичный процесс описан в патенте ФРГ [317], согласно которому тепло отходящих газов используется для предва-

ительного концентрирования исходного травильного раствора. Вторичный пар, образующийся при этом, подают в абсорбер, орошаемый исходной жидкостью. Рабочая температура кипящего слоя 800°C , размер гранул Fe_2O_3 0,5—2 мм.

В работе [315] регенерацию травильного раствора осуществляют в кипящем слое в присутствии CaCl_2 с получением гранулированного FeO и газообразного HCl . Добавка CaCl_2 к исходному раствору в количестве 3% от массы хлоридов железа позволяет получить гранулы желаемых размеров. Температура псевдооживленного слоя — 700 — 1000°C , а размер гранул FeO — 0,1—1,5 мм. В остальном процесс не отличается от описанных выше.

Заслуживает внимания также процесс, представленный в патенте США [313], в котором исходный травильный раствор, предварительно сконцентрированный горячей газообразной смесью HCl с топочными газами, поступает в реактор особой конфигурации. Сюда же подают струю воды. В реакторе поддерживается температура 175 — 550°C за счет сжигания углеводородного топлива в струе кислорода. Для предотвращения спекания частиц оксида железа скорость потоков реагентов и продуктов реакции у стенок и ребер реактора должна быть выше, чем в центральной части, что достигается за счет определенной конструкции реактора.

Выходящий из реактора газ очищают от Fe_2O_3 , охлаждают свежим травильным раствором и подают на абсорбцию раствором HCl в прямоточном скруббере. Отходящие газы вначале проходят через рабочий скруббер, где удаляются конденсирующиеся соединения, а затем через санитарный скруббер, орошаемый водой. Жидкость из санитарного скруббера возвращают на орошение рабочего аппарата. Вся система работает под вакуумом, что позволяет увеличить эффективность упаривания растворов и снизить температуру процесса.

Преимуществами этого процесса являются низкая температура процесса; возможность получения оксида железа пигментной квалификации и высокая эффективность работы абсорбционной системы.

В работе [314] с целью интенсификации процесса регенерации травильных растворов в кипящем слое инертного материала (фарфоровые шарики диаметром 3—15 мм) предложено увеличить скорость потока горячих газов на выходе из кипящего слоя в 3,5—6,5 раз по сравнению со скоростью на входе. Раствор 25%-ного FeCl_2 нагревают до температуры не выше 450 — 500°C . В результате регенерации получают 18—20%-ный раствор соляной кислоты; частицы оксида железа, отделяемые в циклоне, содержат 98—99% Fe_2O_3 . Основными преимуществами процесса являются его высокая интенсивность и низкая температура, что значительно сокращает энергозатраты.

Известен также процесс регенерации отработанных травильных растворов при повышенном давлении и пониженной темпе-

ратуре. Так называемый процесс Pori позволяет получать 20%- и 30%-ную техническую соляную кислоту [318]. Раствор FeCl_2 упаривают до концентрации 36 масс. % при температуре 93°C ; окисление FeCl_2 в FeCl_3 и Fe_2O_3 протекает в реакторе под давлением 689,5 Па и при температуре 149°C . Образование HCl и Fe_2O_3 , т. е. гидролиз FeCl_3 , происходит при температуре 176°C . Выделяющийся хлористый водород поглощается в две стадии: вначале в абсорбере с падающей пленкой с получением 30%-ного HCl и затем в промывном скруббере с получением 20%-ной HCl . Опытная установка производительностью около $6,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ по регенерируемому раствору была испытана в течение двух лет.

Известны также методы регенерации травильного раствора путем электрохимического окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} с последующей экстракцией FeCl_3 органическим растворителем. Из органического растворителя ионы Fe^{3+} выделяют реакцией с водой или кислотой с последующим получением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [319].

Имеются сведения о получении порошкообразного железа из травильного раствора путем восстановления FeCl_2 водородом [320].

Следует отметить, также процесс Metsep, позволяющий регенерировать растворы, в которых наряду с соединениями железа содержатся и соединения цинка [321]. Процесс включает три основные стадии: распылительную сушку, ионный обмен и экстракцию. Процесс регенерации растворов, содержащих только FeCl_2 , аналогичен описанным выше процессам с использованием печей распылительного типа. Растворы, содержащие соединения железа и цинка, подвергаются вначале ионообменной очистке от ионов цинка на установке непрерывного действия с движущимся слоем адсорбента — слабоосновной смолы Relite M6.

Процессы сорбции — десорбции и промывки осуществляют в колоннах высотой 7 м и диаметром 0,8; 0,6 и 0,3 м соответственно. После извлечения цинка в адсорбционной колонне раствор, содержащий FeCl_2 , поступает в распылительную печь. В результате регенерации смолы получают разбавленные растворы ZnCl_2 (15 г/л), которые поступают в цикл экстракции. Для экстракции используется 20%-ная серная кислота (30 л), которую подают вместе с раствором в десять смесителей-отстойников. После извлечения цинка в виде раствора ZnSO_4 (90 г/л) солянокислый рафинат поступает на стадию абсорбции HCl , выходящего из распылительной сушилки. Цинк извлекают из раствора ZnSO_4 путем электролиза, а отработанный электролит вновь подают на стадию экстракции. Как видно из описания этого процесса, основным его преимуществом является полный рецикл жидкостных потоков.

При травлении легированных сталей отработанные солянокислые растворы содержат наряду с ионами Fe^{2+} также ионы Cr^{3+} . Регенерация таких растворов возможна следующим методом [322]. Отработанный травильный раствор обрабатывают

окислителем для перевода ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} и добавляяют к нему соляную кислоту до содержания ее в растворе 6 моль/л. В результате такой обработки образуется HFeCl_4 , который экстрагируют из раствора с помощью нейтрального эфира фосфорной кислоты. В качестве экстрагента могут служить также хлориды третичных аминов. Затем HFeCl_4 реэкстрагируют водой. Раствор, содержащий ионы Cr^{3+} , перегоняют с получением концентрированного раствора CrCl_3 и соляной кислоты.

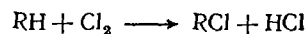
В некоторых случаях травление углеродистой стали ведут смесью серной (15%) и соляной (2—6%) кислот. Тогда отработанные кислые растворы содержат некоторое количество непрореагировавших кислот, хлорид и сульфат железа. Регенерацию таких растворов ведут путем насыщения отработанного раствора газообразным HCl с целью осаждения FeCl_2 либо осаждения и отделения FeSO_4 [321]. Авторами показано, что высаливание FeCl_2 из раствора в чистом виде невозможно, так как вместе с этой солью осаждается и FeSO_4 , в то время как кристаллизация сульфата железа может происходить без соосаждения FeCl_2 . Следовательно, реальный путь регенерации травильных растворов с низкой концентрацией HCl и высокой концентрацией H_2SO_4 — отделение чистого железного купороса с последующим использованием доукрепленного по H_2SO_4 раствора в процессе травления.

Применение электродиализа для регенерации отработанных солянокислых и серно-солянокислых железосодержащих травильных растворов описано в работах [323, 324]; приведена и принципиальная схема процесса [324]. Основным недостатком электродиализа является низкий выход по току, хотя при этом достигается высокая степень извлечения железа [323]. Для принятия окончательного решения о возможности использования электродиализа в процессах регенерации травильных растворов требуется испытание этих способов в полупромышленном или промышленном масштабе.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АБГАЗНОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Быстрое развитие производства хлорорганических соединений привело к увеличению объема потребления газообразного хлора. В настоящее время в мире около 70—80% производимого хлора потребляется промышленностью хлорорганического синтеза.

При хлорировании органических соединений степень использования хлора не превышает 50%, так как в соответствии с механизмом процесса хлорирования атом водорода замещается на один атом хлора, и в качестве побочного продукта реакции образуется газообразный HCl :



Кроме того, в производстве хлорорганических продуктов образуются различные жидкости и шламы, содержащие до 70%

соединений хлора [303]. Наиболее рациональным путем регенерации хлорсодержащих органических отходов является получение из них соляной кислоты. Известны следующие пути переработки этих отходов: использование газообразного HCl для оксихлорирования и гидрохлорирования; получение соляной кислоты; регенерация хлора путем электролиза растворов HCl ; регенерация хлора из HCl с применением неорганических окислителей и каталитическое окисление соляной кислоты кислородом воздуха.

Организация комбинированных производств (включающих процесс хлорирования с использованием хлора и процесс оксихлорирования, с утилизацией выделяющегося HCl) является идеальным решением проблемы использования отходящего HCl . Например, при хлорировании метана и его производных выделяющийся хлористый водород может быть использован для производства винилхлорида, который является основным сырьем для получения поливинилхлорида, а также для производства органических растворителей.

Однако несмотря на большой объем производства поливинилхлорида (мировое производство составляет ~ 8 млн. т/год) и органических растворителей оно не способно потребить весь выделяющийся газообразный и регенерируемый из различных отходов процессов хлорирования хлористый водород. Избыточное количество газообразного HCl может быть переработано в соляную кислоту с последующим получением Cl_2 путем ее окисления.

Получение абгазной соляной кислоты

Как было отмечено выше, в процессе хлорирования выделяется газообразный хлористый водород, который может быть превращен в соляную кислоту путем абсорбции его водой. Однако в большинстве случаев отходящий HCl содержит также Cl_2 , CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 и загрязнен органическими соединениями, поэтому перед абсорбцией водой требуется его предварительная очистка. В отсутствие очистки получаемая абгазная соляная кислота, включающая органические примеси, не используется, а нейтрализуется и сбрасывается либо в открытые водоемы, либо закачивается в поглощающие подземные горизонты.

В работах [325, 326] описаны методы очистки абгазного хлористого водорода, среди которых можно выделить адсорбционные, абсорбционные, термические и нейтрализационные методы. Выбор того или иного метода очистки зависит от характера примесей, содержащихся в отходящем HCl .

Адсорбционные методы очистки отходящего HCl основаны на поглощении органических примесей твердыми сорбентами — активированным углем, цеолитами, силикагелем, сульфатами металлов и др. Основным преимуществом этих методов является глубокая очистка хлористого водорода, что позволяет затем получать чистую абгазную соляную кислоту. Однако эти спосо-

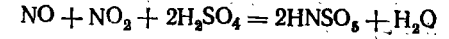
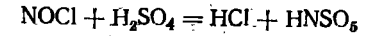
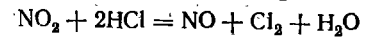
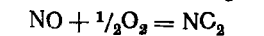
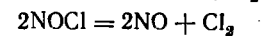
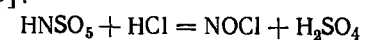
бы обладают существенным недостатком: при регенерации адсорбента снижается его адсорбционная емкость с увеличением числа циклов. Кроме того, возникают трудности улавливания адсорбированных примесей из инертного газа при регенерации адсорбента.

Наиболее распространенными в практике очистки HCl являются абсорбционные методы. Абсорбцию ведут водой или концентрированной соляной кислотой с последующей отгонкой хлористого водорода с помощью стриппинг-процесса либо органическими растворителями, которые селективно поглощают органические примеси: тетрахлорид углерода, гексахлорбутадиен, трихлорбензол, высококипящие парафиновые масла и др. К основным требованиям, предъявляемым к этим растворителям, относятся: высокая селективность по очищаемому компоненту, термостойкость, регенерируемость, индифферентность по отношению к HCl и т. д.

При абсорбции хлористого водорода водой или соляной кислотой возможны два режима — изотермический (с отводом тепла реакции) и адиабатический (без отвода тепла абсорбции). В изотермическом режиме можно получать кислоту более высокой концентрации из газов, содержащих примеси с низкими температурами кипения. Адиабатический режим основан на использовании тепла абсорбции для испарения воды и удаления легколетучих органических соединений. Таким образом, происходит и одновременная очистка соляной кислоты, концентрация которой обычно ниже, чем в случае изотермической абсорбции. Кроме того, адиабатический процесс не позволяет абсорбировать низкоконцентрированные (по HCl) газы.

Комбинированный способ абсорбции HCl дает возможность получать чистые и концентрированные растворы соляной кислоты. Например, путем адиабатической абсорбции HCl можно получить 30%-ную соляную кислоту, а затем донасытить ее в изотермических условиях газообразным HCl [325, 327]. Из концентрированных растворов соляной кислоты путем отгонки легко получить чистый 100%-ный HCl и соляную кислоту азеотропного состава (~20% HCl), которая возвращается на стадию абсорбции.

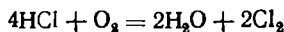
Из химических методов переработки газообразного HCl в Cl₂ минуя стадию получения соляной кислоты, заслуживает внимания метод Kel-Chlor фирмы Kellogg, который заключается в окислении хлористого водорода в газовой фазе нитрозилсерной кислотой [328]:



В другом процессе (Weldnow) для химического окисления HCl используют MnO_2 :



Каталитическое окисление смеси, состоящей из 40% HCl и 60% воздуха, кислородом воздуха ведут [328] при температуре 430 °C:



Катализатором служит смесь $FeCl_3$ и KCl в мольном соотношении 1 : 1. Степень окисления HCl составляет 60—70%.

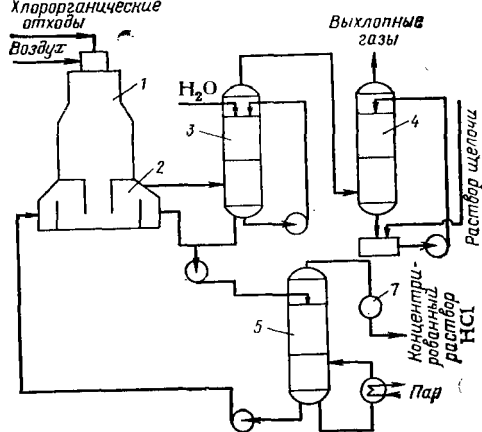
Фирма Hoëchst A. G. разработала процесс регенерации отходящего HCl, который смешивается с продуктами сжигания жидких хлорорганических отходов. Обжиговый газ охлаждают и обрабатывают 20—30%-ными растворами соляной кислоты. Охлажденная соляная кислота поступает в зону накопления, откуда она частично отводится в виде готового продукта, а частично направляется на охлаждение и абсорбцию газообразного HCl. Абсорбция HCl производится в два цикла: вначале 3—19%-ной соляной кислотой до содержания HCl в газе 0,1 об. %, а затем 0,5—2%-ной соляной кислотой. Необходимую концентрацию абсорбционных растворов поддерживают введением воды в зону накопления. Отходящие газы пропускают через железную и медную стружку, орошаемую водой, и далее промывают 1%-ным раствором NaOH. Остаточное содержание (HCl + Cl₂) в газе менее $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Абсорбцию разбавленных газовых потоков с целью извлечения HCl осуществляют в абсорберах пленочного типа, которые хорошо зарекомендовали себя в этих процессах. В работе [330] приведена технологическая схема переработки хлорорганических отходов путем сжигания их в потоке воздуха с последующей абсорбцией обжиговых газов ($\geq 3\%$ HCl) в двух пленочных абсорберах. При этом получают 27%-ную соляную кислоту, из которой отгоняют чистый концентрированный хлористый водород (75—80% HCl).

В тех случаях, когда требуется чистая соляная кислота, ее дополнительно очищают путем дистилляции. Например, согласно [331], соляную кислоту, загрязненную органическими соединениями, подвергают дистилляции в двух последовательно расположенных колоннах: первая колонна насадочного типа, снабженная встроенным подогревателем, вторая — тарельчатая колонна или башня с орошаемыми стенками. Процесс очистки ведут следующим образом: вначале загрязненная хлоруглеводородами соляная кислота поступает во вторую колонну, в верхнюю часть которой подают пар. Кубовый остаток второй колонны поступает в первую колонну, где он нагревается. Газообразный HCl и хлорорганические соединения направляются в верхнюю часть второй колонны, где они контактируют с сырой соляной кислотой и паром. Очищенную товарную соляную кисло-

Рис. VIII.2. Регенерация хлорорганических отходов с получением концентрированной соляной кислоты:

1 — печь сжигания отходов; 2 — экстрактор-концентратор погружного типа; 3 — абсорбер; 4 — скруббер; 5 — концентратор; 6 — теплообменник; 7 — конденсатор.



ту отводят из нижней части колонны.

Экономичный процесс регенерации HCl из хлорорганических отходов разработан С. Ezaki [332]. Он позволяет получать газообразный HCl

или соляную кислоту и обезвредить органические примеси. Схема этого процесса представлена на рис. VIII.2.

Хлорорганические отходы и воздух сжигают в печи 1; образующиеся обжиговые газы поступают в нижнюю часть аппарата 2 погружного типа, заполненного экстрагирующим раствором, и охлаждаются за счет тепла газов, экстрагирующий раствор испаряется и концентрация его возрастает. Охлажденный газ поступает в нижнюю часть абсорбера 3, где контактирует с водой, подаваемой в верхнюю часть абсорбера. Абсорбер может представлять собой колонну барботажного типа с перфорированными решетками или насадочного типа, заполненную кольцами Рашига или другой насадкой. В абсорбере образуется 16—18%-ная соляная кислота, которая частично направляется на рециркуляцию. Далее газ, содержащий в основном CO_2 , N_2 , водяной пар и остаточное количество HCl, поступает в скруббер 4, где происходит его окончательная очистка от HCl обработкой низкоконтцентрированным раствором щелочи. Полностью очищенный и обесцвеченный газ выбрасывают в атмосферу.

Для увеличения концентрации соляной кислоты выше содержания ее в азеотропной смеси раствор HCl из аппарата 2 и абсорбера 3 поступает в концентратор 5. Здесь происходит выделение газообразной смеси HCl и H_2O , которая конденсируется в конденсаторе 7. Кубовый остаток частично подают в аппарат 2, а частично подогревают в теплообменнике 6 и вновь направляют в концентратор 5. Необходимое для испарения HCl и H_2O тепло подводится с подогретым раствором. Таким образом, представленная схема позволяет перерабатывать различные хлорсодержащие органические растворы.

Подобная технология используется также фирмой Carbon Products Division of Union Carbide Corp. [303]. Органические хлорсодержащие отходы сжигают вместе с природным газом при температуре 1650°C . Далее обжиговый газ охлаждают 27%-ной HCl в закалочной колонне до $150\text{—}370^\circ\text{C}$. Выделяю-

щиеся пары HCl и H_2O поглощаются в абсорбере с падающей пленкой. Газ последовательно проходит еще два абсорбера и скруббер для промывки раствором NaOH . Газообразный HCl получают из 27%-ной соляной кислоты в отпарной колонне. Концентрация получаемого HCl 39 об. %; остаточное содержание HCl в выхлопных газах составляет $3 \cdot 10^{-4}\%$. С внедрением в промышленность аппаратов из монолитного графита возможности и производительность установок по регенерации хлорорганических растворов возросли.

Во всех известных процессах регенерации хлорорганических отходов и газообразного HCl в качестве конечного продукта получают либо концентрированный газообразный HCl , либо 18—27%-ные растворы соляной кислоты.

Применение абгазной соляной кислоты

Абгазная соляная кислота, получаемая из отходящих газов хлорорганических производств, может полностью заменить синтетическую соляную кислоту во многих областях ее применения; например, в электролизе соляной кислоты с получением газообразного Cl_2 ; для синтеза хлорорганических продуктов из растворов электрохимическим методом; для частичной замены серной кислоты соляной в производстве суперфосфата и при обработке руд; для травления металлов.

Одним из рациональных путей переработки абгазной HCl является окисление ее до Cl_2 путем электролиза [333, 334]. Исследован процесс получения Cl_2 из разбавленных растворов абгазной соляной кислоты [333]. Изучена зависимость выхода товарного хлора от концентрации кислоты (5—15%), температуры (25, 50, 75 °C), плотности тока (1—4 кА/м²), материала электрода и т. д. Выход Cl_2 при использовании графитовых анодов и плотности тока 2—4 кА/м² составлял 93—97%, а с использованием титановых анодов — 95—99%. Удельный расход электроэнергии равен 10650—19370 и 9670—17690 кВт·с/кг Cl_2 , расход графитовых анодов 49 г/кг Cl_2 . При увеличении концентрации соляной кислоты до 18—22% HCl удельный расход электроэнергии уменьшается. Однако для электролитической переработки абгазной соляной кислоты необходимы ее чистые растворы.

Этого недостатка лишены способы электрохимического получения хлорзамещенных алканов и спиртов с использованием абгазной соляной кислоты [335, 336]. Основное преимущество процесса — возможность использования загрязненной соляной кислоты, т. е. без очистки ее путем отпарки (стриппинга). Кроме того, процесс электролитического получения хлорорганических продуктов можно проводить в бездиафрагменных электролизерах с графитовыми электродами при 40—70 °C. Концентрированная абгазная соляная кислота используется для получения дихлорэтана и дихлорпропана; а разбавленная кислота

(~10% HCl) — для получения хлорзамещенных спиртов (этиленхлоргидрина, пропиленхлоргидрина, дихлоргидрина глицерина). Выход конечного продукта достигает 90%, хотя выход хлоралканов по току невелик. Авторы [335] предлагают следующую последовательность комплексного использования абгазной соляной кислоты: 1-я стадия — производство дихлорэтана с использованием 27%-ной соляной кислоты; 2-я стадия — получение пропиленхлоргидрина и дихлоргидрина глицерина с использованием обедненной после первой стадии 10—12%-ной HCl и 3-я стадия — донасыщение 4—6%-ной соляной кислоты газообразным HCl.

Соляная кислота применяется также для разложения фосфатов в производстве фосфорных удобрений. При этом ее используют либо отдельно [337, 338], либо она частично замещает серную или фосфорную кислоту в производстве двойного суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты [326, 339].

Выявлены [337] оптимальные условия процесса многостадийного противоточного выщелачивания фосфоритной мелочи разбавленной соляной кислотой: первоначальная концентрация кислоты — 7% HCl, соотношение т:ж=1:3, температура процесса 40°C, $\tau=60$ мин. Регенерацию соляной кислоты ведут с помощью серной кислоты, причем найдено, что существует оптимальный расход H_2SO_4 , при котором достигается максимальная степень извлечения P_2O_5 в раствор. Оптимальное количество серной кислоты для регенерации HCl составляет 95—98% от стехиометрии. Конечный раствор, полученный в процессе многоступенчатого выщелачивания фосфоритной мелочи, содержит 40—45% P_2O_5 и используется в производстве концентрированных фосфорных удобрений.

Применение соляной кислоты для разложения египетской фосфатной руды с получением фосфорной кислоты показало, что при концентрации HCl, равной 7 моль/л и 5%-ном ее избытке в течение 30 мин и температуре 25°C происходит почти полное разложение руды [338]. Оптимальный размер частиц составлял менее 1 мм, что достаточно для хорошего контакта кислоты с рудой.

В работе [339] приведены номограммы для определения соотношения сырья и исходных реагентов в производстве двойного суперфосфата с частичной заменой фосфорной кислоты на азотную или соляную. Получены уравнения, которые можно использовать для расчета расходных коэффициентов исходных реагентов, и на основании этих уравнений составлены номограммы, которые можно применять в производстве.

Соляную кислоту успешно применяют для обработки различных шламов и руд с низким содержанием полезных компонентов. Так, авторы [340] исследовали процесс разложения марганцевых шламов Никопольского марганцевого бассейна. Практически 100%-ное извлечение марганца достигается при следующих условиях: тонина помола шлама — 1—1,4 мм, интенсив-

ность перемешивания — 100—150 об/мин, температура процесса — 95—100°C, концентрация кислоты — 15—17%, соотношение т : ж = 1 : 2,75 — 1 : 3,25, продолжительность обработки 55—60 мин. При оптимизации процесса получено уравнение регрессии, тождественно описывающее процесс.

МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Отработанные травильные растворы, а также газообразные и жидкие потоки процессов получения абгазной соляной кислоты представляют собой высокоагрессивные среды. Следовательно, для успешной эксплуатации установок для их регенерации и использования необходимо применение коррозионно-стойких материалов и композиций. Нелегированная сталь может быть использована в интервале температур 107—579°C для газообразных потоков HCl [302]; при низких температурах стальная аппаратура (сборники, насосы и т. д.) должна быть футерована кислотоупорным кирпичом по гуммировке. Наиболее распространенными материалами для футеровки являются кислотоупорные камни, керамика, эмаль, графит, кварц и т. д., а также винипласт, нейлон, эпоксидные смолы и др. [325]. Поливинилхлорид и фарфор используются для изготовления насосов и фильтров [302, 325]. Углеродистые материалы могут успешно применяться для изготовления абсорберов. В особо агрессивных средах устойчивым материалом для отдельных деталей и узлов является фторопласт.

* —————

Таким образом, в металлургической промышленности наблюдается тенденция замены серной кислоты соляной в процессах травления, что позволяет увеличить скорость травления и уменьшить потери металла. В связи с этим приобретают актуальность процессы регенерации отработанных травильных растворов, содержащих соляную кислоту и хлорид железа.

Среди разработанных в настоящее время процессов регенерации отходящих солянокислых растворов (нейтрализационных, термических, экстракционных и электрохимических) практическое применение нашли термические методы с использованием печей распылительного типа или с кипящим слоем, состоящим из инертного материала или гранулированного Fe_2O_3 .

Термические методы регенерации отработанных солянокислых растворов позволяют рециркулировать соляную кислоту в процессе травления — регенерации и получать оксиды железа, используемые либо в металлургии, либо в качестве пигментов.

Утилизация отходящего HCl, получаемого в процессах органического синтеза, наиболее рациональна для окислительного хлорирования или гидрохлорирования органических соединений.

Избыточное количество газообразного HCl может быть пере-

ботанно в абгазную соляную кислоту. В настоящее время в мире более 90% производимой соляной кислоты получают из отходящего HCl.

В зависимости от квалификации соляной абгазной кислоты она используется для электрохимического получения газообразного Cl₂, хлоралканов, а также в производстве суперфосфата, для разложения различных шламов и обработки руд, в процессах травления металлов.

Разработка и внедрение процессов регенерации солянокислых отработанных растворов позволяют внести значительный вклад в решение проблемы охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Захаров А., Каминская Р.* — В кн. Вопросы малоотходных и безотходных технологий. М., Изд-во СЭВ, 1979, т. I, 190 с.; т. II, 212 с.; т. III, 394 с.
2. *Proceedings of the 2nd International Congress of the International Solid Wastes and Public Cleaning Association (ISWA). Solid Waste Management, Padova, Italy, July, 1976.* 920 p.
3. *Sinn H.* — *Chem. Ind.*, 1977, v. 29, № 10, S. 674—683.
4. *Keune H. M.* The «Waste Exchange», v. 1, p. 56, paper presented at the ECE/UN seminar on the Chemical industry and the environment. CHEM./SEM.I/R.52, Warsaw, Poland, 3—8 December 1973. 7 p.
5. *Цыганков А. П., Балацкий О. Ф., Сенин В. И.* Технический прогресс — химия — окружающая среда. М., Химия, 1979, с. 33—34.
6. *Гуревич Д. А.* Переработка отходов в промышленности полуфабрикатов и красителей. М., Химия, 1980, с. 21—23.
7. *Sittig M.* *Environmental Sources and Emission Handbook.* Park Ridge, New Jersey, London, Noyes Data Corp., 1975. 522 p.
8. В кн.: Проблемы загрязнения воздуха промышленностью неорганической химии. Труды семинара ЕЭК ООН. Женева, ноябрь, 1976 г., с. 16—17.
9. *Annual review of the chemical industry 1980*, United Nations, New York, 1982. 201 p.
10. *Biological Conservation*, 1979, v. 15, № 3, p. 184.
11. *Orel A. E., Seinfeld J. H.* — *Env. Sci., and Techn.*, 1977, v. 11, № 10, p. 1002.
12. *Env. Sci. and Techn.*, 1979, v. 13, № 7, p. 769.
13. *Env. Sci. and Techn.*, 1979, v. 13, № 7, p. 786—787.
14. Стратегия и политика в области уменьшения загрязнения воздуха соединениями серы. Материалы временного исполнительного органа по Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния Европейской экономической комиссии ООН, *Env./IEB/R.2*, 1.9.1980, Женева, 14 с.
15. *Env. Sci., and Techn.*, 1978, v. 12, № 9, p. 1017—1021.
16. Краткий доклад о первом этапе ЕМЕП. Материалы рабочей группы по проблемам загрязнения воздуха Европейской экономической комиссии ООН, *Env./WP.I/GE.I/R.II*, 7.10.1980, Женева, 15 с.
17. *Шарипов Л. П.* Охрана окружающей среды (справочник). Л., Судостроение, 1978, 557 с.
18. Сборник нормативных актов по охране природы/Под ред. Блинова В. М., Юридическая литература, 1978. 562 с.
19. *Каверин А. М.* Правовая охрана вод от загрязнения. М., Юридическая литература, 1977. 103 с.
20. *Environmental Impact Assessment: Procedure and Institutional Questions*, note by the secretariat. Presented at the seminar on Environmental impact assessment of the United Nations Economic Commission for Europe. *Env./SEM.10/R.I*, Villach (Austria), 24—29 September 1979. 34 p.

21. Израэль Ю. А., Ровинский Ф. Я., Филиппова Л. М. Методология и программа комплексного мониторинга состояния загрязнения окружающей природной среды. Доклад на семинаре ЕЭК ООН, Виллы (Австрия), сентябрь 1979, с. 20.
22. *Cleaning our environment, a chemical perspective*, Washington, Amer. Chem. Soc., 1978, p. 153.
23. *Proceedings of a seminar on Air pollution problems of the inorganic chemical industry of the United Nations Economic Commission for Europe*, CHEM./SEM.5/3, Env./SEM.7/3, 1—6 November 1976, Geneva, p. 15—26.
24. Дунаевский Л. В. Принципы комплексного обоснования стандартов чистоты физической среды. Управление природной средой, социально-экономические и естественнонаучные аспекты. М., Наука, 1979, с. 85—125.
25. Израэль Ю. А., Филиппова Л. Т. — В кн.: Труды 1-го советско-английского симпозиума. Л., Гидрометеозидат, 1977, с. 39.
26. Торочешников Н. С., Родионов А. И., Кельцев Н. В., Клушин В. Н. Техника защиты окружающей среды. М., Химия, 1981. 367 с.
27. Лукин В. Д., Курочкина М. И. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. М. — Л., Химия. 1980. 232 с.
28. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. М. — Л., Химия, 1977. 464 с.
29. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М., Металлургия, 1980. 195 с.
30. Мантелл Ч. Твердые отходы. Возникновение, сбор, обработка и удаление/Пер. с англ., М., Стройиздат, 1979. 518 с.
31. Очистка и рекуперация промышленных выбросов/Под общ. ред. Максимова В. Ф. и Вольфа И. В. М., Лесная промышленность, 1981, 640 с.
32. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М., Химия, 1979, 340 с.
33. Powers Ph. W. *How to Dispose of Toxic Substances and Industrial Wastes*. Park-Ridge, New Jersey, London, NDC, 1976. 497 p.
34. Weitzel H. *Documentation*. 4 Eur. Abwasser- und Abfall Symp. EAS, Munchen, 1978, S. 417—431.
35. Mullen H., Ruggiano L., Taub S. I. — *Pollut. Eng.*, 1978, v. 10, № 5, p. 71—74.
36. *Chem. and Eng. News*, 1978, v. 56, № 35, p. 25.
37. *Toxic and hazardous Waste disposal*, ANN ARBOR MICH, 1979, v. 11, p. 59, 246.
38. Заявка 54—143772, 1979 г. (Япония).
39. Заявка 54—67573, 1979 (Япония).
40. Заявка 54—37070, 1979 г. (Япония).
41. Clifford M. J. — *Inform. Circ. Div. Geol. Surv. State Ohio*, 1975, N43.
42. Carter L. — *Chem. and Ind.*, 1976, № 19, p. 825—829.
43. Fabian H. W. — *Umwelt*, 1978, № 3, p. 153, 155, 157—158.
44. Байковский В. В. — В кн.: Труды Горьковского сельскохозяйственного ин-та, вып. 106, 1977, с. 116—119.
45. Bailie R. C., Doner D. M. — *ATChE Symp. Ser.*, 1977, v. 73, № 162, p. 102—119.
46. *Environ. Sci. and Technol.*, 1977, v. 11, № 3, p. 236—237.
47. Eisenburger J. P. — *Chem. Ing.-Techn.*, 1976, v. 48, № 10, S. 883.
48. *Public Works*, 1976, v. 107, № 2, p. 71—75.
49. Conway R. A., Ross R. D. *Handbook of industrial waste disposal*. New York, London, Van Nostrand Reinhold Company, 1980, p. 268.
50. Ганз С. Н., Алешкевич С. А., Беликова Л. Д. — В кн.: Вопросы химии и хим. технол. Республ. межведомственный научно-технический сб., вып. 48. Харьков, Виша школа, 1977, с. 51—54.
51. Lanouette K. H., Paulson E. G. — *Pollution Engineering*, 1976, v. 8, № 10, p. 55—57.
52. Sachran A. A., George L. C. — *Resour. Recovery and Conservation*, 1976, v. 2, № 1, p. 57—65.
53. Заявка 53—81477, 1978 г. (Япония).

54. Пат. 13725266, 1973 г. (США).
55. *Tabakin R. B., Trattner R., Cheremisnoff P. N.* — Water and Sewage Works, 1978, v. 125, № 7, p. 74—77.
56. *Ono Takenosuke, Ono Manabu* — Water Purif. and Liquid Wastes Treat., 1976, v. 17, № 7, 609—614.
57. *Sittig M.* Pollutant Removal Handb. Park-Ridge, London, 1973. 623 p.
58. Пат. 51—23275, 1976 г. (Япония).
59. *Иванникова Р. И. и др.* Водоснабжение и санитарная техника. 1980, № 4, с. 12—14.
60. *Formanek V.* — Trib. CEVEDEAU, 1976, v. 29, № 389, p. 146—159.
61. *Marks R. H., Thurston R. J.* — Environ. Pollut. Manag., 1977, v. 7, № 4, p. 94—95.
62. Пат. 3975269, 1976 г. (США).
63. Заявка 2271180, 1975 г. (Франция).
64. Пат. 51—23109, 1976 г. (Япония).
65. Пат. 51—11429, 1976 г. (Япония).
66. Пат. 3947327, 1976 г. (США).
67. Заявка 52—30288, 1977 г. (Япония).
68. Пат. 611255, 1979 г. (Швейцария).
69. Пат. 3762989, 1973 г. (США).
70. Пат. 979818, 1975 г. (Канада).
71. Processing, 1978, v. 24, № 12, p. 10.
72. Заявка 53—131272, 1978 г. (Япония).
73. *Ляшенко С. Д., Степанов А. С.* — Промышленная и санитарная очистка газов. М., Изд-е ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1979, № 5, с. 9.
74. *Hedden K., Huber B. R., Staub-Reinhalt. Luft.*, 1976, v. 36, № 7, p. 313—318.
75. *Michelsen D. L., Kutat H. L., Pace J. E., Naworski J. S.* — AIChE Symp. Ser., 1975, v. 71, № 152, p. 177.
76. Пат. 1430621, 1976 г. (Великобритания).
77. Пат. 3984314, 1976 г. (США).
78. Effluent and Water Treat. J., 1979, v. 19, № 9, p. 483, 485.
79. Заявка 53—31572, 1978 г. (Япония).
80. Заявка 54—14396, 1979 г. (Япония).
81. *Лебедев К. Б., Старшикова Н. В.* — Цвет. мет., 1977, № 4, с. 32—34.
82. *Budzik P. T.* — Chem. Can., 1977, v. 29, № 3, p. 24—27.
83. Пат. 3920419, 1975 г. (США).
84. *Malle K.—G.* — Korrespond. Abwasser, 1980, Bd. 27, № 8, S. 511—512, 515—518.
85. Заявка 2340910, 1977 г. (Франция).
86. Chem. Progress, 1978, v. 41, № 5, p. 74.
87. Пат. 3758405, 1973 г. (США).
88. *Gutting W.* Taschenb. Abwasserlehandl. metallverarb. Ind. Bd. 2. Munchen — Wien, 1977, S. 127—136.
89. *Robinson D. L.* — Petrol Int., 1979, v. 26, № 2, p. 323—335.
90. Пат. 3795609, 1974 г. (США).
91. *Kepiński J.* Desalination and utilization of saline mine waters in Poland. Water Life Proc. Int. Congr. Desalin. and Water Reuse K. C. Chan. nassarra Met. Nice, 1979, V. 3, Teaneck, N. Y., 1980, p. 399—408.
92. Заявка 54—85229, 1979 г. (Япония).
93. *Appleyard C. J., Mattock G.* Water reuse and recycle. Water 76, Congr. Stoneleigh, May, 1976, London, S. A., p. 1—16.
94. *Ogasawara H., Kunisada Y., Kaneda H., Hirai N.* — Dissolination, v. 23, № 1—3, p. 113—122, 1977.
95. *Кульский Л. А., Князькова Т. В., Рахманов М.* — В кн.: Химическая технология научно-производственный сборник, Киев, 1978, Наукова думка, № 6, с. 58—61.
96. Пат. 66777, 1978 г. (СРР).
97. Заявка 2638428, 1978 г. (ФРГ).
98. *Страшко Б. К. и др.* Технология производства фосфорсодержащих продуктов и охрана окружающей среды. Л., Изд-е ЛЕННИИГИПРОХИМ, 1980, с. 102—106.

99. *Парашкина В. А., Сидлецкая З. Д.* — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. реф. сб. М., 1978, № 10, с. 51—53.
100. *Санников А. К. и др.* — В кн.: Сб. научн. трудов Челябинского политехнического ин-та, Челябинск, 1975, № 171, с. 60—74.
101. Пат. 48—13573, 1977 г. (Япония).
102. *Bauer H.* Anwendung von Oron zur Behandlung einiger industrieller Abwasser. Munch. Beitr. Abwass.-Fisch- und Flussbiol., 1977, Bd. 28, S. 181—192.
103. *Gupta K. B., Sutton S. H.* — Water and Wastes Eng., 1976, v. 13, № 5, p. 52—54, 56.
104. Пат. 120186, 1976 г. (ГДР).
105. Пат. 54—5228, 1976 г. (Япония).
106. Заявка 53—28563, 1978 г. (Япония).
107. Пат. 1935273, 1976 г. (ФРГ).
108. Text-Prax. int., 1976, Bd. 31, № 10, S. 1160—1161.
109. Заявка 53—28072, 1978 г. (Япония).
110. *Мазурина В. И., Генкин В. Е.* — В кн.: Труды ВНИИ водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии. М., 1976, вып. 59, с. 56—57.
111. Заявка 52—125500, 1977 г. (Япония).
112. *Маэда Мицуо* — Inst. Elec. Eng. Jap., 1977, v. 97, № 10, p. 859—862.
113. *Аланова Т. Г. и др.* — В кн.: Труды Горьковского сельскохозяйственного ин-та, 1977, т. 106, с. 119—122.
114. Заявка 52—145369, 1977 г. (Япония).
115. *Hattori H., Kawai M., Todo N., etc.* — Pollut. Contr., 1977, v. 12, № 1, p. 1—14.
116. *Vacker D.* — AIChE Symp. Ser., 1977, v. 73, № 167, p. 185—188.
117. *Bauer A., Leistner G.* — Chem. — Techn. (BRD); 1978, Bd. 7, № 2, S. 51—65.
118. *Dykstra F.* — Documentation. 4 Eur. Abwasser — und Abfall Symp. EAS, Munchen, 1978, S. 141—163.
119. Заявка 2757860, 1972 г. (ФРГ).
120. *Réczey G., Olah J.* — Magy. kém. lapja, 1979, v. 34, № 9, p. 494—504.
121. *Frostell B.* — Water and Wastes Eng., 1979, v. 16, № 6, p. 39—40, p. 42, p. 45.
122. *Vente P. F.* — Energy Technol., Washington, D. C., 1978, v. 5, p. 796—803.
123. *Weyrauch W., Suwarnarat K.* — Wasser, Luft und Bert., 1978, Bd. 22, № 1—2, S. 18—19.
124. *Donnelly T.* — Process Biochem., 1978, v. 13, № 6, p. 14—16.
125. Использование отходов в химической промышленности. Материалы комитета по химической промышленности Европейской экономической комиссии ООН, ЕСЕ/СНЕМ/30, 1980. Женева, с. 15.
126. *Васильев Б. Т. и др.* — В кн.: Исследования в области производства минеральных удобрений и серной кислоты. Труды НИУИФ. М., вып. 235, 1979, с. 56.
127. *Амелин А. Г.* Технология серной кислоты. М., Химия, 1983. 360 с.
128. *Береговский В. И. и др.* Комплексное использование пиритных огарков. М., Metallургиздат, 1963. 72 с.
129. Переработка пиритных огарков. М., Из-во Центр ин-т информ. цветн. металл., 1960. 31 с.
130. *Nogueira E. D., Regite J. M., Blythe P. M.* — Chem. and Ind., 1980, № 2, p. 63—67.
131. *Саварин Е. А. и др.* — В кн.: Труды центрального научно-исследовательского геологического ин-та цветных и благородных металлов, вып. 121, 1975, с. 48—52.
132. А. с. 480438 (СССР).
133. А. с. 622760 (СССР).
134. А. с. 775051 (СССР).
135. *Смола В. И., Кельцев Н. В.* Защита атмосферы от диоксида серы. М., Metallургия, 1976. 254 с.

136. *Никучин Ф. Е.* Утилизация и очистка промышленных отходов. Л., Судостроение, 1980. 231 с.
137. Пат. 3259459, 1966 г. (США).
138. Proceedings of the Environmental Symposium, Fertilizer Institute, New-Orleans, USA, January 13—16, 1976, p. 498.
139. Chem. Process, 1979, v. 42, № 9, p. 196.
140. Sap. Pulp and Pap. Ind., 1977, № 1, p. 13.
141. *Popovici N., Stanciu D., Ciobanu T.* — Rev. chim. (RSR), 1977, v. 28, № 3, p. 263—267.
142. *Weiss L. H.* — Power, 1976, v. 120, № 12, p. 39—41.
143. Пат. 52—30480, 1977 г. (Япония).
144. Пат. 330208, 1976 г. (Австрия).
145. *Sonnor J. M.* — Sulphur, 1975, № 119, p. 39.
146. *Васильев Б. Т., Добросельская Н. П.* — Химическая промышленность за рубежом. Изд-е НИИТЭХИМ, 1980, № 10, с. 35—46.
147. Fertilizer Manual, United Nations, New York, 1976, p. 120, 123.
148. *Полонский Е. С. и др.* — В кн.: Труды НИИ по удобрениям и инсекто-фунгицидам, вып. 234, М., Изд-во НИУИФ 1979. 157 с.
149. *Позин М. Е.* Технология минеральных удобрений. Л., Химия, 1974. т. II, с. 881—924, 1095—1170.
150. *Кармышов В. Ф.* Химическая переработка фосфоритов. М., Химия, 1983. 304 с.
151. *Зайцев В. А. и др.* — В кн.: Вопросы малоотходных и безотходных технологий. Сб. докладов Международного симпозиума стран — членов СЭВ по теоретическим и технико-экономическим вопросам малоотходных и безотходных технологий. М., Изд-во СЭВ, 1979, т. II, с. 19—33.
152. *Копылов В. А. и др.* — В кн.: Труды НИУИФ, вып. 228, М., Изд-во НИУИФ, 1976, с. 22—24.
153. *Moldovan I., Popovici N., Chivu G.* The Technology of Mineral Fertilizers. London, The British Sulphur Corporation, Limited, 1969, p. 78—119, 141.
154. *Балабеков О. С.* — В кн.: Проблемы охраны природы в производстве фосфора и удобрений. Л., Изд-во ЛенНИИГИПРОХИМа, 1978, с. 87—95.
155. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений/Под ред. Тарата Э. Я. Л., Химия, 1979, с. 126—127.
156. *Grant H. O.* — Chem. Eng. Progr., 1964, v. 60, № 1, p. 53—54.
157. *Teller A. J.* Scrubbers in the fertilizer industry, their success, near future and eventual replacement; presented at the fertilizer industry round table, November 8, 1973. 16 p.
158. *Bidder J., Hallsworth J. A.* — Phosphorus and Potassium, 1974, № 73, p. 35—39.
159. Пат. 3966877, 1976 г. (США).
160. А. с. 551040 (СССР).
161. Заявка 2612745, 1976 г. (ФРГ).
162. Пат. 47—128167, 1976 г. (Япония)
163. Пат. 2534616, 1977 г. (ФРГ).
164. *Юсупов В. Б. и др.* — В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 93, М., 1977, с. 146—147.
165. *Крайнев Н. И., Парфенов Е. П., Шрабман Б. И.* — Промышленная и санитарная очистка газов, 1976, № 6, с. 14—15.
166. Пат. 1453830, 1976 г. (Великобритания).
167. *Введенская Н. А., Виллионская А. М., Бураковский Л. И.* — Промышленная и санитарная очистка газов, 1977, № 4, с. 14.
168. Пат. 3859423, 1975 г. (США).
169. *Сенин В. Н. и др.* — Хим. пром. 1976, № 10, с. 755—756.
170. *Гурова Н. М., Рамм В. М., Боярчук П. Г.* — Хим. пром., 1976, № 5, с. 366.
171. А. с. 546365 (СССР).
172. *Бантов Д. В. и др.* Проблемы химии и химической технологии. М., Наука, 1977, с. 238—245.
173. *Krishnan R., Mahalingam M. S.* — Fertilizer news, 1973, № 18(9), p. 31—36.

174. Fluorspar trends; E/MJ, 1972, № 12, p. 73—75.
175. Richter R., Feischl O. Problems of waste gas from the phosphate and pulp industry, paper presented at the ECE seminar on the chemical industry and the environment. Warsaw (Poland), 3—8 December 1973, CHEM/SEM.I/R.38. 13 p.
176. Steininger E., Kowatsch D., Utilization of by-products from the wet phosphoric acid process. Presented at the 164th American Chemical Society (ACS) National Meeting, New York City, August, 1972, 15 p.
177. Заявка 2307925, 1973 г. (ФРГ).
178. Grobelny M., Rozyczka D., Chmiel J. — Phosphorus and Potassium, 1979, № 100, p. 21—24.
179. Phosphorus and Potassium, 1972, № 60, p. 25, 28—29.
180. Denzinger H. F. J., Konig H. J., Kruger J. E. — Phosphorus and Potassium, 1979, № 103, p. 33—39.
181. Phosphorus and Potassium, 1974, № 70, p. 45.
182. Phosphorus and Potassium, 1971, № 54, p. 21—24.
183. Hellberg K.-H., Schneider S., Wolstein F. — Phosphorus and Potassium, 1976, № 85, p. 38—42.
184. Ammartino N. R. — Chem. Eng., 1971, № 4, p. 32—33.
185. Blake H. E. and oth. Utilization of waste fluosilicic acid. Report of investigation 7502, Bureau of mines, 1972. 60 p.
186. Хуто Я. Проблемы отходящих газов в промышленности фосфорных удобрений. Доклад, представленный на семинар Европейской Экономической Комиссии ООН. Химическая промышленность и окружающая среда. Варшава, 1973, ENV./SEM.7/PM/2, CHEM/SEM.5/AC.2.10p.
187. Пат. 3455650, 1970 г. (США).
188. Parish W. R., Stevenson G. L. The Wellman Power gas process for HF from H_2SiF_6 , presented at 164th National meeting of the American Chemical Society, 1972. 12 p.
189. Phosphorus and Potassium, 1978, № 94, p. 24—39.
190. Ахмедов М. А., Атакузиев Т. А. Фосфогипс, Ташкент, ФАН, 1980. 156 с.
191. Меренкова Т. М., Тихонова Р. А. — Химическая промышленность за рубежом, Изд-е НИИТЭХИМ, 1980, № 3, с. 14—31.
192. Стрижевский И. И. — Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 24, № 4, с. 92.
193. Proceedings of the Environmental Symposium, New-Orleans, 13—16 January, 1976, p. 309—327.
194. Phosphorus and Potassium, 1980, № 105, p. 30—31.
195. Gorecki H., etc. Pr. nauk. AE Wroclawiu, 1980, № 159, S. 277—287.
196. Караханян С. С. и др. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 10, с. 937—941.
197. Chem.-Ing.-Techn., 1972, v. 44, № 16, p. 969—972.
198. Tabikh A. A., Miller F. M. — Sem. and Coner Res., 1971, v. 1, № 6, p. 663—678.
199. Пат. 48—6719, 1973 г. (Япония).
200. Пат. 3928053, 1975 г. (США).
201. Пат. 273042, 1969 г. (Австрия).
202. Мамразамова М. Ю., Мирходжаев М. М., Якубов Р. Я. Фосфорная промышленность. Научно-техн. реф. сб. М., Изд-е НИИТЭХИМ, 1979, вып. 6, с. 44—46.
203. Пат. 2201682, 1974 г. (Франция).
204. Цыганков А. П., Драчев Б. В., Кержанов В. И., Сылченко С. Н. — Хим. пром., 1981, № 3, с. 158—159.
205. Phosphorus and Potassium, 1978, № 96, p. 30—39.
206. Phosphorus and Potassium, 1976, № 85, p. 44—48.
207. Phosphorus and Potassium, 1977, № 89, p. 36—44.
208. Андрианов А. М. и др. ЖПХ, 1978, т. 51, № 77, с. 1441—1444.
209. Пат. 3976467, 1977 г. (США).
210. Phosphorus and Potassium, 1980, № 106, p. 36—43.
211. Скрылев Л. Д. — ЖПХ, 1968, т. 41, № 1, с. 1—8.
212. Бердышева Н. А., Тюрин Ю. Н., Агеева М. А. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 2, с. 429—431.

213. Прейскурант № 52—03—45. Оптовые цены на промышленные отходы предприятий. Изд-во Мин. хим. пром., М., 1980, с. 11.
214. *Худолей И. П.* Использование отходов суперфосфатного производства. Киев, Изд-е Минхимпром. Укр. ССР, 1968. 38 с.
215. *Мурашкевич А. Н.* Канд. дисс., Минск, Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, 1978 г. 206 с.
216. *Грачева Т. А., Денисова М. И., Ниязбекова Б. С.* — В кн.: Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. М., Изд-е НИИТЭХИМ, 1980, с. 11—12.
217. *Yoshihiko E., Tadashi T.* — J. Water and Waste, 1978, v. 20, № 6, p. 667—674.
218. Пат. 50—95688, 1978 г. (Япония).
219. *Masaki M. and oth.* — Gyps. and Lime, 1977, № 146, p. 9—14.
220. Пат. 54—7382, 1979 г. (Япония).
221. А. с. 617381 (СССР).
222. *Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Пурич А. Н.* Тезисы докладов 5-го Всес. симпоз. по химии неорг. фторидов, Днепропетровск, 1978, М., 1978, с. 260.
223. *Аширов А., Штеле Л. М., Васильева Н. В.* Технол. пр-ва фосфорсодерж. продуктов и охрана окруж. среды. Л., 1980, с. 93—102.
224. Пат. 3580842, 1971 г. (США).
225. Пат. 53—21381, 1978 г. (Япония).
226. Заявка 2854433, 1978 г. (ФРГ).
227. *Манчук Н. М., Гладушко В. И., Пирог В. Н.* — Вестник Киевского политехнического института, вып. 17, 1980, с. 80—82.
228. А. с. 611882 (СССР).
229. Farm Chemicals, 1975, v. 138, № 8, p. 7.
230. А. с. 639843 (СССР).
231. *Edmiston D. C.* Mining Congr., J., 1976, v. 62, № 11, p. 25—29.
232. Технология калийных удобрений/Под ред. В. В. Печковского, Минск, Высшая школа, 1978 г. 301 с.
233. *Ермоленко В. А., Клементьев В. П.* Эффективность народнохозяйственно-го использования вторичных материальных ресурсов калийной промышленности Белоруссии. Минск, 1978. БелНИИТИ, 43 с.
234. *Schroth H. E.* — Phosphorus and Potassium, 1973, № 67, p. 38—43.
235. Охрана окружающей среды калийных производств. Минск, Наука и техника, 1979. 143 с.
236. *Можейко Ф. Ф., Александрович Х. М., Домовская Т. Г.* Использование побочных продуктов и отходов химической промышленности. Минск, Полымя, 1974, с. 86—91.
237. *Schroth H. E.* — Kali und Steinsalz, 1973, № 6, S. 5.
238. *Якименко Л. М.* Получение водорода, кислорода, хлора и щелочей. М., Химия, 1981. 278 с.
239. *Кулясова А. С., Лабаян Л. А., Карешинникова А. А.* Химическая промышленность за рубежом. М., Изд-е НИИТЭХИМ, № 12, 1981, с. 40—51.
240. *Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А.* Технология электрохимических производств. М., Высшая школа, 1970. 423 с.
241. *Круглый С. М.* Производство хлора, каустической соды и водорода. М., Высшая школа, 1967. 267 с.
242. *Buffa L.* Proceedings of the Economic Commission for Europe Seminar on the Chemical Industry and the Environment. Warsaw, 1973, CHEM./SEM.I/R. 15 p.
243. *Roy Jr. S. L.* Proceedings of the Economic Commission for Europe Seminar on the Air Pollution Problems of the Inorganic Chemical Industry. Geneva, 1976, p. 192—200.
244. Lancet, 1977, № 8007, p. 344.
245. Chem. and Eng. News, 1972, p. 14—15.
246. Пат. 49—35504, 1974 г. (Япония).
247. *Степанов А. С., Фадеев А. И., Львов Г. М.* — Промышленная и санитарная очистка газов. М., 1979, № 5, с. 10.

248. *Anastas M. Y. Molecular Sieve Mercury Control Process in Chlor-Alkali Plants.* EPA/600/2—76/014, 1976. 74 p.
249. Пат. 3790370, 1974 г. (США).
250. *Chia C. J. Mercury Removal from Chloralkali Plant Effluents.* Presented at the Canadian Chemical Engineering Conference, Montreal, Quebec, 1971, 20 p.
251. Пат. 53—21382, 1978 г. (Япония).
252. Пат. 51—23943, 1976 г. (Япония).
253. *Kobayashi Y., Sugai M. Water Pollut. Contr. Develop. Countries. Proc. Int. Conf., Bangkok, 1978, p. 437—454.*
254. Пат. 3764528, 1973 г. (США).
255. Пат. 3922210, 1975 г. (США).
256. Заявка 2349547, 1977 г. (Франция).
257. Пат. 51—10028, 1976 г. (Япония).
258. Пат. 60350, 1976 г. (СРР).
259. *Hines A. L. and oth. Proc. 2nd Nat. Conf. Complete Watareuse: Water's Interface Energy, Air and Solids, Chicago, III, New York, 1975, p. 263—269.*
260. Пат. 3929634, 1975 г. (США).
261. Report of Japanese chemical industry's technology for abating environmental pollution, Japan chemical industry association, June, 1977, p. 51—56.
263. *Шокин И. Н., Крашенинников С. А. Технология соды. М., Химия, 1975. 286 с.*
264. *Ткач Т. А., Михайлов Ф. К., Буханцев Т. В. — Хим. пром. 1981, № 6, с. 38—40.*
265. *Посторонко А. И. Использование фильтровой жидкости содовых заводов для получения сложных минеральных удобрений. Сообщения 5—7. Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 1866/78, 1867/78, 1868/78.*
266. *Куцына М. И. и др. — В кн.: Труды НИОХИМ, Харьков, 1978, вып. 47, с. 19.*
267. Пат. 100943, 1979 г. (Польша).
268. Заявка 2618003, 1977 г. (ФРГ).
269. *Куцына М. И., Расторгуева К. В. Способ подготовки твердых отходов содового производства для применения их в сельском хозяйстве. Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 1429/77 деп., 7 с.*
270. *Шапарева Л. П., Тришко Н. В., Гребенюк В. С. — В кн.: Труды НИОХИМ, вып. 52, Харьков, 1981, с. 63—73.*
271. *Найшулер Т. М., Тихонова Р. А. — Химическая промышленность за рубежом, 1976, № 10, с. 39—51.*
272. *Sander U., Daradimes G. — Chem. Eng. Progr., 1978, v. 74, № 9, 57—67.*
273. *Жохова Т. Н., Стерлин В. Н., Лембриков В. М. — В кн.: Труды НИУИФ, вып. 227, М., 1976, с. 3—16.*
274. *Кузнецова А. С., Сухарев Ю. Т., Литвинов Н. Р. — Хим. пром., 1980, № 8, с. 35—36.*
275. *Эльберт Э. И., Цвеклинская Н. Е., Степанов В. Н. — Хим. пром., 1979, № 5, с. 33—35.*
276. Заявка 2450255, 1976, г. (ФРГ).
277. Заявка 2449425, 1976 г. (ФРГ).
278. Заявка 2616768, 1977 г. (ФРГ).
279. *Арнольдов Е. М. и др. — Хим. пром., 1979, № 8, с. 33—34.*
280. *Гуревич Д. А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. М., Химия, 1980, с. 145—155.*
281. *Smith G. M., Mantis E. — Chem. Eng. Progr., 1978, v. 74, № 9, p. 78—83.*
282. *Connor J. M. — Sulphur, 1977, № 131, p. 39—45.*
283. Пат. 181456, 1977 г. (ПНР).
284. Пат. 52—10652, 1977 г. (Япония).
285. *Costello W. R. and oth. — Techn. Bull., 1977, v. 21, № 2, p. 36—40.*
286. Заявка 52—131983, 1977 г. (Япония).
287. Пат. 52—14230, 1977 г. (Япония).

288. Клепышева Л. Д. и др. Очистка вод и воздушных бассейнов на предприятиях черной металлургии. М., 1979, № 8, с. 5—11.
289. Technical progress and its role in combating high waste technologies in the inorganic chemical industry, doc. ECE/CHEM.14, Geneva, 1976, p. 53—75.
290. European Chemical News, 1979, December 3, p. 22.
291. Titanium Dioxide in West Europe Sulphur, 1979, № 144, p. 21, 24—28.
292. Пат. 128183, 1977 г. (ГДР).
293. Заявка 54—56998, 1979 г. (Япония).
294. Пат. 50784, 1976 г. (Финляндия).
295. Заявка 54—16369, 1979 г. (Япония).
296. Пат. 51—24475, 1976 г. (Япония).
297. Заявка 51—78420, 1978 г. (Япония).
298. А. с. 178353, 1979 г. (СССР).
299. А. с. 499223 (СССР).
300. Венсеноква Г. В., Бейдин В. К., Кожевников А. Ф. — В кн.: Материалы всесоюзной конференции «Проблемы повышения уровня использования вторичных материальных ресурсов химической промышленности» (26—28 октября 1976 г., г. Киев). М., Изд-е НИИТЭХИМ, 1976, с. 94—102.
301. Гасан-Заде В. Г. и др. — Хим. технол., 1982, № 5, с. 3—6.
302. Методы обезвреживания серноокислых сточных вод/Под ред. И. П. Мухоменова М., Изд-е НИИТЭХИМ, 1972, 62 с.
303. Морозова А. С., Тихонова Р. А. Хим. пром. за рубежом, 1977, № 11, с. 27—37.
304. Ruthner M., Ruthner O. — Iron and Steel. Eng., 1979, v. 56, № 11, p. 36—39.
305. Itoh Shunji, Endo Ichiya, Maki Katsumi, Kosaka Akira. — Iron and Steel Inst., Jap., 1976, v. 62, № 8, p. 1035—1044.
306. Chemsa, 1977, v. 3, № 2, p. 20—22.
307. Эгуги Нобуэси — Киндзоку, 1973, v. 43, № 7 (прил.), p. 92—96.
308. Ruthner M. J. Ferrites Proc., ICF3, Kyoto, Sept. 29 — Oct. 2, 1980.
309. Заявка 54—138893, 1979 г. (Япония).
310. Левинский М. И., Милешкевич Ю. А., Коваленко Л. Е. — Хим. пром. за рубежом, 1972, т. 8. № 116, с. 55—57.
311. Пат. Яп. 53—420391, 1978 г.
312. Marchell P. — Chem. Eng., 1972, v. 79, № 25, p. 102.
313. Пат. 4107267, 1978 г. (США).
314. А. с. 395321, 1977 г. (СССР).
315. Пат. 50—39438, 1975 г. (Япония).
316. Furusho Genji, Obi Tansuro. — Stahl und Eisen, 1983, v. 103, № 4, p. 33—35.
317. Пат. 1546164, 1977 г. (ФРГ).
318. Burtch J. W. — Wire J., 1976, v. 9, № 2, p. 57—59.
319. Заявка 52—115796, 1977 г. (Япония).
320. Patterson J. W., Cheng M. A. — J. Water Pollut. Contr. Fed., 1973, v. 45, № 6, p. 1184—1188.
321. Афанасьева А. С. и др. — ЖПХ, т. 17, вып. 4, с. 788—790.
322. Заявка 56—125205, 1981 г. (Япония).
323. Трегубова М. А., Аксенов В. И., Шубин А. С. — В кн.: Охрана природных вод Урала. Свердловск, 1972, с. 83—89.
324. Кочергин В. П., Цикарева Л. И., Моисеева Т. Ф. — В кн.: Труды Уральского политехн. ин-та, Пермь, 1975, № 224, с. 109—114.
325. Методы очистки абгазного хлористого водорода и санитарная очистка газовых выбросов от хлористого водорода/Семенкина С. П. и др. — М. Изд-е НИИТЭХИМ, 1981, 27 с.
326. Бучинский А. К. и др. Получение и переработка абгазного хлористого водорода. Киев, УкрНИИНТИ, 1971, 44 с.
327. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., Химия, 1976, с. 490—500.
328. Meita V. — Chem. Prum., 1976, т. 26, № 7, p. 355—357.
329. Заявка 2634959, 1978 г. (ФРГ).

330. Process Technol. Int., 1973, v. 18, № 11, p. 421.
 331. Пат. 52—36999, 1977 г. (Япония).
 332. Пат. 3589864, 1971 г. (США).
 333. Korczyński A., Dylenska J. — Zecz. nauk. PSI, 1973, № 383, с. 165—176.
 334. Theilig G., Muller G. — Isr. J. Chem., 1975, v. 14, p. 234—243.
 335. Тедорадзе Г. А. и др. — В кн.: Электросинтез мономеров. М., Наука, 1980, с. 209—218.
 336. Юзбеков А. Ю. и др. — Азерб. хим. журнал, 1979, 6 1, с. 149—152.
 337. Рябков Е. В., Глеукулов О. М. — В кн.: Хим. технол. и силикаты. Алма-Ата, Наука, 1974, с. 287—289.
 338. Bark M. J., Hussien M. — Indian J. Technol., 1973, v. 11, № 9, p. 394—396.
 329. Грънчаров И., Николов И. — Тодишн. Висш. хим.-технол. ин-т, София, 1978, т. 25, № 4, с. 75—80.
 340. Панасюк П. Ф., Дыбина П. В., Немцова В. Г. (Редколлегия ЖПХ АН СССР). Л., 1977, 12 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 3 янв. 1977, № 17—77Деп.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абгазная соляная кислота
 переработка
 окисление до Cl_2 220
 в хлорорганические соединения 220, 221
 применение
 в производстве двойного суперфосфата 221
 для разложения марганцевых шламов 221, 222
 — — фосфатов 221

Абсорбер(ы)
 со взвешенной шаровой или кольцевой насадкой 94
 многостадийный противоточный горизонтальный 89, 90
 распылительного типа (АРТ) 72, 86
 сравнительная характеристика 87, 72

Абсорбция
 адиабатическая хлористого водорода 217
 диоксида серы из газов 68, 71 сл.
 изотермическая хлористого водорода 217
 ртути из газовых потоков 170
 фторсодержащих газов аммонийными солями 91, 93
 в вакууме 91
 воднощелочными растворами 93
 выбор аппаратуры 86 сл.
 в горизонтальном скруббере 90, 91
 запыленных 93, 94
 растворами алюминиевых соединений 93

Адсорбция
 диоксида серы 68
 органических примесей из HCl 216, 217
 применение 52, 53
 ртути из газовых потоков 171
 сорбенты 68, 171

Азот связанный, отходы производства 10

Азотная кислота, отходы производства 10, 11, 13

Активированный уголь 171

Амины, применение в содовом производстве 183

Аммиак
 объем производства 6
 ПДК в воздухе 38
 растворы, абсорбция SO_2 71 сл.
 регенерация из сульфит-гидросульфитных растворов 71

Аммиачная селитра, потери с отходящими газами 10

Аммонизатор-гранулятор 81

Аммофос, объем отходящих газов при производстве 81

Ангидрит 112, 129

Аниониты, применение для очистки 143

Апатитовый концентрат, получение 11

Атмосферы основные промышленные загрязнители 22, 23

Барабанные грануляторы-сушилки (БГС) 81

Белая сажа, получение из кремнегеля 136 сл.

«Белые моря» 185
 Бикарбонат натрия 178, 179
 Биохимическая обработка отходов 55
 Битумы, отверждение отходов 45, 46
 Благородные металлы, извлечение из
 огарка 65, 66
 Бытовые отходы 15

Водоемы, основные промышленные
 загрязнители 22, 23
 Водород, абсорбционная очистка от
 ртути 169, 170
 Воздух, трансграничный перенос за-
 грязненный 30 сл.
 Восстановительный метод переработ-
 ки отходов 54, 174, 175
 Вторичные материальные ресурсы 7,
 16, 17
 Выпарки метод переработки отхо-
 дов 52

Газообразные отходы см. Отходящие
 газы

Галитовые отходы
 объем 9, 153
 переработка
 в поваренную соль 154, 155
 в рассолы 156
 в хлор 156
 складирование 156 сл.
 состав 153, 154

Гематит, получение из отработанных
 осянокислых растворов 211

Гидроксид алюминия, качество 98

Гидролиз отходов 55

Гидролизная кислота см. Отработан-
 ная серная кислота

Гидросульфит аммония, получение из
 кислых гудронов 195

Гипохлорит натрия, применение 170

Гипс, получение
 строительный 124, 125
 из травильных солянокислых рас-
 творов 209
 из фосфогипса 112

Гипсовые вяжущие, производство из
 фосфогипса 120 сл.

Глауберова соль, получение при ути-
 лизации огарка 62, 63

Гудроны кислые
 переработка, методы 13
 состав 190
 термическое разложение 193 сл.

Двойное контактирование в произ-
 водстве H_2SO_4 69, 70, 75, 76

Двойной суперфосфат, производство
 водооборот 139 сл.

с использованием абгазной соля-
 ной кислоты 221

отходящие газы, состав 82
 пути усовершенствования 13
 Денитрация отработанной серной
 кислоты 192

Диаграмма для выбора метода раз-
 деления компонентов 56

Дигидрат см. Сульфат кальция
 Диоксид кремния активный см. Бе-
 лая сажа

Диоксид серы
 абсорбция аммиачными раствора-
 ми 71 сл.

— растворами сульфита натрия 73
 воздействие на организм 29

извлечение из отходящих газов,
 методы 68, 75 сл.

каталитическое окисление см. Ка-
 талитическое окисление диок-
 сида серы

ПДК 29, 37 сл.

плотность в атмосфере 31
 получение из отработанной серной
 кислоты 192 сл.

степень конверсии 69

Диоксид титана

объем производства 202, 204

ПДК 38

плазмохимическая технология 13

получение 200

производство, отходы 10, 200, 201

Дистиллерная жидкость
 захоронение в нефтяных пластах
 185

извлечение твердых осадков 180,

181, 186, 187

объем 8, 9

отведение в шламонакопители 185

состав 8

Доломит, применение в производстве
 соды 182

Едкий натр см. Каустическая сода

Железные окатыши (агломерат), со-
 став 63

Железный кек

извлечение из огарка 62, 63, 66

состав 63

Железный сурик, получение из огар-
 ка 66

Железо порошкообразное, получение
 214

Железосодержащий флюс 66

Жидкие отходы см. также Сточные
 воды

закачка в глубокие горизонты 47

минерализованные рассолы 161

- последовательность операций 38
 очистки 80
 производств основной химии 26,
 27, 180, 181
 состав 19
 травильные растворы 196 сл.,
 208 сл.
 трансграничный перенос 30 сл.
- Загрязнение окружающей среды**
 оценка воздействия 25, 28, 29,
 32 сл.
 ПДВ и ПДК 36, 37
 трансграничный перенос 30 сл.
- Захоронение отходов**
 в водоемах 49
 глинисто-солевых шламов 161
 в глубокие горизонты 8, 47, 49
 минерализованных вод 161, 162
 в отвалах 8
 в поверхностных хранилищах 8
 санитарная засыпка 43, 48, 49
 свалки 42, 43
 в шахтах 158, 159
 в шламохранилищах 9, 43, 49, 114
- Известковое молоко, очистка фосфо-
 гипса 118**
- Известь**
 отверждение отходов 45, 46
 получение из фосфогипса 131, 132
- Изотермическая абсорбция HCl 217**
- Ильменит**
 концентрат, сернокислотная пере-
 работка 10
 —, хлорирование 13
 руды, состав и разложение 200
- Индий, извлечение из огарка 63**
- Инжекционный скруббер 10**
- Ионообменная очистка**
 области применения 53
 ртутьсодержащих стоков 172 сл.
- Кадмий, извлечение из огарка 63**
- Калийные удобрения, см. также Хло-
 рид калия**
 объем производства 6, 150
 сырье, запасы 150
- Кальцинированная сода, производст-
 во**
 аммиачный способ 178, 179
 комбинированное 182, 183
 в мире 6, 7, 23, 24, 177, 178
 из нефелина 12
 отходы 8, 9
 с применением сульфата натрия
 182
 сырье, характеристика 177, 178
- Карбамид**
 грануляция, отходы 10
 ПДК пыли в воздухе 38
- Карбонат натрия, ПДК пыли 38**
- Каталитическое окисление диоксида
 серы**
 на диоксиде марганца 75
 жидкостно-контактный метод 78
 катализаторы 68, 74, 75
 озono-каталитический метод 68, 73
 пиролюзитный метод 68
 радикально-каталитический метод
 68
- Каустическая сода**
 карбонизация 185
 методы производства, сопоставле-
 ние 165, 166
 объем производства 6, 23, 24, 164,
 165
 плав, состав 165
 применение 164
- Классификация**
 промышленных районов 38, 39
 химических отходов
 по источникам образования
 19 сл.
 по методам утилизации 40, 41
 по токсичности 28, 29
- Коагуляции метод 52**
- Кобальт, извлечение из огарка 62,
 63**
- Колчедан, получение и применение
 58, 60**
- Колчеданный огарок**
 образование 9, 10
 переработка 60, 64 сл.
 пиритные 64
 применение 66
 состав 60, 64
- Комплексная переработка сырья**
 апатитно-нефелинового 11 сл.
 попутных, нефтяных и природных
 газов 13
 руд цветных металлов 13
- Конструкционные материалы 222**
- Концентрирование отработанной сер-
 ной кислоты 205, 206**
- Кремнегель**
 активный см. Белая сажа
 неактивный 136 сл.
 получение 103, 104, 135
 состав 135
- Кремнефтористоводородная кислота**
 качество 98
 образование 85
 переработка в криолит 95, 96,
 101 сл.
 — в кремнегель 135, 136
 разложение 109 сл., 111
 состав 95
- Криолит**
 качество 102
 получение из H_2SiF_6 95, 96, 101 сл.

— из NH_4F и алюмината натрия
103, 104
— смеси с AlF_3 100
состав 95

Ликвидация промышленных отходов
выбор метода 48 сл., 51 сл.
захоронение см. Захоронение отходов
пиролиз 48
санитарная засыпка 43, 44
свалки 42, 43
сжигание 47 сл.

Магнетит, получение из травильных растворов 209

Медь цементационная, получение 62

Мембранный способ получения NaOH и Cl_2 176, 177

Меркаптиды, абсорбция ртути 170

Миграция химических веществ в природе 25

Минеральное сырье

переработка 11 сл.

характеристика 15

Минеральные пигменты, получение из огарка 66, 67

Минеральные удобрения

аммофос 81

двойной суперфосфат 13, 82, 139 сл., 221

калийные см. Хлорид калия

производство, объем 6, 7, 23, 24

сложно-смешанные из шламов 145 сл.

фосфогипс 133, 144

Молекулярные сита, адсорбция ртутити 171

Нейтрализация отходов 54

Нефелин

концентрат, переработка 12, 184

—, получение 11

отходы производства 11

Нитрат(ы)

концентрация в водах рек 32

натрия, применение 184

Нитрозилсерная кислота, применение 191, 217

Обезвреживание отходов см. Захоронение отходов, очистка отходящих газов, Отверждение отходов, Утилизация отходов

Обратного осмоса метод очистки 53

Окатыши железные 61

Окисление

каталитическое отходов 54, 55, см. также Каталитическое

окисление диоксида серы

фотохимическое 29

Окислители фотохимические, ПДК 37

Оксид(ы)

азота

воздействие на организм 29, 30

ПДК 37 сл.

в природе 28

содержание в отходящих газах 10, 11

железа гранулированный, применение 211, 212

кальция, получение из фосфогипса 132, 133

металлов, воздействие на организм 30

углерода

воздействие на организм 29

ПДК 37

Олеум, получение из отработанной H_2SO_4 195

Органические полимеры, отверждение отходов 45, 46

Органические полициклические вещества, влияние на организм 30

Отверждение (стабилизация) отходов

капсулирование 45, 46

путем добавления вяжущих 45, 46

соединений мышьяка 44

Отгонки паром метод разделения 53

Отстаивания метод очистки 52

Отходы основной химической промышленности

виды 6, 7

воздействие на среду 25, 28 сл., 32 сл.

выбор метода утилизации (ликвидации) 8, 42 сл., 51 сл.

классификация 15, 40, 41

потребления (Бытовые отходы) 15, 16

состав 26, 27

сточные воды см. Очистка сточных вод

твердые см. Твердые отходы

Отходящие газы

объем выбросов 24, 25

очистка

от диоксида серы 68 сл.

методы 10, 11, 68, 69

в производстве KCl 163

санитарная 68, 69

от фтора 86 сл.

в циклонах 163

превращение в природе 28

производство основной химии 10, 26, 27, 188

содержание аммиачной селитры 10

— оксидов азота 10

— ртути 171

— фтора 96

- состав 19
 сушки KCl 162, 163
 трансграничный перенос 30 сл.
 Охрана окружающей среды 32 сл.
 Очистка сточных вод
 глубокая от фтористых соединений 143
 двухступенчатая нейтрализация 144
 доочистка дебалансовых вод 141
 карбонатная 143
 в производстве ЭФК 140 сл.
- Парафины, отверждение отходов 45, 46
 Пенный промыватель 163
 Печи для сжигания отходов 48
 Пигмент желтый, получение из травильных растворов 198, 199
 Пирит
 концентраты, обжиг 64
 состав руд 60
 Плавиновая кислота, получение из H_2SiF_6 104 сл.
 Плавиновый шпат
 объем потребления 12
 получение 105, 106
 Поваренная соль, получение из галита 154 сл.
 Потазот, получение 182
 Поташ, получение из нефелина 12
 Предельно-допустимые концентрации (ПДК)
 гидроксида кальция 189
 диоксида серы 29
 загрязнителей воздуха 37 сл.
 пыли 189
 пыли в воздухе 38, 188
 пыли кальцинированной соды 188
 расчет 39
 Производство кальцинированной соды
 из доломита 183
 карбонизацией растворов NaOH 185
 комбинированным способом 182, 183
 из нефелина 184
 — нитрата натрия 184
 — селвинита 181, 182
 по способу Сольве 178 сл.
 из сульфата натрия 183
 Производство каустической соды
 мембранным способом 176, 177
 электролизом с ртутным катодом 166 сл.
 Производство серной кислоты из серы 59
 Промывочные буровые растворы 160
- Промышленные отходы
 извлечение компонентов, методы 53, 54
 обработка биохимическая 55
 — методом разделения фаз 52, 53
 — химическими методами 54, 55
 Разделения фаз метод утилизации 52
 Разложение термическое
 кислот гидродов 193 сл.
 отработанной серной кислоты 192 сл.
 Распылительные сушилки 81, 82
 Рассол(ы)
 минерализованные калийные 161
 метод переработки селвинита 9
 очистка от ртути 170, 175
 получение из солевых отвалов 156
 Регенерация отработанной серной кислоты
 высаливание сульфатов 205
 денитрация 192
 комплексная 191, 192
 концентрирование двухстадийное 205
 методы 190 сл.
 окисление органических примесей 190 сл.
 титанового производства 200 сл.
 травильных 196 сл.
 циклическая кристаллизация сульфата железа 204, 205
 Регенерация солянокислых растворов
 восстановление $FeCl_2$ водородом 214
 нейтрализацией 209
 процесс «Metsep» 214
 содержащих ионы хрома 214, 215
 — соединения Zn 214
 термическим разложением 219
 электролиз 215
 электрохимическое окисление Fe^{2+} 214
 Редкоземельные металлы, выделение при комплексной переработке сырья 12, 13
 из фосфогипса 132, 133
 Ртуть
 извлечение из газов 169 сл.
 ПДК в воздухе 38
 потери с отходами 166 сл., 172
 Рутит, получение 200
- Свалки 42, 43
 Селеновый шлам 58, 67
 Сепаратор ударного типа 94
 Сера 59
 Серная кислота
 гидролизная, переработка 13
 нейтрализация известью 77

- объем производства 6, 7, 23, 24.
отработанная классификация 190
очистка от азотсодержащих примесей 191, 192
применение см. Утилизация отработанной серной кислоты
регенерация см. Регенерация серной кислоты
получение, способы 57
применение 189
производство
отходы 9, 10
развитие 58, 59
пути усовершенствования 13
снижение энергоресурсов 13
сырье 59
из фосфогипса 127 сл.
промывка фосфогипса 117, 118
регенерированная, применение 206
70%-ная, разложение 192, 193
туман, ПДК 38, 39
Серосодержащие газы, очистка 51
Силикатные материалы, отвержденные отходы 45, 46
Сильвинит
переработка галургическим методом 151
—, отходы 9
—, флотацией 152
применение в производстве соды 181
состав 150
сухое обесшламливание 160, 161
Складирование галитовых отходов 156 сл.
Скрубберы Вентури 86, 87, 163
Сода, качество 102
Солеотвалы 156, 157
Солье способ получения соды 178 сл.
Соляная кислота
абгазная, получение 215 сл.
концентрированная 219, 220
объем производства 208
отработанная 208
очистка дистилляцией 218, 219
термическое разложение растворов 210 сл.
Сточные воды
альтернативная схема утилизации 50
кислые производства H_2SO_4 58
нейтрализация 77, 115
очистка см. Очистка сточных вод
ртутьсодержащие 172 сл.
состав 115, 140
сульфитсодержащие, регенерация 191, 192
титанового производства 203, 204
фторсодержащие 140 сл.
- хранения фосфогипса 115
Сульфат аммония
образование 71
отход содового производства 183
получение из фосфогипса 132, 133
утилизация 72
Сульфат железа (Железный купорос)
извлечение из травильных растворов 204, 205
отходы титанового производства 107
применение 196, 197, 199, 203
термическое разложение 197
Сульфат кальция
дигидрат, объем производства 9
полугидрат, получение 124
Сульфат натрия, применение 183
Сульфид ртути
адсорбция торфом 173
растворимость 172
Сульфит аммония, туман 71 сл.
Сульфитно-спиртовая барда, применение 157
Суперфосфат, получение из отработанной H_2SO_4 190
Схема переработки (очистки) абсорбционной фторсодержащих газов 88, 92
галитовых отходов 154
гидрометаллургической огарков 65
гипсовых отходов 120
закладки галитовых отходов 159
колчедана в серную кислоту 58
кремнегеля в белую сажу 137
кремнефтористоводородной кислоты
в AlF_3 97, 99, 102, 103
в HF 106
в HF и AlF_3 108
по методу BUSS 110
мембранного производства $NaOH$ и Cl_2 176
обжигового газа 70
огарков хлорирующим обжигом 62
отходов содового производства 187
отходящих газов (фирма Дави Пауагаз) 72
 β -полугидрата 125
получения кальцинированной соды 179
растворов H_2SO_4 и серы 195
серы 9
сильвинита 151, 152
сточных вод от ртути 172
термической серной кислоты 194
травильных солянокислых растворов 212
фосфатного сырья 79
фосфогипса
в вяжущее 120, 124

- комплексная 132
 в полугидрат 122
 в серную кислоту и цемент 128
 фтористых газов 89
 хлорорганических отходов 219
 шламов станции нейтрализации 148
 электролиз 167
- Таллий**, извлечение из огарка 63
Твердые отходы
 альтернативная схема переработки 50, 51
 кремнегель 103
 ПДК частиц в воздухе 37
 производств основной химии 26, 27
 содержащие тяжелые металлы 46
 состав 19, 143
 фосфогипс см. Фосфогипс
 шламы см. Шламы
- Термическое разложение**
 солянокислых растворов
 в аппаратах КС 211 сл.
 — — распылительного типа 210
 под давлением 214
 распылительно-обжиговой процесс 211
 в реакторах 213
 сульфата железа 197
- Теплообменник** противоточный 130
Тетрафторид кремния 85
Тетрахлорид титана 13
Травильные растворы
 переработка 13, 196 сл., 208 сл.
 состав 196
- Травление металлов** 208
Тяжелые металлы
 осаждение из травильных растворов 198, 199
 ПДК в воздухе 38
- Угледороды**
 ПДК в воздухе 37
 превращение в природе 28
Углистые колчеданы 13
Удельные ПДВ 36
Ультрафильтрация, метод разделения 53
- Утилизация отходов**
 абсорбционных растворов 93
 выбор метода 51 сл.
 диоксида серы 68 сл.
 колчеданного огарка 60, 61
 отработанной серной кислоты 190 сл.
 селенового шлама 67
 содового производства 187, 188
 сульфата аммония 72
 сульфат-сульфитных кальциевых шламов 56
- флотационных хвостов 18
 фторсодержащих газов 90, 91
 шламов 144 сл., 147 сл.
- Фильтрация** метод 52
Фильтровая жидкость, утилизация 181
- Флокулянт**, получение из травильных растворов 198, 199
- Флотационные медьсодержащие хвосты**, переработка 18
- Флотационный концентрат**, получение 60
- Флотация** 52
 для очистки фосфогипса 118, 119
 сильвинитовых руд 152
- Фосфатное сырье**
 баланс фтора 82
 запасы 78
 отходы переработки 9
 переработка 78 сл.
 разложение абгазной соляной кислотой 221
 состав 78
 степень выделения фтора 83
- Фосфогипс**
 восстановительный обжиг 127, 128
 выход при переработке фосфатов 112, 113
 дегидратация одноступенчатая 125
 дигидрат, переработка 122
 качество товарного 119
 компоненты, распределение 133
 объем 9
 очистка 117, 118
 переработка 121 сл., 127 сл., 132 сл.
 применение в сельском хозяйстве 117, 133, 134
 — в цементной промышленности 117, 120 сл., 127 сл.
 пути утилизации 116, 117
 свойства 112, 114
 состав из различных руд 113
 удаление и хранение 114 сл.
- Фосфорная кислота (ЭФК)**
 замкнутый водооборот, схема 141
 объем производства 6, 23, 24, 79
 отходы производства 9
 ПДК в воздухе 38
 производство 79 сл.
 состав 80
 сточные воды производства 140 сл.
- Фосфорный ангидрид**
 влияние на схватывание цемента 117
 ПДК в воздухе 38
 содержание в фосфогипсе 117, 118
 в шламах, утилизация 144, 145
- Фтор**
 производство 12, 84

- содержание в выхлопных газах 90
 — — фосфатном сырье 82, 83
 удаление из фосфогипса, методы
 117 сл.
- Фторид алюминия**
 образование 93
 производство синтетического из
 отхода 96 сл.
 раствор, абсорбция фтористых га-
 зов 93
- Фторид кальция**
 осаждение с SiO_2 108, 109
 природный, переработка 98, 99
- Фторид натрия, раствор** 95
- Фторид-бифторид аммония, получе-
 ние** 93
- Фтористый водород**
 безводный, получение из H_2SiF_6
 105 сл.
 диссоциация 85
 получение из кремнефторида ка-
 лия 109
 применение 104, 105
 свойства 84
 содержание в газовой фазе 85
- Фторсодержащие отходы**
 газовые, очистка 94 сл.
 — из различного сырья 83
 —, состав 81 сл.
 извлечение из фосфорного сырья
 11, 12
 образование 9
 ПДК 38
- Химическая мелиорация солонцов**
 205, 206
- Химическая обработка отходов** 54,
 55
- Химические отходы** 19 сл.
- Хиолит, получение** 100
- Хлор**
 ПДК в воздухе 38, 39
 получение из абгазной кислоты 220
 — при переработке галита 156
 применение 61
 производство в мире 23
- Хлорид аммония, извлечение и пере-
 работка** 181, 182
- Хлорид калия**
 отходы производства 9, 153 сл.
 получение 151 сл.
- Хлорид кальция, потери** 8, 9
- Хлорид магния, получение** 182
- Хлорид натрия**
 потери с дистиллярной жидкостью
 8, 9
 применение 61
 растворы см. Рассол
- Хлороорганические продукты, получе-
 ние из абгазной HCl** 220, 221
- Хлорирующий обжиг огарка** 61 сл.
- Хлористый водород**
 абсорбционная очистка 217
 адсорбционная очистка 216, 217
 концентрированный, получение 220
 образование 215, 216
 ПДК в воздухе 38, 39
 применение 61
 химическая переработка 217, 218
- Цветные металлы, извлечение из
 огарка** 60, 61
- Цемент**
 отверждение отходов 45, 46
 получение из нефелина 12
 — — фосфогипса 127 сл.
- Центрифугирование** 52
- Цинк, экстракция из огарка** 63, 64
- Шламы**
 «белых морей», извлечение 186, 187
 галитовые 9, 154 сл.
 глинистые 157
 глинисто-солевые 9, 159 сл.
 марганцевые 221, 222
 отверждение 46
 производств основной химии 26,
 27
 ртутьсодержащие 167, 175
 смесь CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 167, 169
 состав 21, 159
 станции нейтрализации сточных
 вод 144 сл.
 сульфат-сульфитный кальциевый
 51, 56
 утилизация в сельском хозяйстве
 187
- Шламонакопители** 9
- Шламохранилище** 43, 49, 114
- Экраны рассолонепроницаемые** 156,
 157
- Экстракция органическими раствори-
 телями, метод извлечения** 53
- Электролиза метод** 54
- Электролитические методы перера-
 ботки сырья** 55, 169

Иван Петрович Наркевич
Владимир Васильевич Печковский

УТИЛИЗАЦИЯ И ЛИКВИДАЦИЯ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *И. В. Лебедева*

Художник *А. С. Александров*

Художественный редактор *К. К. Федоров*

Технические редакторы: *Л. А. Молодцова, Н. Ю. Ефимова*

Корректор *В. А. Лобанова*

ИБ № 1511

Сдано в наб. 7.12.83. Подп. к печ. 14.02.84. Т 06314. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л.
15,0. Усл. кр.-отт. 15,0. Уч.-изд. л. 17,47. Тираж 5000 экз. Зак. 1802. Це-
на 1 р. 20 к. Изд. № 2504.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромын-
ка, 13.

Типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105,
Нагатинская ул., д. 1.