

10. То же, 23, № 1, 12 (1979).
11. Mod. Plast. Intern., 9, № 6, 12 (1979).
12. Europ. Chem. News, 7, № 9, 20 (1980).
13. Plast. Engng, 35, № 3, 53 (1979).
14. Mod. Plast., 56, № 9, 83 (1979).
15. Plast. Technol., 26, № 1, 63 (1980).
16. То же, 27, № 1, 31 (1981).
17. Mod. Plast. Intern., 10, № 2, 39 (1980).
18. Mod. Plast., 57, № 1, 56 (1980).
19. Mod. Plast. Intern., 9, № 2, 16 (1979).
20. Plast. Engng, 35, № 9, 56 (1979).
21. Mod. Plast. Intern., 10, № 3, 38 (1980).
22. Reinforced Plast., 22, № 1, 13 (1978).
23. То же, 24, № 9, 46, 72 (1980).
24. Europ. Plast. News, 7, № 4, 3 (1980).
25. Mod. Plast., 56, № 12, 38 (1979).
26. Mod. Plast. Intern., 9, № 12, 36 (1979).
27. То же, 8, № 3, 8 (1978).
28. Reinforced Plast., 24, № 1, 14 (1980).
29. Plast. Engng, 35, № 8, 33 (1979).

УДК 661.488.004.8(1-87)

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ ЗА РУБЕЖОМ

И. П. Наркевич (канд. техн. наук), *В. В. Печковский* (д-р техн. наук)

Развитие промышленности в целом, и химической в частности, приводит к образованию огромных количеств отходов, обостряя проблему защиты окружающей среды. Кроме того, истощение высококачественных руд с высокой концентрацией полезных веществ вызывает необходимость использования бедных месторождений, а также отходов ряда производств. Поэтому на современном этапе развития химической технологии проблему утилизации промышленных отходов следует рассматривать не только как обезвреживание тех или иных отходов с точки зрения безопасности их для окружающей среды, но и как возможность использования отходов в качестве исходного сырья в той же или других отраслях хозяйства.

Одним из примеров такого рода промышленных отходов могут служить фторсодержащие газы, которые, с одной стороны, являются токсичными загрязнителями окружающей среды, а с другой — могут быть исходным сырьем для производства фтористых соединений. В настоящее время фтористые соединения находят применение во многих областях промышленного производства. Они используются в ядерной энергетике, в производстве пластмасс (тефлоны), моторных топлив, рабочих сред для холодильных установок (фреоны), стекла, керамики, текстиля, в цветной и черной металлургии и др.

На современном этапе проблема утилизации фтористых газов приобретает все большее значение в связи с резким ростом цен на сырье, вызванным энергетическим кризисом.

Источники выбросов фторсодержащих газов

Источники выбросов фторсодержащих газов можно разделить на два основных типа: технологические газы предприятий, перерабатывающих фторсодержащее сырье, и технологические газы предприятий, использующих фтористые соединения в качестве реагентов, флюсов, добавок, катализаторов и др.

В табл. 1 приводятся данные по выбросам в окружающую среду соединений фтора различными производствами в США [1].

Таблица 1

Выбросы растворимых фторидов с отходящими технологическими газами в США*

Производство или процесс	Растворимые фториды (в пересчете на фтор), тыс. т/год	Год
Сжигание угля на электростанциях	27,0	1970
Производство стали (мартеновские печи)	25,0	1968
Агломерация железной руды	18,0	1968
Гранулирование железной руды	18,0	1968
Производство алюминия	16,0	1970
Продукты переработки тяжелой глины	10,0	1968
Экстракционная фосфорная кислота	6,4	1970
Алкилирование при помощи HF	5,8	1971
Агломерация глин	5,3	1968
Простой суперфосфат	5,0	1970
Электротермический фосфор	4,1	1968
Двойной суперфосфат	3,8	1970
Производство матового стекла	3,3	1968
Доменные печи	2,8	1968
Обесфторивание фосфатных руд	1,8	1970
Производство HF	0,7	1970
Производство эмалированной фритты	0,7	1968
Выплавка и очистка меди	0,6	1967
Фосфат аммония	0,3	1970
Производство цемента	0,3	1964
Выплавка и очистка свинца	0,2	1967
Выплавка и очистка цинка	0,2	1967

* К «растворимым» фторидам относят все виды фтористых соединений, растворимость которых выше растворимости CaF_2 .

Только в США ежегодно выбрасывается в атмосферу ~155 тыс. т фтористых соединений (в пересчете на фтор). Основными источниками загрязнения окружающей среды фтористыми соединениями являются электростанции, работающие на угле, а также такие крупнотоннажные производства, как производство алюминия, стали, стекла и керамики, цемента, фосфорных удобрений.

В табл. 2 приводятся данные по образованию и выбросам в атмосферу растворимых соединений фтора в расчете на единицу продукции в США [1].

Можно проследить степень утилизации газообразных соединений фтора в различных производствах, а также оценить потенциальные запасы фтористого сырья в отходящих газах.

Газообразные соединения фтора, образующиеся при производстве кирпича, стекла, подготовке железной руды, сжигании угля и т. д., почти не используются. Потенциальными ресурсами, с точки зрения утилизации фтористых соединений, являются отходящие газы процессов переработки фосфатных руд и производства алюминия. Запасы фосфатных руд составляют 40—60 млрд. т, что при содержании фтора в руде в среднем ~3 % эквивалентно 1200—1800 млн. т фтора, в то время как запасы плавикового шпата в капиталистических странах насчитывают 37 млн. т в пересчете на фтор [2—4].

Степень извлечения фтористых соединений из промышленных газов зависит от состава последних и концентрации в них этих соединений. При производстве экстракционной фосфорной кислоты (28—32 % P_2O_5) дигидратным методом из фосфоритов в США (шт. Флорида) степень выделения фтористых соединений в газовую фазу в экстракторе в пересчете на фтор составляет 5—10 % общего соединения фтора в сырье. При производстве простого суперфосфата из той же руды концентрация

Таблица 2

Объем образующихся и выбрасываемых в атмосферу газообразных соединений фтора в различных производствах США
(в пересчете на фтор, кг/т)

Производство или процесс	Количество образующихся соединений	Выбросы в атмосферу
Алюминий	51,50	10,31
Подготовка железной руды	0,85	0,81
Сжигание угля на электростанциях	0,06	0,06
Матовое стекло	8,14	8,14
Эмалированные фритты	1,18	0,99
Кирпич	0,07	0,07
Переработка фосфорных руд*		
экстракционная фосфорная кислота	1,52	1,25
диаммонийфосфат	0,49	0,09
двойной суперфосфат	7,84	2,20
простой суперфосфат	26,50	5,30
фосфор (электротермический)	11,20	1,90
обесфторивание фосфатов	78,37	12,69
Алкилирование**	70,00	60,00
Производство HF	19,40	1,53

* На 1 т P₂O₅.

** На 1 т алкилата.

H₂SiF₆ в газе достигает 15—25 г фтора на 1 м³, а при гранулировании и обжиге фосфоритов концентрация HF — 0,2 г фтора на 1 м³ [3, 5—8]. В газовую фазу из экстрактора и выпарных аппаратов в сумме выделяется 45—70 % фтора, содержащегося в сырье (табл. 3) [9].

Таблица 3

Распределение фтористых соединений на различных стадиях производства экстракционной фосфорной кислоты
(% общего содержания фтора в сырье)

Стадия процесса или полупродукт	Фосфориты	
	из Марокко	из США (шт. Флорида)
В газах экстрактора	17—31	5—10
В фосфогилсе	20—40	18—30
В газах выпарных аппаратов	20—40	35—50
В упаренной фосфорной кислоте (52—54 % P ₂ O ₅)	4—8	25—35

Например, в США ежегодно производится 8—9 млн. т экстракционной фосфорной кислоты (в пересчете на P₂O₅), что эквивалентно 1143 тыс. т фторида кальция, содержащего 35 % фтора (степень извлечения соединений фтора из фосфатного сырья 40 %).

Использование фторсодержащих газов может значительно снизить потребление природного фтористого сырья. В этом случае одновременно решается еще одна важная проблема — защита воздушного бассейна от токсичных соединений фтора. В настоящее время приняты низкие нормы выбросов и предельно допустимые концентрации (ПДК) фтористых соединений в атмосфере. В США установлены следующие ПДК фтора в воздухе в окрестностях шт. Нью-Йорк: промышленная зона — 0,004 ч./млн. ч., городская зона — 0,002 ч./млн. ч., сельская зона — 0,001 ч./млн. ч. [10]. Однако ПДК фтора в отходящих технологических газах в настоящее время остаются высокими: в Великобритании — 0,18 ч./млн. ч., в Австралии — 0,09 ч./млн. ч., в США — 1,5—3 ч. млн./ч.

Газообразные соединения фтора (HF , SiF_4) разъедают кожу, а при вдыхании разрушают легочную ткань и способствуют отложению кремневой кислоты в легких. Они также оказывают разрушительное действие на костные ткани (флюороз). Фтористый водород, проникая в растения, взаимодействует с микроэлементами, которые участвуют в процессах ферментации, и подавляет этот процесс, способствуя осаждению соединений магния и кальция из хлорофилла [5]. Причем поражение растений фторсодержащими газами происходит уже при концентрации ниже 1 мг/м^3 (в пересчете на фтор) [11].

Согласно прогнозам, в США к 2000 г. будет выбрасываться в атмосферу ежегодно 384,3 тыс. т растворимых соединений фтора (в пересчете на фтор). Если допустить, что при этом создается концентрация фтора в воздухе, равная 1 мг/м^3 , то зараженными окажутся $384 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ воздуха.

Методы обработки отходящих фторсодержащих газов различных производств

Отходящие технологические газы содержат фтористые соединения в основном в виде HF и SiF_4 . 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_4 над раствором, что приводит к более глубокой очистке газа от этих соединений. Поэтому абсорбционные способы очистки газов от фторсодержащих соединений являются доминирующими. Разработанные или разрабатываемые адсорбционные методы не находят широкого промышленного применения, так как процессы десорбции являются энергоемкими и необходима замена сорбента после многократного применения. Однако некоторые адсорбционные процессы все же применяются, особенно в алюминиевой промышленности.

Фтористые газы переработки фосфатного сырья. В настоящее время разработан целый ряд способов извлечения фтористых соединений из технологических газов. Они различаются типами применяемых абсорбентов (адсорбентов) и аппаратным оформлением процесса в зависимости от параметров промышленного газа (температуры, концентрации фтора в газе и др.), а также от поставленной задачи (получение фтористых продуктов, обезвреживание отходящих газов или совмещение этих двух целей).

В данной работе наибольшее внимание уделяется методам обработки фтористых газов, используемым в промышленных масштабах.

В настоящее время для улавливания фтористых газов наиболее распространенными являются три типа башен: насадочные, циклонные и распылительные. С точки зрения эффективности, энергетических затрат и степени засорения они располагаются следующим образом: по эффективности — насадочные, распылительные, циклонные; по степени засорения и величине гидравлического сопротивления — распылительные, циклонные, насадочные; по энергоемкости — насадочные, распылительные, циклонные.

Использование аппаратов распылительного типа для абсорбции фторсодержащих газов является наиболее приемлемым. Усовершенствование конструктивных элементов абсорбционных распылительных башен, например путем вмонтирования тарелок определенной конструкции или движущихся насадок, во многих случаях позволяет достичь более высокой степени извлечения фтористых соединений с получением кремнефтористоводородной кислоты, готовой к дальнейшей переработке без предварительного концентрирования.

Один из самых известных способов извлечения фтористых соединений из газов производства суперфосфата состоит в промывке этих газов водой в механических камерах с разбрызгивающими валками с последующим доулавливанием в полых башнях. Этот метод применяют для газов, содержащих 10—15 г/м³ фтористых соединений (в пересчете на фтор). Он не отличается высокой эффективностью, так как в результате гидролиза SiF₄ происходит осаждение SiO₂·H₂O, которая налипает на механические разбрызгивающие устройства, препятствуя достижению нормального контакта между жидкой и газовой фазами.

В некоторых случаях для тех же целей используют последовательно установленные полые башни с разбрызгивающими устройствами (форсунками), более подходящие с точки зрения обслуживания и очист-

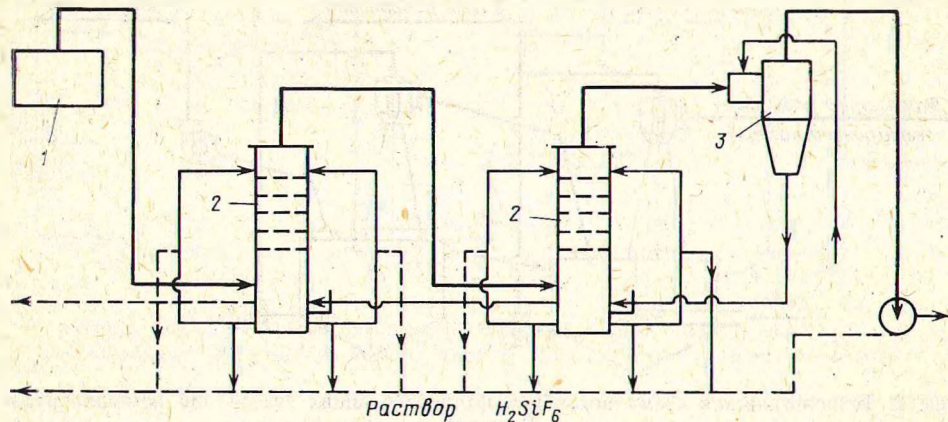


Рис. 1. Схема двухступенчатой абсорбции фторсодержащих газов:
1 — суперфосфатная камера; 2 — абсорбционная башня; 3 — брызгоуловитель

ки. Однако отходящие из таких установок газы содержат 0,1—0,2 г/м³ фтора, что превышает его ПДК в выбросах. Концентрация получаемой кремнефтористоводородной кислоты — 10—12 % — достаточна для ее использования в производстве фтористых солей.

В ГДР разработан процесс абсорбции фтористых газов производства суперфосфата, позволяющий получать 30 %-ную кремнефтористоводородную кислоту. Степень извлечения фтористых соединений превышает 99 %, а концентрация фтора в отходящем газе составляет 30 мг/м³ [12]. Схема установки приведена на рис. 1. Абсорбционная башня 2 имеет решетчатые тарелки, изготовленные из стержней определенных профилей со свободной поверхностью 30—50 %. В настоящее время перешли от цельностальных тарелок к сегментным, покрытым полиэтиленом. Скорость газа составляет 4,6—6,6 м/с, температура — ниже 50 °С, плотность орошения — 45—50 м³/м²·ч в первой башне и 30—35 м³/м²·ч — во второй. Производительность установки — 36 тыс. м³/ч. Общее падение давления в одноступенчатой установке — 1,4 кПа, а в двухступенчатой — 2,4—2,8 кПа. Благодаря высоким скорости газа и плотности орошения достигается эффект самоочистки тарелок. Две такие установки работают в ГДР и одна — в Югославии.

Другим вариантом процесса извлечения фтористых газов производства суперфосфата и экстракционной Н₃РO₄ является абсорбция их в трубах Вентури. На рис. 2 представлена технологическая схема такой двухступенчатой установки [7]. Жидкость подают в трубу Вентури 1 при помощи специального устройства, состоящего из небольшого цилиндра с входным патрубком и разбрызгивающего приспособления. В нижней части цилиндра трубы Вентури установлена перфорирован-

ная тарелка, в которую вмонтировано семь фарфоровых форсунок, обеспечивающих спиральное движение жидкости. Производительность трубы Вентури составляет 10 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. Степень улавливания соединений фтора — 96—97%. Однако трубы Вентури обладают тем недостатком, что происходит засорение и быстрый износ форсуночных устройств, вследствие чего степень очистки газа ухудшается.

В США разработана система очистки отходящих газов производства экстракционной фосфорной кислоты с использованием противоточного горизонтального абсорбера с разбрызгивающими устройствами и насадочной секцией из полиэтиленового материала Tellerettes [3]. Газ со стадии разложения фосфатов в количестве $425 \text{ м}^3/\text{мин}$ подается в конец скруббера, куда вбрызгивается вода при помощи четырех паке-

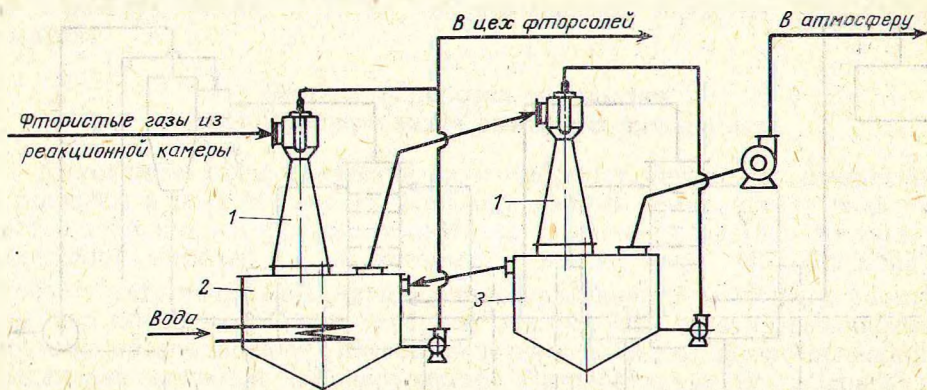


Рис. 2. Технологическая схема абсорбции фторсодержащих газов при помощи трубы Вентури:

1 — трубы Вентури; 2 — сборник H_2SiF_6 с холодильником; 3 — сборник раствора H_2SiF_6 .

тов форсунок в количестве $379 \text{ л}/\text{мин}$, которая циркулирует из шламохранилищ и содержит 0,2% фтора. Содержание фтора в газе снижается с $3,5 \text{ г}/\text{м}^3$ на входе до $0,095 \text{ г}/\text{м}^3$ на выходе. Перед пятым пакетом форсунок в скруббер поступает газ с процесса фильтрации в объеме $283 \text{ м}^3/\text{мин}$, концентрации фтора $0,212 \text{ г}/\text{м}^3$. Он проходит пятую зону, орошаемую жидкостью в количестве $491 \text{ л}/\text{мин}$, и здесь концентрация фтора в газе понижается до $0,095 \text{ г}/\text{м}^3$. Следующая секция адсорбера состоит из слоя насадки специальной формы, куда поступает $368 \text{ м}^3/\text{мин}$ вентиляционных газов из хранилищ и других систем, содержащих фтор $0,017 \text{ г}/\text{м}^3$. Концентрация фтора после очистки составляет $0,013 \text{ г}/\text{м}^3$. Обработку проводят водой в количестве $1020 \text{ л}/\text{мин}$. Общий расход воды составляет $75,7 \text{ л}/\text{мин}$ на $28,4 \text{ м}^3/\text{мин}$. Концентрация фтора в газах после очистки составляет менее $0,017 \text{ г}/\text{м}^3$, а степень извлечения фторсодержащих веществ — 99,9%. Оросительная камера очищается один раз в неделю, а слой насадки промывается во время самого процесса. Насадку меняют раз в 9 мес. Основным недостатком этой системы является невозможность получать H_2SiF_6 концентрации, пригодной для переработки во фториды. При осуществлении процесса на химическом комбинате эти промывочные растворы после отделения кремневой кислоты могут быть использованы для абсорбции газов производства суперфосфатов или газов стадии упарки растворов фосфорной кислоты.

Подобный способ очистки фторсодержащих газов производства удобрений (двойного суперфосфата, сложно-смешанных и комплексных) предложен фирмой Tellor Environment System Inc. (IESI) (США) [13], в которой используется горизонтальный распылительно-насадочный скруббер с перекрестным движением в сочетании с соосным скруббером Вентури. Перекрестная насадочная секция служит для достижения высокого коэффициента массопередачи и для удаления образующе-

гося осадка. Движение жидкости и ее подпитка могут варьироваться в зависимости от толщины слоя насадки. Таким образом, жидкость может быть сконцентрирована в тех зонах, где происходит наибольшее выделение осадка. Такой зоной является верхний слой насадки, где орошение должно быть $0,42-0,63 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, но оно может быть и ниже —

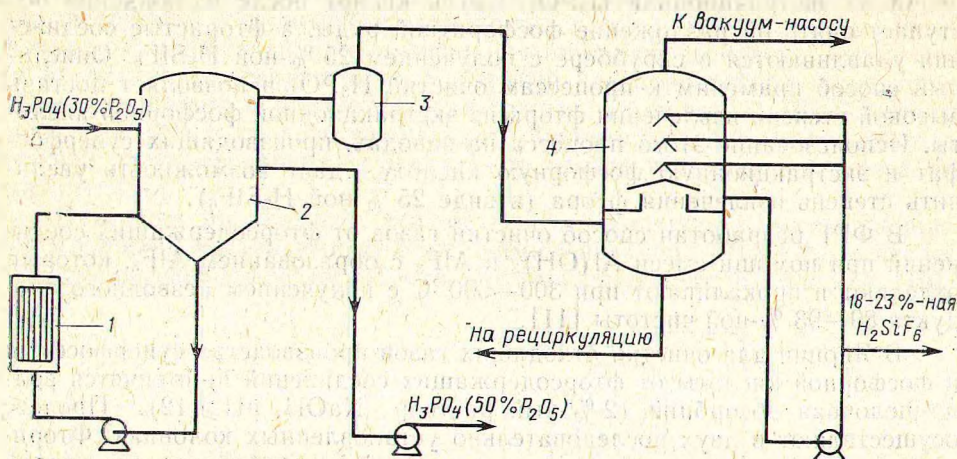


Рис. 3. Схема абсорбции фторсодержащих газов по процессу Fisons/Swift:

1 — холодильник; 2 — выпарной аппарат раствора H_3PO_4 ; 3 — каплеуловитель; 4 — абсорбер

$0,08 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Основное преимущество аппарата состоит в том, что почти полностью отсутствует отложение осадка.

Фирма Swift and Co. разработала процесс абсорбции фтористых газов производства экстракционной фосфорной кислоты водой под вакуумом. Недостатком процесса является высокое содержание соедине-

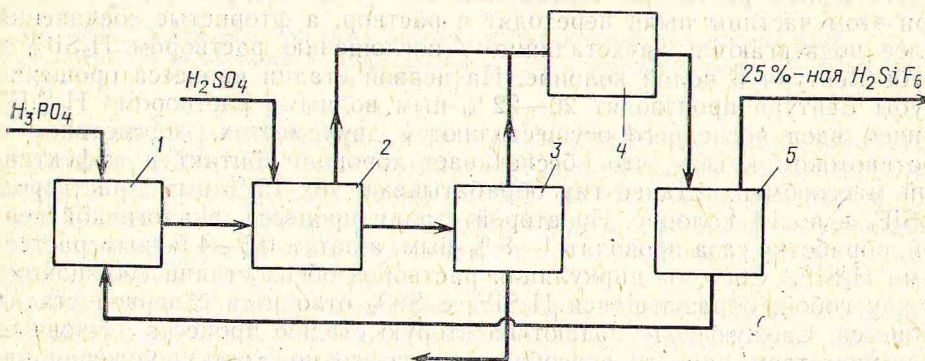


Рис. 4. Схема процесса USSAC:

1 — смесительная емкость; 2 — система разбавления H_2SO_4 ; 3 — скоростной холодильник; 4 — скруббер; 5 — фильтр SiO_2

ний фосфора в H_2SiF_6 . Затем фирма Fisons усовершенствовала этот процесс, который называется сейчас Fisons/Swift. Он внедрен в промышленном масштабе фирмой Dopau Chemie в Австрии. Технологическая схема представлена на рис. 3 [4]. Отделение паров производят на специально сконструированной тарелке в сепараторе, после чего газы, практически не содержащие соединений фосфора, поступают в абсорбционную башню, где получается 18—23 %-ная кремнефтористоводородная кислота; концентрация фосфорсодержащих соединений (в пересчете на P_2O_5) составляет $0,002-0,01 \%$.

Другой процесс, разработанный в США фирмой US Agrichemicals Div., United States Steel Corp. (USS AC), внедрен в 1970 г. на заводе в Форте-Мейд (шт. Флорида). Схема этого процесса представлена на рис. 4 [4]. 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 фосфоритной руды, а фтористые соединения улавливаются в скруббере с получением 25 %-ной H_2SiF_6 . Описанный способ применим к процессам 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 увеличить степень извлечения фтора (в виде 25 %-ной H_2SiF_6).

В ФРГ разработан способ очистки газов от фторсодержащих соединений при помощи смеси $Al(OH)_3$ и AlF_3 с образованием AlF_3 , который отделяют и прокаливают при 300—600 °С с получением безводного продукта 89—93 %-ной чистоты [11].

В Японии для очистки отходящих газов производства суперфосфата и фосфорной кислоты от фторсодержащих соединений применяется водно-щелочная абсорбция (2 %-ный раствор $NaOH$, $pH \geq 12$). Процесс осуществляют в двух последовательно установленных колоннах. Фтористые соединения выводятся из цикла в виде фторсиликатов (из первой колонны). Высокое pH абсорбционного раствора предотвращает забивание колонны и обеспечивает высокую степень очистки отходящих газов. Концентрация фтора при очистке газов производства двойного суперфосфата уже после первой стадии очистки снижается до 13 мг/м^3 [14].

Представляет интерес процесс очистки от фторсодержащих газов, разработанный в ФРГ, который применяется для запыленных газов переработки фосфатов [15]. Вначале газ обрабатывают в трубопроводе 65—78 %-ным раствором H_2SO_4 или 30—40 %-ным раствором H_3PO_4 . При этом частицы пыли переходят в раствор, а фтористые соединения далее подвергаются двухстадийному поглощению раствором H_2SiF_6 в трубе Вентури и полой колонне. На первой стадии процесса орошение трубы Вентури производят 20—22 %-ным водным раствором H_2SiF_6 , причем ввод последнего осуществляют в двух местах, прямооток и противоток к газу, что обеспечивает хороший контакт и эффективный массообмен. Далее газ обрабатывают 8—15 %-ным раствором H_2SiF_6 в полой колонне. На второй стадии процесса, аналогичной первой, обработку газа проводят 4—8 %-ным, а затем 0,5—4 %-ными растворами H_2SiF_6 . Системы циркуляции растворов обеих стадий сообщаются между собой; образующаяся H_2SiF_6 с SiO_2 отводится с первой стадии процесса. Свежую воду подают на вторую стадию процесса. Основным преимуществом данного способа является возможность получения чистой и концентрированной H_2SiF_6 . Однако использование двухстадийного процесса абсорбции с двумя ступенями на каждой стадии придает методу громоздкость с точки зрения аппаратного оформления и требует дополнительных капитальных затрат на его осуществление.

В Великобритании запатентован метод очистки газа от тумана фосфорной кислоты с использованием сепаратора ударного типа, заполненного полиэтиленовыми шариками. После отделения капель фосфорной кислоты очистка газа от соединений фтора производится раствором H_2SiF_6 . Это позволяет получать H_2SiF_6 , свободную от примесей H_3PO_4 , и использовать ее для дальнейшей переработки [16].

В США разработан 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 [17].

Фирма Stauffer Chemical Co. (США) разработала способ извлечения фтористых соединений из отходящих газов цехов по производству фосфорных удобрений при помощи прямоточного абсорбера, состоящего из циклонных сепараторов. В верхней части абсорбера происходит отделение тумана и обработка газа водным раствором H_2SiF_6 . По ходу движения газа и кислоты происходит концентрирование последней, и в нижней части абсорбера осуществляют отделение очищенного газа от кислоты [18].

В Японии предложено обрабатывать отходящие фторсодержащие газы водными растворами, содержащими CaCl_2 , при pH 4—5,5 с последующей регенерацией абсорбента, рециркулирующего в процессе [19].

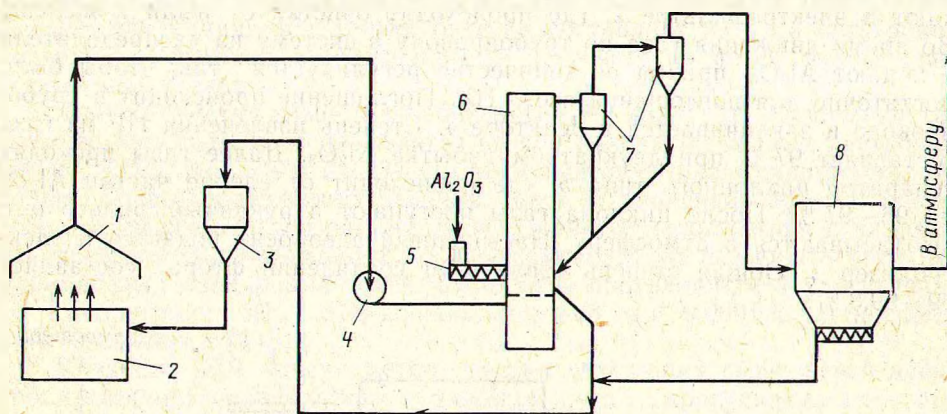


Рис. 5. Схема очистки газов производства алюминия при помощи Al_2O_3 :
1 — колпак для отсоса газов; 2 — электролизер; 3 — промежуточный сборник; 4 — вентилятор;
5 — питатель; 6 — колонна адсорбции; 7 — циклон; 8 — электрофильтр

Работа [20] посвящена также исследованию абсорбционной очистки газов от HF и SiF_4 с использованием различных систем «газ — жидкость». В ней изучены механизмы процессов абсорбции, приведены возможные варианты аппаратурного оформления, даны технико-экономические расчеты различных методов очистки и рекомендации по выбору наиболее приемлемого варианта.

Фторсодержащие газы производства алюминия. Другим значительным потенциальным источником выделения фтористых газов является алюминиевая промышленность.

В отличие от способов мокрой очистки, используемых для извлечения фтористых соединений из газов производства удобрений, методы очистки газов алюминиевой промышленности от фторсодержащих веществ являются, преимущественно, сухой очисткой и основываются на пропускании газа через слой адсорбента. Процесс фирмы Alcoa-398 заключается в следующем: газы, содержащие HF и частицы фторидов, пропускают через псевдооживленный слой Al_2O_3 , который после насыщения фтористыми соединениями используют для производства алюминия [21]. Таким образом, сорбент не требует регенерации, а фтор в виде фтористого алюминия возвращается в процесс выплавки алюминия. Температура адсорбции 65—160 °С, толщина адсорбционного слоя 50—300 мм. Степень извлечения газообразных соединений фтора — 99,2 %, а частиц — 90 %. Концентрация фтора на входе — 100—200 мг/м³,

а на выходе — 3 мг/м^3 . На рис. 5 приводится технологическая схема подобного процесса, внедренного в США на заводе фирм Metallgesellschaft AG и Vereinigte Aluminiumwerk AG [22]. С помощью колпака 1 газы из электролизера 2 производства алюминия собираются и подаются в подрешеточную часть адсорбционной колонны 6, где происходит взаимодействие HF с частицами Al_2O_3 , находящимися в кипящем слое. В циклонах 7 происходит улавливание Al_2O_3 , который затем подают в шахтную зону колонны 6. Отработанный адсорбент выгружают из нижней части колонны и подают в электролизер 2. Свежий Al_2O_3 непрерывно поступает через питатель 5 для поддержания постоянного уровня кипящего слоя. Отходящие газы из циклонов 7 поступают в электрофильтр 8, где их окончательно очищают от частиц Al_2O_3 , после чего выбрасывают в атмосферу.

Другой процесс, разработанный в Швеции фирмой A/B Svenska Flakt-Fabriken, используется для очистки отходящих газов производства алюминия на электродах Содерберга (рис. 6) [23]. Такие газы содержат значительное количество смолы ($10\text{--}100 \text{ мг/нм}^3$), которую извлекают в электрофильтре 2, где происходит очистка от пыли и железа. Во время движения газа по трубопроводу в систему из распределителя 3 подают Al_2O_3 , причем ее количество регулируется так, чтобы было достаточно для поглощения всего HF. Поглощение происходит в трубопроводе и заканчивается в реакторе 4. Степень извлечения HF из газа составляет 97% при двукратном избытке Al_2O_3 . Далее газы проходят сепаратор циклонного типа 5, где происходит отделение частиц Al_2O_3 на 95—97%. После циклона газы поступают в рукавный фильтр 6 и выбрасываются в атмосферу. Насыщенный адсорбент подается в электролизер 1. Общая степень извлечения соединений фтора составляет 99—99,8%.

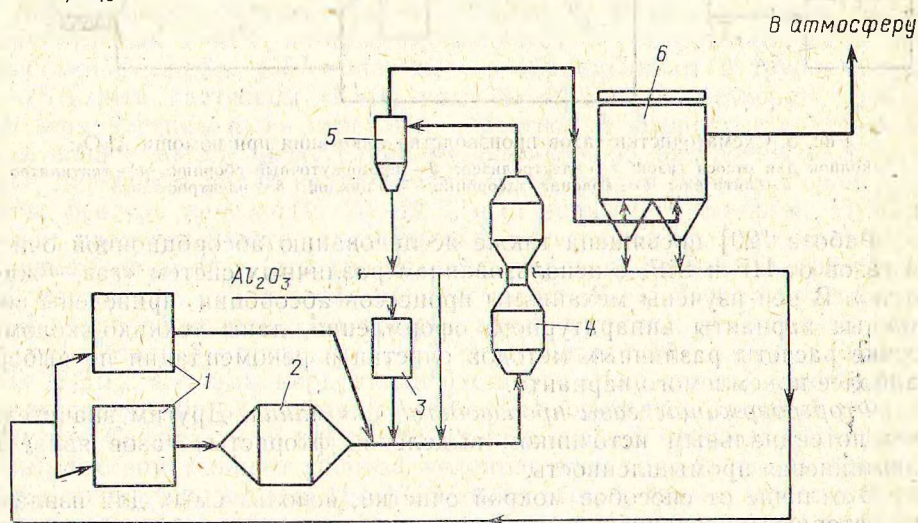


Рис. 6. Схема очистки газов производства алюминия от HF:

1 — печь-электролизер; 2 — электрофильтр; 3 — промежуточный распределитель Al_2O_3 ; 4 — реактор-адсорбер; 5 — циклон-сепаратор; 6 — рукавный фильтр

В США запатентован процесс, разработанный фирмой Fuller Co., в котором извлечение фтористых соединений из газов производства алюминия осуществляется в две стадии при помощи Al_2O_3 , контактирующей с газами в противотоке. Отделение адсорбента производится в циклонах: отработанный Al_2O_3 возвращают в электролизеры [24].

В США запатентован метод очистки отходящих газов от фтористых соединений, смолы и твердых фторидов также при помощи Al_2O_3 [25].

Ввод последнего производится в трубопровод, по которому движется газ со скоростью 15,3—45,7 м/с. Далее взвесь Al_2O_3 в воздухе поступает через распределительную решетку в реактор, работающий в турбулентном режиме. Очищенные от фтористых соединений и других примесей газы выбрасываются через рукавный фильтр в атмосферу. Отработанный адсорбент выгружают из реактора и подают в электролизеры.

Японская фирма Sumitomo Aluminium Smelting Co., Ltd. запатентовала в США метод абсорбции фтористых газов при помощи водной суспензии Al_2O_3 и AlF_3 ($\text{pH} < 6$, концентрация $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%$). HF реагирует с Al_2O_3 , образуя $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который отделяют от жидкой фазы, а маточный раствор возвращают на абсорбцию. Моногидрат $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ прокаливают при 500°C , получают 89—90%-ный AlF_3 . Суспензия Al_2O_3 используется в 100—200%-ном избытке [26].

Известны также способы очистки газов производства алюминия от соединений фтора при помощи щелочных сорбентов, приготовленных в виде твердых частиц, водного раствора или сорбционного слоя на носителе [27—29]. В качестве твердого сорбента используют частицы Na_3AlO_3 и Na_2CO_3 размером 3—6 мм для стационарного слоя и 1—3 мм — для кипящего. Степень очистки составляет 99%, а остаточное содержание фтористых соединений (в пересчете на фтор) в газе снижается до 0,1 мг/л.

Способ очистки газов, разработанный фирмой Teller Environmental Systems Inc. (США), основывается на использовании водных растворов NaOH , KOH , Na_2CO_3 и K_2CO_3 . По этому методу можно очищать газ не только от фторсодержащих веществ, но и от диоксида серы. Получаемые в процессе очистки растворимые фтористые соли натрия и калия и их сульфиты обрабатывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выводят из системы в виде нерастворимых кальциевых солей. Обработка производится двухступенчатой. Концентрация HF и SO_2 снижается с 0,03 до 0,0001% для каждого компонента [13].

В работе [30] описан метод очистки отходящих газов печей электролитического производства алюминия путем пропускания их через мокрый электрофильтр и скруббер, смонтированные в одном аппарате. В качестве абсорбента используют воду, орошающую электрофильтр и скруббер. Эффективность очистки газов от HF и фторидов составляет ~95%.

Согласно патенту ФРГ, отходящие газы, получаемые в производстве алюминия и содержащие HF , очищают в системе скрубберов, орошаемых водой. В верхней части скрубберы снабжены сепаратором для отделения капель жидкости, внутри аппарат заполнен насадкой в виде шариков. Очищаемый газ с начальной температурой 80°C последовательно проходит противотоком к движущейся жидкости два скруббера. Промывная жидкость из первого скруббера после отстаивания подается на орошение второго. Осадок из отстойника нейтрализуется водным раствором Na_2CO_3 или NaOH . Получаемый при этом твердый продукт подвергают захоронению, а жидкость используют для орошения скрубберов [31].

Очистка отходящих газов производства стекла и керамики от фтористых соединений. Отходящие газы производства стекла и керамики содержат соединения фтора преимущественно в виде HF . Трудности извлечения HF из этих газов обусловлены, во-первых, низкой концентрацией HF в отходящих газах, а во-вторых, их высокой температурой. Кроме того, объем получаемых в этих производствах газов весьма значителен, и поэтому требуется высокопроизводительное оборудование для их охлаждения и последующей очистки. В процессах извлечения HF из рассматриваемых газов трудно получить продукт, который может быть использован в качестве сырьевого материала. Среди известных методов очистки отходящих газов стекольных и керамических производств от

соединений фтора преобладают способы сухой очистки, основанные на взаимодействии HF со щелочными реагентами при повышенных температурах.

Фирма United Mcbill Corp. (США) разработала способ очистки отходящих газов производства стекла от соединений фтора путем впрыскивания раствора NaOH или Na₂CO₃ в полую колонну при повышенной температуре [32]. Вначале происходит подогрев вводимого раствора, затем — взаимодействие HF с каплями раствора с последующим испарением влаги. Отделение получаемых твердых частиц происходит в электрофильтре. Температура выходящего из колонны газа колеблется в пределах 125—315 °С. Размеры башни: диаметр — 1,5 м, высота — 6,4 м. Время пребывания газа в колонне 10—20 с, ввод раствора производится в количестве 9,5 л/мин при помощи трех форсунок. При увеличении соотношения NaOH или Na₂CO₃ к HF степень извлечения HF увеличивается и достигает 90 % при соотношении Na₂CO₃ : HF равно 2 : 1 и NaOH : HF равно 3 : 1. Использование Na₂CO₃ в два раза дешевле, чем NaOH. Основным преимуществом данного метода является его бесточность. Получаемый продукт содержит соединения фтора в концентрациях, достаточных для его использования в качестве фтористого сырья.

Другой способ очистки газов производства стекла, разработанный японской фирмой Asahi Fibre Glass Co., Ltd. и запатентованный во Франции, основывается на взаимодействии предварительно охлажденного до 150—400 °С газа с частицами Ca(OH)₂ размером менее 0,044 мкм [33]. Ca(OH)₂ распыляется в трубопровод, по которому движется газ, после чего газовая суспензия поступает в рукавные фильтры, где происходит удаление CaF₂ и Ca(OH)₂. Температура фильтрации находится в пределах 150—200 °С. Получаемый в рукавных фильтрах продукт возвращается на стадию варки стекломассы.

В ФРГ на предприятиях по производству керамики устанавливают ПДК в зависимости от производительности завода. Например, для печей обжига производительностью 50 т/сут ПДК фтористого водорода в отходящем газе составляет 60 мг/м³, а при производительности печи 200—300 т/сут — 30 мг/м³ [34]. Для достижения существующих стандартов используют высотные трубы от 50 до 100 м. Очевидно, такой подход не решает самой проблемы утилизации фтористых газов, так как рассеивание HF в атмосфере приводит к образованию фторидов либо других токсичных соединений.

В Японии предлагают очистку от фторсодержащих веществ отходящих газов керамической промышленности при помощи водных растворов солей Na₂SO₄, MgSO₄, ZnSO₄, NaCl, MgCl₂, CuCl₂ и т. д. Обработку проводят в полых или насадочных колоннах, либо в скрубберах Вентури. Абсорбционный раствор обрабатывают специальными реагентами для отделения фторидов [35].

В ГДР запатентован абсорбционный метод удаления фторсодержащих примесей из отходящих газов производства стекла и керамики и металлургических предприятий с помощью водной суспензии Ca(OH)₂. Отличительной особенностью способа является то, что перед фильтрацией образующихся твердых веществ в раствор вводят соль кальция в количестве 5 % веса твердого осадка для поддержания pH 9—12 [36].

В ГДР для этих же целей используют 30 %-ную водную суспензию CaCO₃ при pH 6,5—8. Абсорбент берут в 50 %-ном избытке, необходимом для нейтрализации кислых газов. Процесс проводят при 60—90 °С. Полученный во время абсорбции осадок CaF₂ используют в цементной промышленности [37].

В работе [38] обсуждают различные мероприятия по снижению выбросов фтористых соединений в атмосферу керамическими предприятиями ФРГ. Дан технико-экономический анализ абсорбционных и ад-

сорбционных методов извлечения HF из отходящих газов. Эффективность использования абсорбционных методов очень высока, хотя затраты на их осуществление значительно выше, чем в случае адсорбционных методов. Однако адсорбционные способы очистки газа от HF не позволяют достичь содержания HF в отходящих газах менее 30 мг/м³. Авторы приходят к заключению, что установка высотных (выше 100 м) труб на предприятиях с производительностью 250—300 т/сут кирпича может стать одним из вариантов достижения установленных по HF нормативов.

Переработка кремнефтористоводородной кислоты

Наиболее приемлемым, как с технологической, так и с экономической точки зрения, процессом извлечения фтористых соединений является абсорбция водой, в результате которой образуется кремнефтористоводородная кислота. Во многих случаях она может служить сырьем для производства ряда фторсодержащих соединений. На схеме (рис. 7) приведены пути использования H₂SiF₆ в качестве сырья. Раствор H₂SiF₆ применяют для производства кремнефторидов калия и

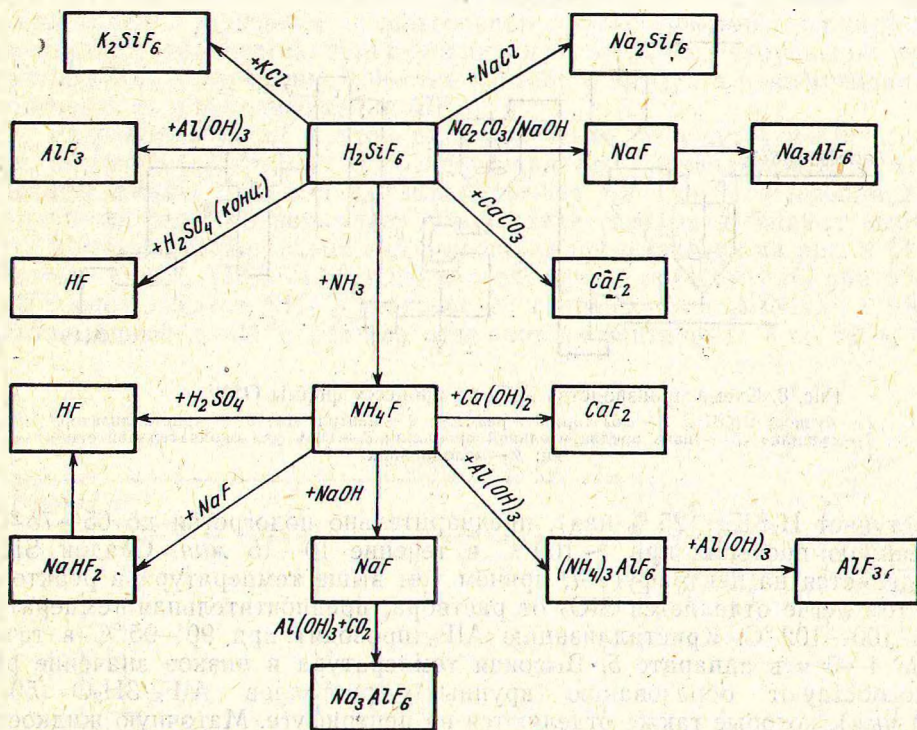
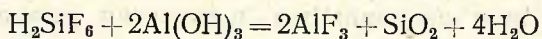


Рис. 7. Пути переработки кремнефтористоводородной кислоты на фтористые соединения

натрия, синтетических фторидов кальция, натрия и алюминия, криолита, а также плавиковой кислоты. Другой путь получения фторидов возможен через стадию взаимодействия H₂SiF₆ с аммиаком с последующим использованием фторида аммония для производства бифторидов и фторидов и плавиковой кислоты. Последний способ применяется в тех случаях, когда абсорбцию фтористых газов проводят аммиачными растворами. Наиболее важными продуктами переработки H₂SiF₆ являются фториды алюминия и кальция, криолит, кремнефториды и плавиковая кислота.

Методы производства криолита и фторида алюминия давно освоены в промышленном масштабе. Они основаны на нейтрализации H_2SiF_6 содой или $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим отделением SiO_2 и отличаются друг от друга концентрацией используемой кислоты, а также температурой отдельных стадий процесса и значениями pH.

Производство фторида алюминия. В большинстве случаев AlF_3 из H_2SiF_6 осуществляют по реакции:



Образующийся кремнегель отделяют фильтрованием от раствора AlF_3 , который при определенных условиях (pH и температура) образует пересыщенные растворы. Далее AlF_3 поступает на стадию кристаллизации, в результате которой из пересыщенного раствора выпадает осадок $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Последний отделяют от маточного раствора и прокаливают при $550\text{--}600^\circ\text{C}$ до получения безводного AlF_3 .

Этот процесс достаточно хорошо освоен в промышленном масштабе фирмой Chemie Linz (Австрия) [39, 40]. На рис. 8 представлена схема процесса, разработанного этой фирмой на заводе в г. Линце [41, 42]. Через бункер 1 и дозатор 2 подается $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реактор 3, в который

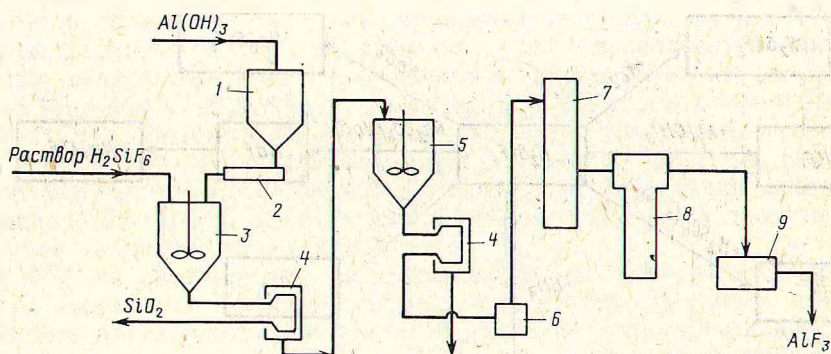


Рис. 8. Схема производства AlF_3 по процессу фирмы OSW:

1 — бункер $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2 — дозатор; 3 — реактор; 4 — центрифуга; 5 — кристаллизатор; 6 — сушилка; 7 — печь предварительной прокалики; 8 — печь для окончательной сушки; 9 — холодильник

поступает H_2SiF_6 (25 %-ная), предварительно подогретая до $65\text{--}75^\circ\text{C}$. Реакцию проводят при $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение $10\text{--}15$ мин. Осадок SiO_2 отделяется на центрифуге 4, причем чем выше температура в реакторе 3, тем легче отделяется SiO_2 от раствора; предпочтительная температура $100\text{--}102^\circ\text{C}$. Кристаллизацию AlF_3 проводят при $90\text{--}95^\circ\text{C}$ в течение $4\text{--}5$ ч в аппарате 5. Высокая температура и низкое значение pH способствуют образованию крупных кристаллов $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($50\text{--}80$ мкм), которые также отделяются на центрифуге. Маточную жидкость частично используют на стадии абсорбции отходящих фторсодержащих газов. Сушку и дегидратацию проводят в кипящем слое в две стадии: вначале при $135\text{--}205^\circ\text{C}$ (чтобы избежать гидролиза AlF_3), а затем при $570\text{--}600^\circ\text{C}$. Все газовые потоки данного производства собирают и обрабатывают известковой суспензией. Готовый продукт содержит часто повышенное количество фосфорсодержащих веществ — $\sim 1\%$ (в пересчете на P_2O_5), что нежелательно при использовании его в качестве флюса в производстве алюминия. Этот процесс широко используется в промышленном масштабе.

Известны также способы производства AlF_3 при повышенном давлении и температуре, позволяющие получать $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [43]. К ним относится процесс, разработанный в Институте неорганической химии в

г. Ливиче (ПНР). Кристаллизацию $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводят под давлением [44]. Кремнефтористоводородную кислоту (10—20 %-ную) предварительно подогревают до 70°C , подают в реактор, вводят $(\text{FeF}_2)_2\text{SiF}_6$ для удаления фосфатов из раствора H_2SiF_6 , а затем $\text{Al}(\text{OH})_3$. Реакцию проводят при $70\text{--}100^\circ\text{C}$. Образующиеся SiO_2 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ отделяют на центрифуге. Кристаллизацию проводят в автоклаве 4 при $\sim 150^\circ\text{C}$ при обогреве паром высокого давления в течение 1 ч. В результате получается продукт состава $\text{AlF}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. В процессе используют в качестве затравки $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 50—100 г/л. Кристаллы $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отделяют на центрифуге, а маточный раствор, содержащий 20—30 г/л AlF_3 и 5—10 г/л H_2SiF_6 , используют либо для обработки отходящих газов, либо перерабатывают известными методами. Дегидратацию $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводят в две стадии в псевдооживленном слое: вначале при 200°C , а затем — при 600°C . Получают готовый продукт высокой плотности ($2,9 \text{ г/см}^3$) состава: $\text{AlF}_3 > 95\%$, фосфорсодержащие вещества (в пересчете на P_2O_5) $< 0,03\%$, $\text{SiO}_2 < 0,1\%$, $\text{H}_2\text{O} < 0,5\%$. Маточный раствор используют либо для производства криолита, либо для получения хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$).

Преимуществами данного процесса по сравнению с традиционными методами являются: снижение энергетических затрат (при сушке и кристаллизации), улучшение использования производственной территории, уменьшение количества рециркуляционной затравки, укрупнение кристаллов SiO_2 и улучшение качества конечного продукта с возможностью получения α - и β -модификаций AlF_3 .

Разработан также другой путь получения фторида алюминия: через аммонийный криолит с последующим его превращением в AlF_3 . Процесс фирмы Unie van Kunststembabriken NV (UKF) (Нидерланды) отличается тем, что исключает образование газовых и жидких выбросов. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 9 [45]. Раствор H_2SiF_6 (16,5—17 %) взаимодействует с жидким NH_3 при 80°C и 2 %-ном избытке NH_3 в реакторе 1 с образованием NH_4F и SiO_2 . Охлажденный до 35°C раствор отделяют на центрифуге 3 от SiO_2 , ко-

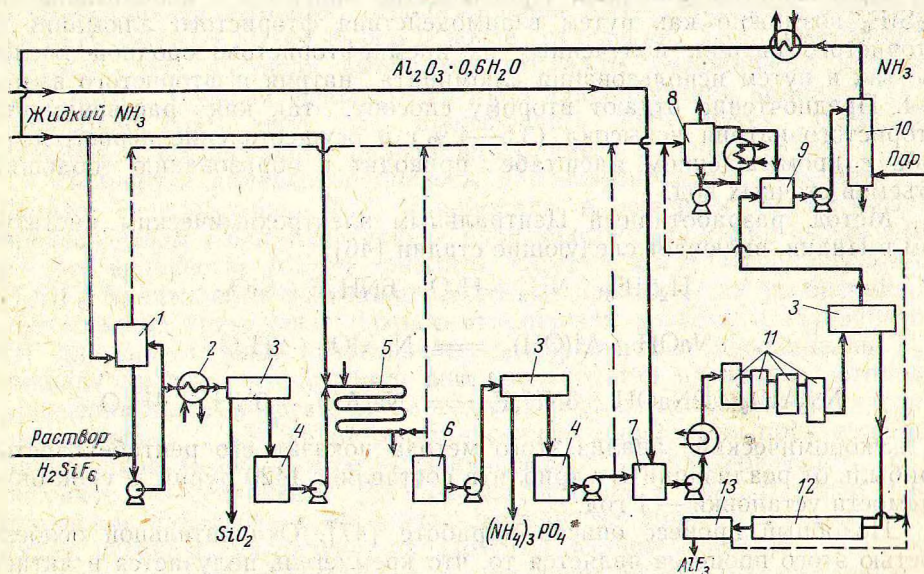
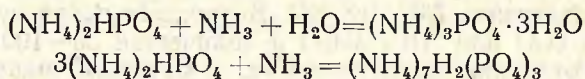


Рис. 9. Схема производства AlF_3 фирмы UKF:

1 — реактор аммонизации; 2 — холодильник; 3 — центрифуга; 4 — сборник; 5 — скребковый кристаллизатор; 6 — кристаллизатор; 7 — смеситель; 8 — абсорбер; 9 — сборник аммиачного фильтра; 10 — отдувочная колонна; 11 — реакторы-автоклавы; 12 — барабанная печь; 13 — шпорокалочная печь

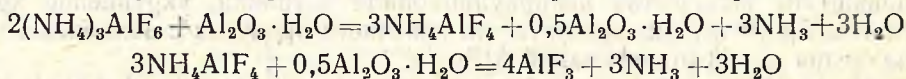
торый после сушки может применяться в качестве наполнителя в производстве красок или пластмасс, или использоваться на стадии разложения фосфатных руд. Удаление соединений фосфора, присутствующих в растворе в виде $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, происходит при 40°C и давлении $0,39 \text{ МПа}$. При этом раствор, полученный на первой стадии, поступает вначале в скребковый кристаллизатор 5, куда подается и жидкий NH_3 , и происходят следующие реакции:



Раствор охлаждают до 15°C и при атмосферном давлении из раствора выпадает смесь образовавшихся кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$, отделяемая на центрифуге 3. Для поглощения NH_4F из раствора используют полупродукт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$, получаемый путем дегидратации $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $220\text{--}230^\circ\text{C}$. Реакция проходит при давлении $0,87 \text{ МПа}$ и 105°C в течение 1 ч:



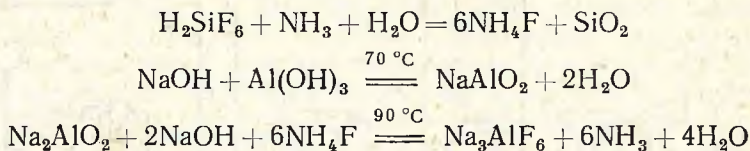
Далее смесь охлаждают до 35°C , центрифугированием отделяют осадок, состоящий из аммонийного криолита и оксида алюминия, который затем сушат в барабанной печи 12 и прокалывают при $200\text{--}220^\circ\text{C}$:



Продукт представляет собой β -модификацию фтористого алюминия. Он может использоваться в качестве катализатора процессов изомеризации и полимеризации олефинов, а также в процессе крекинга кумола в пропилен и бензол. Для улучшения каталитических свойств фтористого алюминия на стадии подготовки полупродукта могут быть включены специальные добавки. Выделяющийся на всех стадиях процесса аммиак абсорбируется водой в колонне 8. Аммиачные воды объединяют и отгоняют аммиак в отдувочной колонне 10.

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

Метод, разработанный Центральным электрохимическим институтом в Индии, включает следующие стадии [46]:



Экономический анализ этого метода показал его рентабельность: прибыль от реализации 1 т криолита составляет 1420 рупий, а срок окупаемости установки — 1 год.

Подобный процесс описан в работе [47]. Отличительной особенностью этого процесса является то, что кремнегель получается в активной форме и может быть использован в качестве наполнителя. Схема процесса приведена на рис. 10. Раствор H_2SiF_6 охлаждают и ступенчато нейтрализуют NH_3 сначала до pH 4 (степень нейтрализации — 24 %) в реакторе 1 при 35°C . Температура поддерживается за счет охлажде-

ния раствора в наружном графитовом теплообменнике. На второй стадии раствор подщелачивают до pH 9, при этом активный SiO_2 выпадает в осадок. Отделение последнего производится на ленточном вакуум-фильтре 2. После промывки SiO_2 поступает в сушилку 3, температура в которой поддерживается не выше 116°C . Взаимодействие фторида аммония с алюминатом натрия происходит при 50°C . Аммиак регенерируют в абсорбере 6 и возвращают в цикл. Процесс отличается небольшим объемом отходов. Это промывные воды из фильтров, содержащие 1 %-ный раствор NH_4OH и NH_4F и отходящие газы сушилок, не нуждающиеся в дополнительной обработке.

Метод получения криолита, разработанный фирмой TVA (США), заключается в том, что абсорбцию фторсодержащих газов проводят

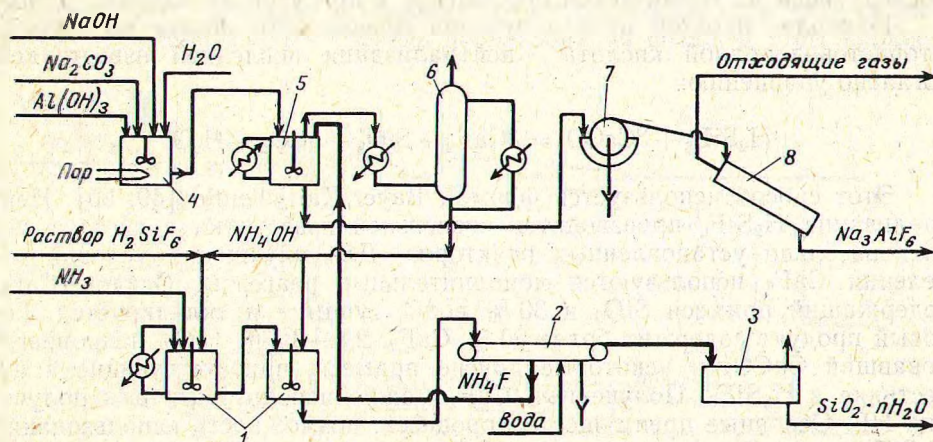


Рис. 10. Схема процесса получения криолита:

1 — реакторы ступенчатой аммонизации; 2 — ленточный вакуум-фильтр; 3 — сушилка; 4 — реактор получения алюмината натрия; 5 — реактор получения криолита; 6 — абсорбер; 7 — барабанный вакуум-фильтр; 8 — сушилка для криолита

при помощи NH_4OH и AlF_3 при pH 5—6 с получением смеси фторида и фторсиликата аммония. Для осаждения SiO_2 к раствору добавляют раствор NH_4OH до pH 8—9,5 и после отделения SiO_2 смешивают с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Из раствора выпадают кристаллы аммонийного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, который используется либо для получения криолита путем добавления соды, либо для производства AlF_3 путем добавления $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующей кальцинацией смеси в печи [48].

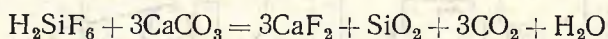
Получение плавиковой кислоты или газообразного фтористого водорода. Использование AlF_3 и криолита в основном ограничивается производством алюминия. Однако производство алюминия не потребляет того количества AlF_3 и криолита, которые могут быть получены из H_2SiF_6 , являющейся побочным продуктом производства удобрений. Более широкое применение находят плавиковая кислота и газообразный HF для синтеза ряда неорганических и органических соединений. Плавиковая кислота используется для производства различных фторидов, применяется в качестве катализаторов (фториды серебра, марганца, цезия, бора и т. д.). HF является исходным сырьем для получения фторидов урана. Безводный HF — основной реагент при производстве фторорганических соединений (пластмассы, фреоны и др.). В связи с расширением производств органического синтеза спрос на эти продукты будет, очевидно, увеличиваться. Поэтому особого внимания заслуживают процессы непосредственного превращения H_2SiF_6 в плавиковую кислоту или газообразный HF.

Традиционные методы производства плавиковой кислоты основываются на разложении природного плавикового шпата серной кислотой

с последующим улавливанием газообразного HF водой. Однако запасы плавикового шпата быстро истощаются, и поэтому актуальной проблемой сегодняшнего дня является его замена на другое фтористое сырье. Таким источником является H_2SiF_6 , получаемая при переработке фосфатов. В настоящее время известно несколько путей переработки H_2SiF_6 в жидкий или газообразный HF: через синтетический плавиковый шпат; термическим или сернокислотным разложением H_2SiF_6 ; через кремнефториды с последующим гидролизом NH_4OH во фториды, перерабатываемые затем в безводный HF.

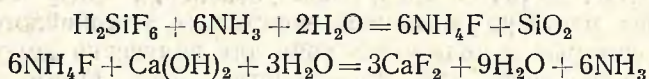
Получение жидкого или газообразного HF через плавиковый шпат возможно либо путем синтеза CaF_2 и переработки его на HF известными способами, либо путем одновременного осаждения CaF_2 и SiO_2 с последующей их термической обработкой в присутствии водяных паров.

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



Этот способ используется фирмой Bayer/Kali-chemie [49, 50]. Нейтрализация H_2SiF_6 производится суспензией известняка в системе последовательно установленных реакторов. Для улучшения условий отделения CaF_2 используются дополнительные реагенты. Осадок CaF_2 , содержащий примеси SiO_2 и 30 % воды, сушится и складывается. Готовый продукт содержит более 90 % CaF_2 , 2,5—3,5 % SiO_2 , непрореагировавший $CaCO_3$ и некоторые другие примеси, присутствующие в известняке и H_2SiF_6 . Полученный CaF_2 можно использовать для получения HF. Основные преимущества процесса: возможность использования H_2SiF_6 с низкой концентрацией (10 % и ниже); невысокие капитальные расходы; себестоимость синтетического CaF_2 не превышает себестоимости природного флюорита. Продукт может храниться на складе длительное время.

Горное бюро США также разработало технологию получения CaF_2 [51]. На первой стадии происходит отделение кремнегеля путем обработки H_2SiF_6 аммиаком при pH 9:



Аммонизацию H_2SiF_6 проводят при 40—50 °C и небольшом разрежении (6,7 кПа). Нейтрализацию осуществляют вначале смесью воздуха с NH_3 до pH-6, а заканчивают ее NH_3 при pH-9. При этом 99 % SiO_2 осаждается из раствора; избыток NH_3 составляет 150 %. Сухой SiO_2 загрязнен соединениями кальция и фосфора. В качестве примера можно привести состав кремнегеля, прокаленного при 1000 °C в течение 1 ч (%): SiO_2 — 87,3; CaO — 5,5; P_2O_5 — 7,2; F < 0,5; NH_3 < 0,2.

Вторую стадию процесса проводят при 70—75 °C; аммиак рециркулирует, CaF_2 отделяют на фильтре и сушат при 150 °C в течение 2 ч. Состав продукта (%): CaF_2 — 97,9; SiO_2 — 0,73; $CaCO_3$ — 1,36; P_2O_5 < 0,1; Si < 0,5; H_2O < 0,26. Общая степень превращения H_2SiF_6 в CaF_2 в данном процессе составляет 95—97 %. Далее синтетический флюорит может быть переработан традиционным методом на безводный HF.

Другой путь получения HF через стадию CaF_2 , разработанный Горным бюро США, основан на одновременном осаждении CaF_2 и SiO_2 путем нейтрализации H_2SiF_6 известью [41, 48, 52]:

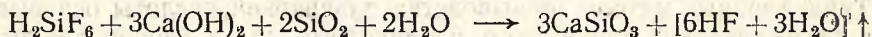


Схема этого процесса представлена на рис. 12. Нейтрализация H_2SiF_6 аммиаком производится в реакторе 1 с мешалкой, где образуется SiO_2 , который затем отделяется на фильтре 2. Затем NH_4F взаимодействует с рециркулирующим раствором KF с образованием KHF_2 в реакторе 3. Выделяющийся NH_3 подается на стадию нейтрализации, а раствор KHF_2 поступает в кристаллизатор 4. Осадок бифторида калия отделяют на центрифуге 5, промывают и подают в реактор 6, где с помощью суспензии NaF бифторид калия разлагается до KF с образованием $NaHF_2$; раствор KF рециркулирует в процессе. Бифторид натрия сушат в аппарате 7 и подают во вращающуюся барабанную печь 8, где при $300^\circ C$ он разлагается на NaF и HF . Выделяющийся HF охлаждают в башне 9, очищают от пыли, конденсируют в аппарате 10, пропускают

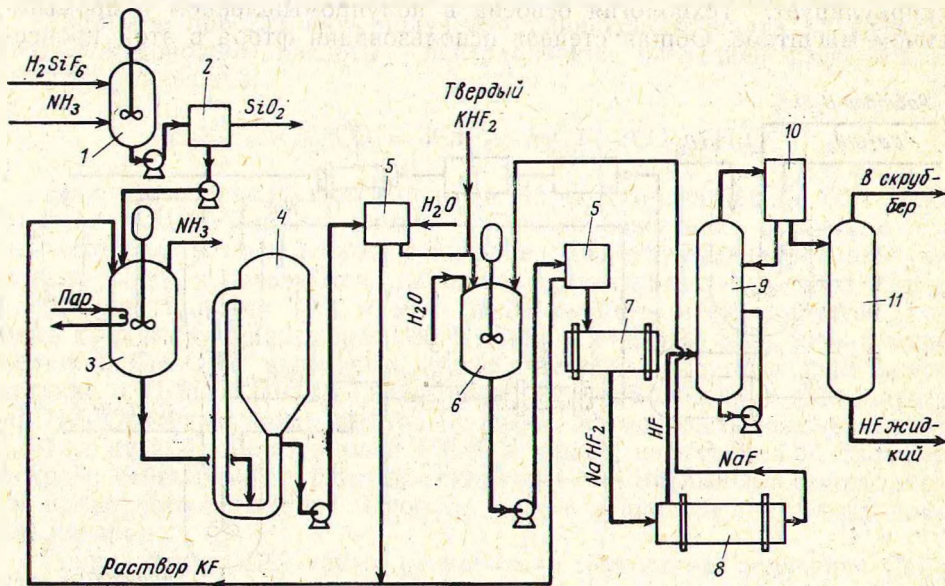


Рис. 12. Процесс получения безводного фтористого водорода по технологии фирмы Hanover:

1 — реактор аммонизации; 2 — фильтр для отделения SiO_2 ; 3 — реактор; 4 — кристаллизатор; 5 — центрифуга; 6 — реактор разложения; 7 — сушилка; 8 — барабанная печь; 9 — охлаждающая башня; 10 — конденсатор; 11 — ректификационная колонна

через ректификационную колонну 11. Маточная жидкость процесса кристаллизации KHF_2 содержит примесь фосфорсодержащих соединений, которые необходимо удалить. Эта операция производится путем обработки маточного раствора аммиаком в реакторе 6, в результате чего образуется $(NH_4)_3PO_4$, отделяемый на центрифуге 5.

Разработанный процесс ориентируется на использование 20 %-ной H_2SiF_6 ; применение менее концентрированных растворов требует некоторой модификации процесса. Расходные нормы реагентов на 1 т 99,9 % HF :

Раствор H_2SiF_6 (20 %), т	6,15
NH_3 (99,9 %-ный), кг	33
KOH , кг	5

В качестве побочного продукта получается кремнегель в количестве 513 кг на 1 т в активной форме.

В Польше запатентован способ получения HF через кремнефтористый калий [53]. Процесс состоит из следующих стадий:

получение K_2SiF_6 путем взаимодействия H_2SiF_6 с $KHSO_4$. Реакция проводится при комнатной температуре и интенсивном перемешивании;

обработка K_2SiF_6 аммиаком с получением смеси фторидов калия и аммония и последующим концентрированием образующегося раствора; получение плава бифторидов аммония и калия при 160—165 °С; разложение плава олеумом. Избыточный SO_3 используют для связывания воды. Отгонка HF происходит при 165—170 °С. Остаток, состоящий из бисульфатов калия и аммония, возвращается в начало процесса. Преимуществом этого метода является применение температур не выше 170 °С.

В США запатентован метод получения плавиковой кислоты путем обработки H_2SiF_6 аммиаком с последующим упариванием раствора NH_4F и разложением образующегося плава NH_4HF_2 серной кислотой.

Фирмой BUSS в Швейцарии разработан процесс термического разложения H_2SiF_6 [51].

Основные стадии процесса:

концентрирование и разложение H_2SiF_6 на HF и SiF_4 ;

абсорбция HF из смеси вода — HF — SiF_4 путем обработки последней органическими растворителями (гликолями, их эфирами и др.).

Десорбция HF из насыщенного растворителя производится под вакуумом. Абсорбент возвращается на стадию абсорбции, а пары HF конденсируются и затем проходят двухстадийную очистку от примесей SiO_2 и H_2SiF_6 в ректификационных колоннах. Тетрафторид кремния гидролизуеться, SiO_2 отделяется на фильтре, а кремнефтористоводородная кислота поступает в начало процесса.

Фирма The Willman Power Gas, Inc. (США) использует процесс разложения H_2SiF_6 серной кислотой [54].

Метод состоит из трех основных стадий:

концентрирование кремнефтористоводородной кислоты производится до 15—45 % H_2SiF_6 . Чем выше ее концентрация, тем меньше серной кислоты требуется на ее разложение. Концентрирование осуществляется путем абсорбции SiF_4 , выделяющегося при разложении H_2SiF_6 ;

разложение H_2SiF_6 проводится 98 %-ной H_2SO_4 , SiF_4 не поглощается серной кислотой и легко удаляется из зоны реакции. HF частично поглощается H_2SO_4 , однако при концентрации последней 50—75 % и повышенной температуре HF легко десорбируется из сернокислых растворов. Содержание соединений фтора в разбавленной серной кислоте после десорбции 0,1 % (в пересчете на фтор);

абсорбция HF производится холодной концентрированной H_2SO_4 с получением 15—30 %-ного раствора HF в серной кислоте. Далее этот раствор подогревают и из него удаляют HF . Флегма ректификационной колонны содержит ~98 % HF . H_2SO_4 с 5 %-ной примесью HF поступает в реактор на разложение H_2SiF_6 .

Экономический анализ процесса показал, что внедрение этой технологии наиболее рентабельно при производительности цеха 5—7,5 тыс. т HF в год.

В Польше разработан процесс, подобный рассмотренному выше [53]. Отличительной особенностью его технологии является то, что после разложения H_2SiF_6 смесь [H_2O — SiF_4 — HF — воздух] вначале сушат 95 %-ной H_2SO_4 , затем ее возвращают в реактор на разложение, а абсорбцию HF производят олеумом. Разбавленная H_2SO_4 используется в производстве суперфосфата. Такая технология может успешно применяться 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 соединениями фтора. Так, например, при использовании 45 %-ной H_2SiF_6 расход 95 %-ной H_2SO_4 , которая превращается в 75 %-ную H_2SO_4 , составляет ~2,5 т на 1 т H_2SiF_6 . При использовании менее концентрированной H_2SiF_6 этот объем увеличивается.

Основными источниками выделения фтористых соединений являются процессы переработки фосфатного сырья, производство алюминия, стекла и керамики, металлургические процессы, сжигание угля и т. д.

Утилизация фтористых соединений из отходящих технологических газов необходима по двум основным причинам. Во-первых, они представляют собой потенциальный источник сырья для производства фторидов и кремнефторидов, а во-вторых, в силу своей токсичности они должны быть извлечены из выбрасываемых газов для предупреждения загрязнения окружающей среды.

В связи с тем, что ежегодное потребление фосфатных руд в мире составляет ~100 млн. т и при этом 1,2 млн. т выделяющихся соединений фтора (в пересчете на фтор) может быть регенерировано в виде товарных фтористых продуктов, особое внимание уделяется проблеме извлечения фтористых соединений из отходящих газов переработки фосфатных руд.

В настоящее время разработан целый ряд методов обработки отходящих газов, содержащих соединения фтора. Они основываются на водной и щелочной абсорбции, на адсорбции при помощи твердых сорбентов (Al_2O_3 , CaO, цеолиты и другие). В качестве абсорбционной аппаратуры в этих процессах используются скрубберы Вентури, механические абсорберы с различными насадками, полые башни с разбрызгивающими устройствами, горизонтальные скрубберы с разбрызгивающими устройствами и слоями насадки (перекрестный тип), башни с самоочищающимися тарелками, аппараты с подвижной насадкой, с орошаемой взвешенной насадкой и с фонтанирующим слоем орошаемой насадки. Башни с разбрызгивающими устройствами (полые или горизонтальные), включающие слой насадки, хорошо зарекомендовали себя в промышленном масштабе. Аппараты с подвижной насадкой, с орошаемой взвешенной насадкой и с фонтанирующим слоем взвешенной насадки могут оказаться перспективными в будущем.

Фтористые соединения из отходящих газов производства простого суперфосфата, фосфорной кислоты и алюминия могут служить источниками фтористого сырья.

Наиболее рациональной является утилизация отходящих фторсодержащих газов производства алюминия при помощи адсорбции их Al_2O_3 или же при помощи $Al(OH)_3$ с последующим получением AlF_3 , используемым в том же производстве.

До сих пор остается трудной проблемой очистка отходящих газов производства стекла и керамики, металлургических газов и печей ТЭЦ. Рекомендуются способы сухой очистки газов с помощью щелочных реагентов при повышенных температурах для снижения концентрации фторсодержащих веществ до ПДК.

К наиболее широко распространенным промышленным методам переработки H_2SiF_6 относятся производства AlF_3 и криолита; получение кремнефторидов сдерживается уменьшением спроса на эти продукты. Основной тенденцией производства AlF_3 является разработка аммонийных методов, позволяющих получать также β -модификацию AlF_3 , которая используется в качестве катализатора.

В последние годы большое значение приобрели методы переработки H_2SiF_6 на жидкий и газообразный HF как наиболее удобное исходное сырье для производства различных фторидов. Очевидно, это направление будет развиваться в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sittig M. Environmental Sources and Emission Handbook. London, "Noyes Data Corp.", 1975.

2. Steiningger E. Making Fluorine Compounds from Waste Fluosilicic acid. Linz, "Oesterreichische stickstoffwerke AG", E/MG, 1972.
3. Chem. Engng Progress, 60, № 1, 53 (1964).
4. Phosphorus and Potassium, № 73, 35 (1974).
5. Economic Commission for Europe. Seminar on Air Pollution Problems of the Inorganic Chemical Industry. Geneva, 16 November, 1976, p. 10.
6. Chem. Age India, 27, № 12, 1023 (1976).
7. Moldovan I., Poponici N., Chivu G. The Technology of Mineral Fertilizers. London, "The British Sulphur Corp., Ltd.", 1969, p. 78, 141.
8. Economic Commission for Europe. Chemical Industry Committee. Seminar on the Chemical Industry and Environment. Warsaw, 3—8 December, 1973.
9. Phosphorus and Potassium, part I, № 53, 23 (1971).
10. Sittig M. Pollution, Detection and Monitoring Handbook. London, "Noyes Data Corp.", 1974.
11. Пат. ФРГ № 2612745 (1976).
12. Шушман Х., Вольфром В. Вопросы малоотходных и безотходных технологий. Сб. докладов Международного симпозиума стран-членов СЭВ по теоретическим и технико-экономическим вопросам малоотходных и безотходных технологий. М., СЭВ, 1979, т. II, с. 7.
13. Teller A. J. Scrubbers in the Fertilizer Industry, their Success Near Future and Eventual Replacement, Presented at the Fertilizer Industry round Table. November 7, 1973, p. 16.
14. Пат. Японии № 47-128167 (1976).
15. Пат. ФРГ № 2534616 (1977).
16. Пат. Великобритании № 1453830 (1976).
17. Пат. США № 3859423 (1975).
18. То же № 4152405 (1979).
19. Заявка Японии № 55-41810 (1980).
20. Inform. chim., № 211, 153 (1981).
21. Вокрис J. O'V. Environmental Chemistry. N.-Y. — London, "Plenum Press", 1977.
22. Пат. США № 3907971 (1975).
23. То же № 3827955 (1974).
24. » № 3876394 (1975).
25. » № 3992176 (1976).
26. » № 4041137 (1977).
27. Пат. ФРГ № 2002537 (1977).
28. Пат. США № 3919392 (1975).
29. Пат. Японии № 53-7394 (1978).
30. Chem. Process., 41, № 10, 28 (1978).
31. Пат. ФРГ № 1964746 (1980).
32. J. of the Air Pollution Control Association, 27, № 8 (1977).
33. Пат. Франции № 7425875 (1976).
34. Ziegelindustrie, № 4, 165 (1977).
35. Заявка Японии № 54-32190 (1979).
36. Пат. ГДР № 145007 (1980).
37. То же № 133140 (1978).
38. Ziegelindustrie, № 4, 177 (1978).
39. Chem. Engng, 71, № 9, 521 (1964).
40. Пат. Австрии № 1074665 (1966).
41. Fluorspar Trends, E/MJ, December, A (73) (1972).
42. Richter R., Feischi O. Problems of Waste Gas from the Phosphate and Pulp Industry and the Environment. Warsaw, 3—8 December, 1973.
43. Заявка ФРГ № 2307925 (1973).
44. Phosphorus and Potassium, № 100, 21 (1979).
45. То же, № 60, 25, 28, 29 (1972).
46. Fertilizer News, 18 (9), 31 (1973).
47. Phosphorus and Potassium, № 70, 45 (1974).
48. Phosphorus and Potassium, № 54, 21 (1971).
49. То же, № 85, 38 (1976).
50. Пат. США № 4089936 (1978).
51. Chem. Engng, № 4, 32 (1971).
52. Blake H. E., Thomas W. S., Moser K. W., Reuse J. L., Dolezel H. Report of Investigation 7502. Bureau of Mines, USA. "Utilization of Waste Fluosilicic acid", 1971.
53. Хуто Я. Проблемы отходящих газов в промышленности фосфорных удобрений. Доклад, представленный на семинар ЕЭК ООН «Химическая промышленность и окружающая среда». Варшава, 1973.
54. Parish W. R., Stevenson G. L. The Wellman Power Gas Process for HF from H₂ SiF₆ Presented at 164-th National Meeting of the American Chemical Society, 1972, 12 p.