ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК
ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 34 – 2020

Производство прочих основных неорганических химических веществ



Москва
Бюро НДТ
2020

Содержание

Содержание II
Введение IV
Предисловие V
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация об отрасли химической промышленности 3
Раздел 2. Производство концентрированной азотной кислоты 6
2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве концентрированной азотной кислоты 6
2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве концентрированной азотной кислоты 15
Раздел 3. Производство трихлорсилана и тетрахлорсилана 17
3.1. Описание технологических процессов, используемых в производстве трихлорсилана и тетрахлорсилана 17
3.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве трихлорсилана и тетрахлорсилана 22
Раздел 4. Производство азотнокислого стронция 25
4.1. Описание технологических процессов, используемых в производстве азотнокислого стронция 25
4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве азотнокислого стронция 28
Раздел 5. Производство пероксида водорода 29
5.1. Описание технологических процессов, используемых в производстве пероксида водорода 29
5.1.1. Изопропиловый способ 29
5.1.2. Антрахиноновый способ 35
5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве пероксида водорода 42
Раздел 6. Производство водорода 46
6.1. Описание технологического процесса производства водорода из воды 47
6.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода электролизом воды 49
Раздел 7. Определение наилучших доступных технологий 51
Раздел 8. Наилучшие доступные технологии 51
8.1. Системы экологического менеджмента 51
8.2. Выбросы в атмосферу 52
8.3. Оптимизация водопотребления и водоотведения 52
8.4. Отходы 52
8.5. Потребление сырья 53
8.6. Энергоэффективность 53
8.7. Технологические показатели НДТ 53

Раздел 9. Перспективные технологии 54
9.1. Перспективные направления в технологии производства концентрированной азотной кислоты 54
9.2. Перспективные направления в технологии производства трихлорсилана и четыреххлористого кремния 54
9.3. Перспективные направления в технологии производства азотнокислого стронция 54
9.4. Перспективные направления в технологии производства пероксида водорода 54
Заключительные положения и рекомендации 55
Приложение А (обязательное). Перечень маркерных веществ и технологических показателей 56
Приложение Б (обязательное). Перечень НДТ 57
Приложение В (обязательное). Ресурсная и энергетическая эффективность 59
Приложение Г (обязательное). Заключение по наилучшим доступным технологиям 65
Библиография 69

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство прочих основных неорганических химических веществ» (далее – справочник НДТ) является документом по стандартизации, разработанным в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых при производстве твердых и других неорганических химических веществ.

Краткое содержание справочника НДТ:

Введение. Представлено краткое содержание справочника НДТ.

Предисловие. Указаны цель разработки справочника НДТ, его статус, законодательный контекст, краткое описание процедуры создания в соответствии с установленным порядком, а также взаимосвязь с аналогичными международными документами.

Область применения. Описаны основные виды деятельности, на которые распространяется действие справочника НДТ.

В **разделе 1** представлена информация о состоянии и уровне развития твердых и других неорганических химических веществ в Российской Федерации. Также в разделе 1 приведен краткий обзор экологических аспектов производства прочих основных неорганических химических веществ.

В **разделах 2–6** представлена информация по производству концентрированной азотной кислоты, трихлорсилана и тетрахлорсилана, азотнокислого стронция, пероксида водорода, водорода электролизом воды.

В **разделах 8–9** представлены НДТ и информация о перспективных технологиях.

Заключительные положения и рекомендации. Приведены сведения об использованных материалах при подготовке справочника НДТ.

Библиография. Приведен перечень источников информации, использованных при разработке справочника НДТ.

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок разработки справочника НДТ установлены Постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям». Перечень областей применения наилучших доступных технологий определен Распоряжением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 г. № 2674-р.

1 Статус документа

Настоящий справочник НДТ является документом по стандартизации.

2 Информация о разработчиках

Справочник НДТ разработан технической рабочей группой «Производство прочих основных неорганических химических веществ» (ТРГ 34), состав которой утвержден Приказом Минпромторга России от 3 апреля 2020 г. № 1116.

Справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее – Бюро НДТ) (www.burondt.ru).

3 Краткая характеристика

Справочник НДТ содержит описание применяемых в производстве концентрированной азотной кислоты, трихлорсилана и тетрахлорсилана, азотнокислого стронция, пероксида водорода, водорода электролизом воды, реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение. Из описанных технологических процессов, оборудования, технических способов, методов определены решения, являющиеся наилучшими доступными технологиями (НДТ). Для НДТ в справочнике НДТ установлены соответствующие технологические показатели НДТ.

4 Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

При разработке справочника НДТ был использован справочник Европейского союза по НДТ «Европейская комиссия. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям для производства твердых и других неорганических химикатов. Август

2007 г.» с учетом особенностей производства прочих основных неорганических химических веществ в Российской Федерации.

5 Сбор данных

Информация о технологических процессах, оборудовании, технических способах, методах, применяемых при производстве продуктов, относящихся к сфере распространения настоящего справочника, была собрана в процессе актуализации справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора и обработки данных, необходимых для разработки и актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям, утвержденным Приказом Минпромторга России 18 декабря 2019 г. № 4841.

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разработанными в соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от от 30 апреля 2019 г. № 866-р, приведена в разделе «Область применения».

7 Информация об утверждении, опубликовании и введении в действие

Справочник НДТ утвержден Приказом Росстандарта от 23 декабря 2020 г. № 2187.

Справочник НДТ введен в действие с 01 июля 2021 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.rst.gov.ru).

8 Взамен ИТС 34-2017

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ПРОИЗВОДСТВО ПРОЧИХ ОСНОВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Production of other basic inorganic chemicals

Дата введения – 2021-07-01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

– производство концентрированной азотной кислоты;

– производство трихлорсилана и тетрахлорсилана;

– производство азотнокислого стронция;

– производство пероксида водорода;

– производство водорода электролизом воды.

Справочник НДТ также распространяется на технологические процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать или оказывают влияние на количество (массы) эмиссий в окружающую среду или на масштабы загрязнения окружающей среды:

– хранение и подготовка сырья;

– производственные процессы;

– методы предотвращения и сокращения эмиссий и образования отходов;

– упаковка и хранение продукции.

Справочник НДТ не распространяется на:

– добычу и обработку сырья на месторождениях;

– вопросы, относящиеся исключительно к обеспечению промышленной безопасности или охране труда.

Вопросы охраны труда рассматриваются частично и только в тех случаях, когда они оказывают непосредственное влияние на виды деятельности, включенные в область применения настоящего справочник НДТ.

Дополнительные виды деятельности, осуществляемые при производстве прочих основных неорганических химических веществ, и соответствующие им справочники НДТ, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Дополнительные виды деятельности при производстве прочих основных неорганических химических веществ и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Добыча сырья	ИТС 16—2016 «Горнодобывающая промышленность. Общие процессы и методы»
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	ИТС 22—2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Очистка и утилизация сточных вод	ИТС 8—2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров) выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Утилизация и обезвреживание отходов	ИТС 15—2016 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов))»
Размещение отходов	ИТС 17—2016 «Размещение отходов производства и потребления»
Хранение и складирование товаров (материалов)	ИТС 46—2019 «Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов)»
Системы охлаждения	ИТС 20—2016 «Промышленные системы охлаждения»
Использование энергии и энергоресурсов	ИТС 48—2017 «Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности»
Обращение со сточными водами и выбросами	ИТС 47—2017 «Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности»
Осуществление производственного экологического контроля	ИТС 22.1—2016 «Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения»

Сфера распространения настоящего справочника НДТ приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Сфера распространения ИТС НДТ

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034-2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство промышленных газов	20.11
20.11.11.110	Водород		
		Производство прочих основных неорганических химических веществ	20.13
20.13.42.150	Нитраты (кроме калия)		

Окончание таблицы 2

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034-2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.13.62.190	Соли неорганических кислот или пероксикислот прочие		
20.13.63.000	Пероксид водорода (перекись водорода)		
		Производство удобрений и азотных соединений	20.15
		Производство азотных кислот, сульфоазотных кислот, аммиака	20.15.1
20.15.10.110	Кислота азотная		

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие процессы получения водорода:

– метод электролиза воды.

Раздел 1 Общая информация об отрасли химической промышленности

Химическая отрасль промышленности (химический комплекс) принадлежит к числу базовых отраслей российской индустрии. Химический комплекс закладывает основы ее долгосрочного и стабильного развития и оказывает существенное влияние на структурные изменения в экономике, обладающие существенным макроэкономическим эффектом и влияющие на уровень национальной конкурентоспособности и темпы роста экономики в целом.

Химическая отрасль востребована всеми другими отраслями хозяйства, и от ее состояния и развития зависят уровень национальной конкурентоспособности, темпы роста экономики, благосостояние государства. Значение химической отрасли промышленности постоянно растет. Ее продукция стабильно и разнообразно используется во всех сферах человеческой деятельности и в быту.

Потребителями продукции химического комплекса являются практически все отрасли промышленности, транспорта, сельского хозяйства, сфера услуг, торговля, наука, культура и образование, оборонный комплекс.

Химический комплекс России играет значимую роль в национальной экономике с точки зрения его вклада в занятость, объем отгруженных товаров и внешнеторговый баланс.

В химической индустрии насчитывается около 800 крупных и средних промышленных предприятий и более 100 научных и проектно-конструкторских организаций, опытных и экспериментальных заводов с общей численностью сотрудников более 740 тыс. человек.

Инвестиции в основной капитал для вида деятельности «Производство химических веществ и химических продуктов» в 2019 году составили 471,7 млрд руб., что составляет 2,4% от совокупных инвестиций, направленных на развитие экономики и социальной сферы Российской Федерации организациями всех форм собственности [14].

На текущий момент Россия активно вовлечена в международную торговлю и, как следствие, зависима от спроса на российскую продукцию низких на зарубежных рынках. Этим объясняется позитивная динамика экспорта продукции химического комплекса. За период с 2000-го по 2018-ый год темпы роста экспорта продукции химического комплекса составили около 13%.

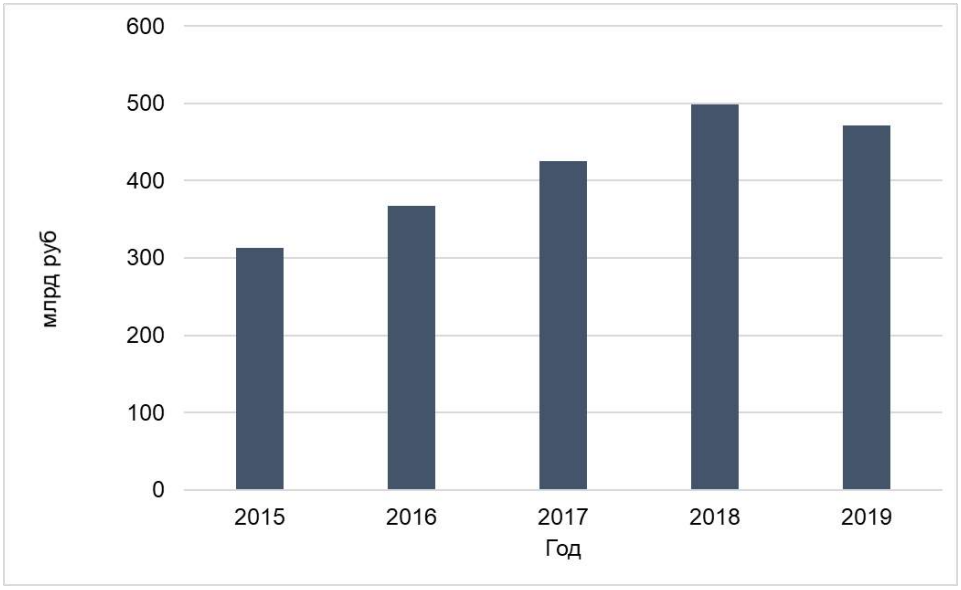

Рисунок 1.1 – Экспорт продуктов неорганической химии в 2015–2019 годах (по данным Таможенной статистики внешней торговли Российской Федерации; International Trade Centre Trade map)

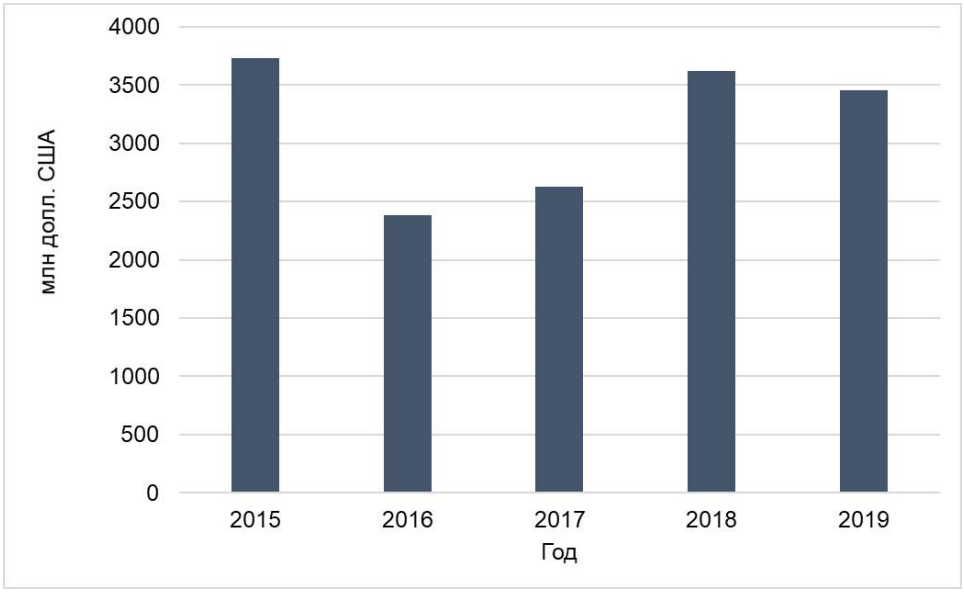

Рисунок 1.2 – Инвестиции в основной капитал для вида деятельности «Производство химических веществ и химических продуктов» в 2015–2019 годах [14]

Экспортная продукция в структуре объема отгруженных товаров химического комплекса превышает 30%. Внутреннее потребление продукции химической промышленности Российской Федерации находится в сильной зависимости от импорта: на протяжении последних пяти лет доля импорта в структуре потребления составляет 30% и более.

Химическая промышленность обладает широкой сырьевой базой, позволяющей утилизировать некоторые виды отходов производства и потребления и активно использовать вторичное сырье, что способствует более экономному расходованию природных и энергетических ресурсов. Кроме того, она создает продукты (вещества), которые применяют для химической очистки и обеззараживания воды, воздуха, для защиты и роста растений и восстановления почв.

С другой стороны, химическая промышленность относится к числу достаточно проблемных с точки зрения экологии отраслей, воздействующих практически на все компоненты окружающей среды, что определяет необходимость и актуальность реализации дополнительных природоохранных мероприятий, обеспечивающих необходимую и достаточную экологическую безопасность производств.

Экологические факторы в химической отрасли промышленности не только влияют на конкретное размещение и функционирование химических предприятий, но и определяют необходимость и эффективность использования и переработки любых, даже самых токсичных и опасных, отходов. Однако все более актуальным и значимым становится вопрос об утилизации продукции химических предприятий, так как многие ранее известные и новые вещества и материалы, создаваемые отраслью, практически не разлагаются. Главные проблемы, стоящие перед отраслью: развитие производств новейших видов продукции тонкой химии (чистые вещества, реактивы), микробиологической промышленности; создание небольших производств, не оказывающих существенного воздействия на окружающую среду.

На сегодняшний день можно выделить ряд ключевых проблем химической отрасли промышленности Российской Федерации:

1) высокие цены и отсутствие необходимого ассортимента сырья для отдельных производств химической отрасли промышленности;

2) высокий уровень износа ряда производственных мощностей;

3) высокие капитальные затраты на строительство новых химических производств;

4) недостаточное развитие научного и технологического потенциала химического комплекса;

5) высокие цены на электроэнергию и железнодорожные перевозки, недостаток транспортно-логистической инфраструктуры, сложность ее расширения и обеспечения доступа к ней;

6) недостаточное развитие системы технического регулирования, отраслевых стандартов и системы контроля качества продукции химического комплекса;

7) недостаточная емкость внутреннего рынка химических продуктов;

8) зависимость стратегических производств отрасли от импортного сырья;

9) недостаточное развитие кадрового потенциала и высокопроизводительных рабочих мест.

Обозначенные проблемы наиболее актуальны для всех отраслей химической промышленности и комплексно влияют на состояние всей промышленности в целом, поэтому их решение поможет значительно повысить конкурентоспособность химического комплекса России и каждого из его сегментов в отдельности.

Следует также отметить некоторые преимущества химического комплекса перед другими отраслями:

– разнообразие и относительная доступность исходного сырья;

– относительно небольшая доля отходов производства, плохо поддающихся утилизации или обезвреживанию;

– использование материальных ресурсов и энергоресурсов может быть комбинированным;

– возможность производства идентичных продуктов из разного исходного сырья.

С принятием Генеральной Ассамблеей ООН Повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 года, а также с подписанием Парижского соглашения по климату, мировое сообщество признало, что химическая промышленность может внести значительный вклад в достижение поставленных целей, в частности, способствуя достижению минимизации энергетических затрат и вовлечению альтернативного сырья. Химические технологии практически всегда присутствуют в инновациях, которые позволяют другим отраслям промышленности сократить ресурсопотребление и повысить энергоэффективность. Таким образом, химический комплекс – это отрасль, способствующая достижению амбициозных климатических целей и позволяющая стране вступить на путь устойчивого роста.

Раздел 2 Производство концентрированной азотной кислоты

Концентрированная азотная кислота выпускается двух марок – А и Б.

Азотную кислоту марки А используют при производстве изделий электронной и радиоэлектронной промышленности, в процессах нитрования органических соединений, при изготовлении взрывчатых веществ, при химической обработке металлов, в медицинской промышленности, при производстве пластмасс, а также и для других целей.

Азотную кислоту марки Б используют для гальванических работ, при изготовлении химических реактивов, для растворения примесей промышленных продуктов, в процессах нитрования органических соединений, при производстве взрывчатых веществ и для других целей.

2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве концентрированной азотной кислоты

В настоящее время в РФ реализован способ производства концентрированной азотной кислоты с помощью водоотнимающего вещества – нитрата магния.

Этот способ концентрирования обеспечивает получение чистой концентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу.

Процесс производства концентрированной азотной кислоты состоит из нескольких основных стадий (рисунок 2.1):

– концентрирование азотной кислоты;

– регенерация отработанного плава нитрата магния и ректификация сокового пара;

– промывка нитрозных газов;

– каталитическая очистка нитрозных газов от оксидов азота.

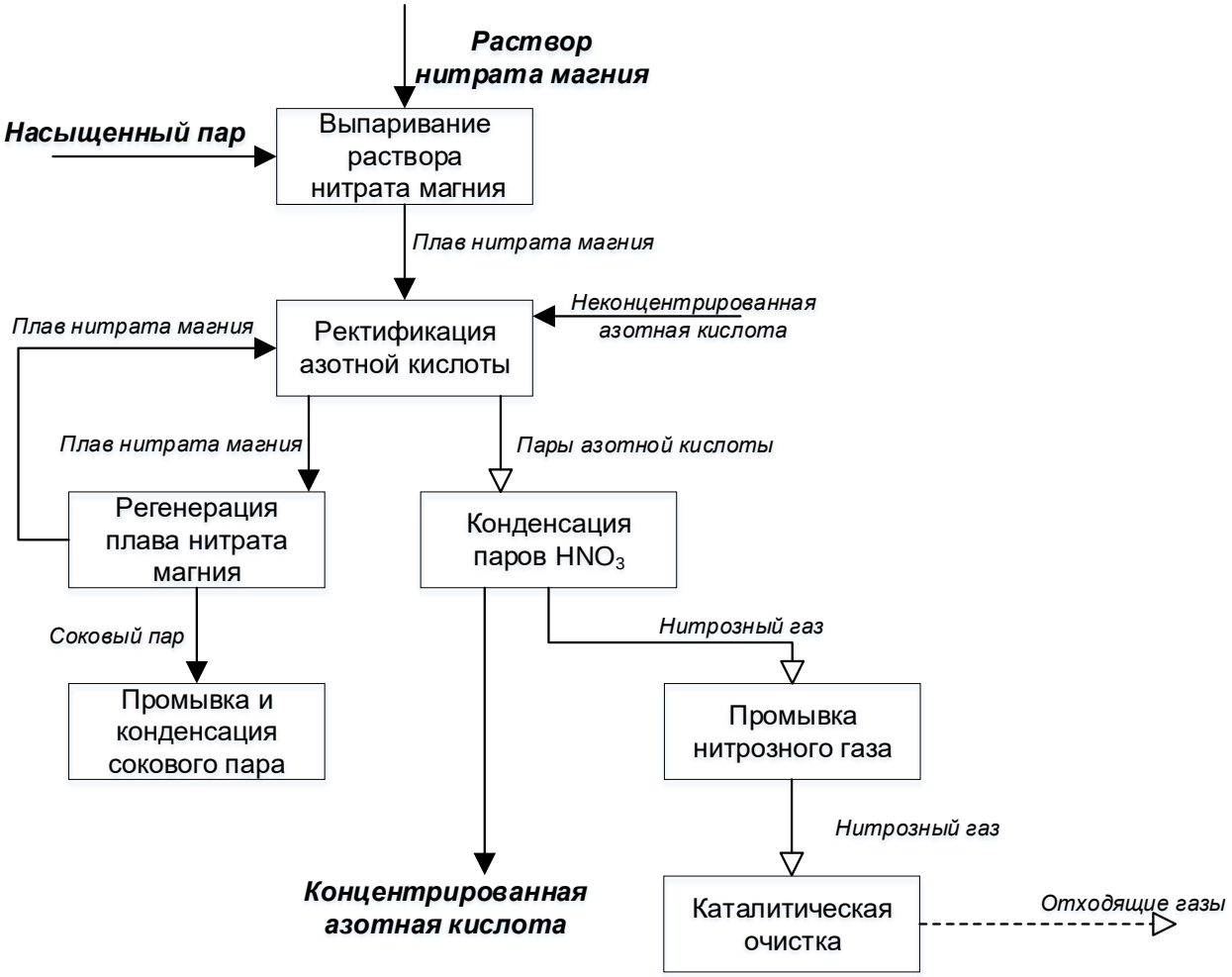

Рисунок 2.1 – Схема получения концентрированной азотной кислоты

Концентрирование азотной кислоты

Концентрирование азотной кислоты происходит в колонне, которая состоит из:

– куба-сепаратора;

– зоны денитрации (тарелки № 1–12);

– зоны смешивания (тарелки № 13, 14);

– зоны промывки (керамическая насадка, тарелка № 15);

– зоны ректификации (тарелки № 16, 17);

– укрепляющей зоны (тарелка № 18).

Подача неконцентрированной азотной кислоты из напорного бака осуществляется в среднюю часть колонны ниже ввода плава.

Плав нитрата магния подается самотеком из напорного бака на тарелку № 14 колонны концентрирования.

При смешивании неконцентрированной азотной кислоты и плава нитрата магния на тарелке № 13 колонны происходит вскипание кислоты. Из тройной смеси HNO_3-H_2O-$Mg(NO_3)_2$ в колонне происходит высаливание паров двойной смеси HNO_3-H_2O с массовым содержанием HNO_3 80 %…90 %, которые подымаются вверх в промывочную зону колонны.

Вверху колонны поддерживается вакуум, который создается газодувкой.

Закисленный плав из зоны смешивания сливается на расположенные ниже тарелки в зону денитрации, где за счет продувки соковым паром, подымающимся из кипятильника, происходит его частичная денитрация. Плав перетекает по переливам колпачковых тарелок зоны денитрации на тарелку № 1 колонны, поглощая пары воды и частично избавляясь от азотной кислоты. Затем разбавленный и закисленный плав поступает в трубное пространство кипятильника.

В межтрубное пространство греющей камеры кипятильника подается пар.

Образовавшаяся в кипятильнике парожидкостная эмульсия поступает в куб-сепаратор колонны.

В кубе-сепараторе колонны происходит разделение сокового пара и плава. Соковый пар поднимается вверх колонны, барботируя через слой плава на тарелках зоны денитрации и обогащаясь кислотой. Плав из куба колонны поступает в выпарной аппарат.

Соковый пар, поднявшийся в зону промывки, смешивается с основной массой паров азотной кислоты. В зоне промывки пары азотной кислоты отделяются от частиц нитрата магния концентрированной азотной кислотой, перетекающей на насадку зоны промывки с вышерасположенных тарелок колонны. Насадка служит для увеличения площади контакта жидкой азотной кислоты и паров азотной кислоты. Промывка паров азотной кислоты жидкой азотной кислотой предотвращает увеличение содержания прокаленного остатка в продукционной кислоте при различных режимах работы колонны.

В зоне ректификации на тарелках № 16, 17 при помощи стекающей с тарелки № 18 концентрированной азотной кислоты происходит дальнейшее разделение паров азотной кислоты с конденсацией паров воды и концентрированием паров.

Окончательное удаление водяных паров и концентрирование паров азотной кислоты происходит в укрепляющей зоне колонны на тарелке № 18 с помощью флегмы.

Концентрированные пары азотной кислоты из верхней части колонны поступают в межтрубное пространство конденсатора, охлаждаются и конденсируются. Основная часть (продукционная кислота) кислоты после конденсатора поступает в хранилище на склад готовой продукции, другая же часть концентрированной азотной кислоты возвращается в колонну на тарелку № 18 в качестве флегмы.

Из конденсатора осуществляется отсос нитрозных газов газодувкой в предварительный промыватель для промывки от паров азотной кислоты.

Для доокисления и отдувки оксидов азота, образовавшихся в результате разложения азотной кислоты, в конденсатор подается атмосферный воздух.

Регенерация отработанного плава нитрата магния и ректификация сокового пара

Плав нитрата магния из куба-сепаратора колонны поступает самотеком в выпарной аппарат на всас циркуляционного насоса. Массовая доля в плаве: нитрата магния – не более 68%, азотной кислоты – не более 1%.

Регенерация отработанного плава нитрата магния производится в выпарном аппарате с принудительной циркуляцией под вакуумом, для создания которого используется пароэжекционный вакуум-насос.

Плав подается циркуляционным насосом в трубное пространство греющей камеры выпарного аппарата. В межтрубное пространство греющей камеры подается пар.

Парожидкостная смесь из греющей камеры поднимается в сепаратор выпарного аппарата, где происходит ее вскипание и разделение на соковый пар и восстановленный плав. Массовая доля в плаве: нитрата магния – не менее 72%, азотной кислоты – не более 0,1%.

Соковый пар с массовой долей азотной кислоты не более 5% из сепаратора выпарного аппарата поступает в колонну ректификации под тарелку № 9. Соковый пар под действием вакуума, создаваемого пароэжекционным вакуум-насосом, поднимается в укрепляющую часть колонны, барботируя через слой промывной жидкости на тарелках колонны, насыщаясь парами воды, поступает в конденсатор сокового пара для охлаждения и конденсации.

В качестве промывной жидкости используется конденсат сокового пара. Конденсат сокового пара, перетекая по переливам колпачковых тарелок колонны и насыщаясь азотной кислотой, стекает в куб колонны.

Инерты и несконденсированные пары азотной кислоты после конденсатора поступают на эжектор I ступени пароэжекционного вакуум-насоса, затем – в промежуточный холодильник, где происходит конденсация пара (эжектирующей среды) и сокового пара, далее инерты поступают на эжектор II ступени с последующей конденсацией остатков сокового пара в конденсаторе. Несконденсировавшиеся инерты сбрасываются в атмосферу.

Промывка нитрозных газов

Нитрозные газы (объемная доля оксидов азота не более 10%, паров азотной кислоты – не более 30%) из конденсатора поступают в боковой штуцер верхней части предварительного промывателя. На орошение верхней части промывателя подается азотная кислота (массовая доля не более 60%).

После предварительного промывателя нитрозный газ с объемной долей оксидов азота не более 10%, паров азотной кислоты – не более 1% поступает в нижнюю часть промывателя.

Промывка нитрозного газа в промывателе ведется противотоком, нитрозный газ движется снизу вверх навстречу кислоте.

В промывателе происходит процесс абсорбции оксидов азота с выделением тепла:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + Q;$$

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + Q;$$

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 + Q;$$

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO + Q;$$

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O + Q.$$

После промывателя нитрозный газ с массовой долей оксида азота не более 1,5%, азотной кислоты – не более 0,1%, воды – не более 4% поступает на всас газодувки и подается на каталитическую очистку в корпус 417.

Каталитическая очистка нитрозных газов

Каталитическая очистка нитрозных газов предусматривает восстановление оксидов азота аммиаком на катализаторе с последующим рассеиванием продуктов через выхлопную трубу.

Метод очистки – низкотемпературное селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком в реакторе на алюмованадиевом катализаторе марки АВК-10 или АВК-10М при температуре от 280 до 300°С с предварительным подогревом нитрозных газов в камере сгорания.

Нитрозные газы после корпуса 415 с объемной долей оксидов азота не более 1,5%, паров азотной кислоты – не более 0,1% с нагнетания газодувки поступают в камеру сгорания для подогрева, который производится за счет сжигания природного газа, поступающего из ГРП на горелки камеры сгорания. Для поддержания процесса горения в топке камеры сгорания используется часть нитрозного газа, содержащего в своем составе свободный кислород. Основная часть нитрозных газов направляется в зазор между кожухом камеры сгорания и топкой, охлаждает ее стенки, после чего смешивается с горячим газом из топки, поступает в смеситель реактора. Температура нитрозных газов после камеры сгорания поддерживается в диапазоне от 280 до 350°С.

Для восстановления оксидов азота используется газообразный аммиак. Очищенный и подогретый аммиак поступает в среднюю часть смесителя реактора, в котором смешивается с нитрозными газами. Нитрозно-аммиачная смесь проходит завихритель смесителя и поступает в верхнюю часть реактора, в которой за счет перфорированных конусов меняется направление потоков газа с целью их лучшего перемешивания перед слоем катализатора.

В реакторе на катализаторе протекают следующие реакции восстановления оксидов азота:

$$6NO+4NH_3=5N_2+6H_2O+Q;$$

$$6NO_2+8NH_3=7N_2+12H_2O+Q.$$

Избыточный аммиак реагирует с кислородом по реакции:

$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O+Q.$$

Очищенный нитрозный газ выбрасывается в выхлопную трубу. Массовая доля в нитрозных газах: оксидов азота – не более 0,01%, аммиака – не более 0,03%. Степень очистки – не менее 96,5%.

Описание технологического процесса приведено в таблице 2.1, перечень основного оборудования – в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Описание технологического процесса производства концентрированной азотной кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Раствор нитрата магния Насыщенный пар	Выпаривание	Плав нитрата магния Соковый пар Паровой конденсат		Выпарной аппарат Вакуум-насос Соковый пар	
Плав нитрата магния Неконцентрированная азотная кислота	Ректификация	Пары азотной кислоты Разбавленный плав нитрата магния		Колонна концентрирования	
Пары азотной кислоты Атмосферный воздух Охлажденная оборотная вода	Конденсация	Концентрированная азотная кислота Нитрозный газ Горячая оборотная вода		Конденсатор	
Разбавленный плав нитрата магния Насыщенный пар	Выпаривание	Плав нитрата магния Соковый пар Паровой конденсат		Кипятильник Выпарной аппарат	

Окончание таблицы 2.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Нитрозный газ с содержанием азотной кислоты 30% и оксидов азота – 10% Конденсат сокового пара	Абсорбция	Нитрозный газ с содержанием азотной кислоты 0,5% и оксидов азота – 1% Конденсат сокового пара		Промывная колонна	Предварительный промыватель
Соковый пар	Абсорбция Конденсация	Конденсат сокового пара		Ректификационная колонна Кожухотрубный теплообменник Пароэжекционный вакуум-насос	
Нитрозный газ Природный газ Аммиак	Нагрев нитрозного газа перед каталитической очисткой Восстановление оксидов азота	Азот Пары воды		Камера сгорания Реактор	
Горячая оборотная вода	Охлаждение	Холодная оборотная вода		Водооборотный цикл	

Таблица 2.2 – Основное технологическое оборудование производства концентрированной азотной кислоты

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Технологические характеристики
Колонна концентрирования азотной кислоты	Солевая ректификация доазеотропной азотной кислоты	Вертикальный тарельчато-насадочный цилиндрический аппарат – тарельчатая колонна с приваренным эллипсоидным днищем. Колонна состоит из куба-сепаратора и восьми царг, в которых установлены 13 колпачковых тарелок и пять ситчатых тарелок
Кипятильник плава нитрата магния	Подогрев разбавленного плава нитрата магния перед возвратом его в кубовую часть колонны концентрирования	Вертикальный кожухотрубный теплообменник Количество трубок – 1627 шт. Площадь теплообмена – 632 м^2
Выпарной аппарат с принудительной циркуляцией плава нитрата магния:	Регенерация разбавленного плава нитрата магния перед подачей его в колонну концентрирования	—
− греющая камера		Количество трубок – 1083 шт. Площадь теплообмена – 357 м^2
− сепаратор		Диаметр – 2600 мм Высота – 4250 мм
− циркуляционная труба		Диаметр – 800 мм
− циркуляционный насос со стояночным сальниковым уплотнением с гидровыпрессовкой		Производительность – 3870 м^3/ч Высота напора – 45 м вод. ст. Мощность – 132 кВт
Колонна ректификационная	Очистка сокового пара от паров азотной кислоты	Ступенчатый цилиндрический аппарат, состоящий из двух частей: исчерпывающей (нижней) и укрепляющей (верхней) с колпачковыми тарелками типа ТСКР
Конденсатор сокового пара	Конденсация сокового пара	Горизонтальный кожухотрубный теплообменник Количество трубок – 896 шт. Поверхность теплообмена – 282 м^2
Пароэжекторный вакуум – насос двухступенчатый с поверхностным конденсатором	Создание высокого вакуума в системе выпарки	Производительность – 180 кг/ч
Конденсатор к вакуум-насосу Н-16	Конденсация сокового пара	Теплообменник кожухотрубный вертикальный Количество трубок – 181 шт. Поверхность теплообмена – 10 м^2

Окончание таблицы 2.2

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Технологические характеристики
Конденсатор паров кислоты	Конденсация паров азотной кислоты	Теплообменник кожухотрубный горизонтальный Длина трубок – 5600/4693/3793 мм Диаметр трубок – 25Х2 мм Количество трубок – 853 шт.
Газодувка нитрозных газов	Создание вакуума для отсоса паров азотной кислоты из колонны концентрирования и последующего направления нитрозных газов на очистку	Производительность – 1200 м^3/ч Мощность – 30 кВт Число оборотов n – 2940 об./мин.
Камера сгорания	Подогрев нитрозных газов перед подачей их на каталитическую очистку в камеру сгорания	Номинальная мощность – 0,8 МВт
Реактор	Каталитическая очистка нитрозных газов от остаточных оксидов азота	Объем – 32 м^3

Таблица 2.3 – Природоохранное оборудование производства концентрированной азотной кислоты

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Технологические характеристики
Промыватель предварительный	Промывка нитрозного газа от паров азотной кислоты	Вертикальный цилиндрический аппарат Диаметр – 1000 мм Высота – 4245 мм
Промыватель нитрозных газов	Промывка нитрозного газа от паров азотной кислоты и оксидов азота	Вертикальный цилиндрический аппарат Диаметр – 600/1400/2000 мм Высота – 22 450 мм

2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве концентрированной азотной кислоты

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Порошок магнезитовый каустический (в пересчете на 100% MgO)	т/т	0,073	0,3
Кислота азотная неконцентрированная	т мнг./т	—	1,013
Вода обессоленная	$м^3$/т	0,05	0,75
Натр едкий технический	кг/т	—	0,099
Аммиак газообразный	кг 100 % NH_3/т	—	2,1
Электроэнергия	кВт·ч/т	20	71
Природный газ	тыс. $м^3$/т	—	0,0056
Пар	Гкал/т	1,23	2,1

В производстве концентрированной азотной кислоты с агрегатами АКК-М-80 решена проблема минимизации выброса оксидов азота с выхлопным газом. Производство оснащено установками каталитической очистки нитрозных газов, обеспечивающими содержание оксидов азота в отходящем газе не более 0,01 об. %. Рассеивание выхлопных газов после очистки осуществляется на высоте 45 м.

Постоянные сточные воды, загрязненные азотной кислотой, отсутствуют. Хранилища и другие емкости установлены в поддонах с объемом, предотвращающим попадание закисленных вод в объекты окружающей среды. Система приямков и дренажных емкостей позволяет в полном объеме произвести сбор загрязненных сбросов с последующим направлением их в технологический процесс либо в нейтрализатор, где они обезвреживаются и разбавляются.

Отработанный катализатор с установок каталитической очистки нитрозных газов реализуется.

Отработанные масла, применяемые в динамическом оборудовании, подлежат регенерации и используются повторно.

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве концентрированной азотной кислоты, приведена в таблице 2.5–2.7.

Таблица 2.5 – Выбросы при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,0286	0,45	0,24
Азота оксид	0,0048	0,073	0,039
Аммиак	0,039	0,38	0,21
Магний оксид	0,004	0,014	0,009

Таблица 2.6 – Сбросы при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сброса	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нитрат-анион	Отводятся в цех водоснабжения, канализации, нейтрализации и очистки	0,02	3,438	1,73
Нитрит-анион		0,0001	0,01	0,0051
Сульфат-анион (сульфаты)		0,08	0,56	0,32

Таблица 2.7 – Отходы при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе алюмосиликата/оксида алюминия ванадиевый отработанный	3	Установка каталитической очистки нитрозных газов, реактор	Обезвреживание	—	0,009	—
Осадок фильтрации натрата магния при его получении и регенерации в производстве минеральных удобрений и азотных соединений	4	Установка приготовления раствора нитрата магния, фильтр-пресс	Обезвреживание	11,21	40,5	25,9

Раздел 3 Производство трихлорсилана и тетрахлорсилана

Трихлорсилан (силан треххлористый, силикохлороформ, химическая формула $SiHCl_3$) и тетрахлорсилан (четыреххлористый кремний, силиконхлорид, химическая формула $SiCl_4$) выпускаются промышленностью в виде бесцветной или желтого цвета жидкости.

Трихлорсилан применяется в следующих производствах:

– производство силанов;

– производство кремнийорганических продуктов;

– производство фенилтрихлорсилана, используемого для получения термостойких и электроизоляционных лаков, смол, гидрофобизирующих жидкостей, масел и т. д.

Трихлорсилан используется также для получения кремния полупроводниковой степени чистоты.

Тетрахлорсилан используется для получения эфиров ортокремниевой кислоты и других кремнийорганических соединений, высокодисперсного диоксида кремния (аэросила), а также для получения кремния полупроводниковой степени чистоты.

Три- и тетрахлорсилан производят гидрохлорированием кристаллического кремния в реакторе с псевдоожиженным слоем. Оба процесса имеют общую головную стадию получения смеси трихлорсилан-тетрахлорсилан, из которой далее выделяют $SiHCl_3$ и $SiCl_4$.

3.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве трихлорсилана и тетрахлорсилана

Промышленный способ получения трихлорсилана – гидрохлорирование кристаллического кремния. Процесс состоит из следующих стадий:

– дробление и размол кремния кристаллического;

– получение хлористого водорода;

– производство смеси трихлорсилан-тетрахлорсилан;

– производство трихлорсилана;

– производство тетрахлорсилана.

Технологическая схема производства приведена на рисунке 3.1.

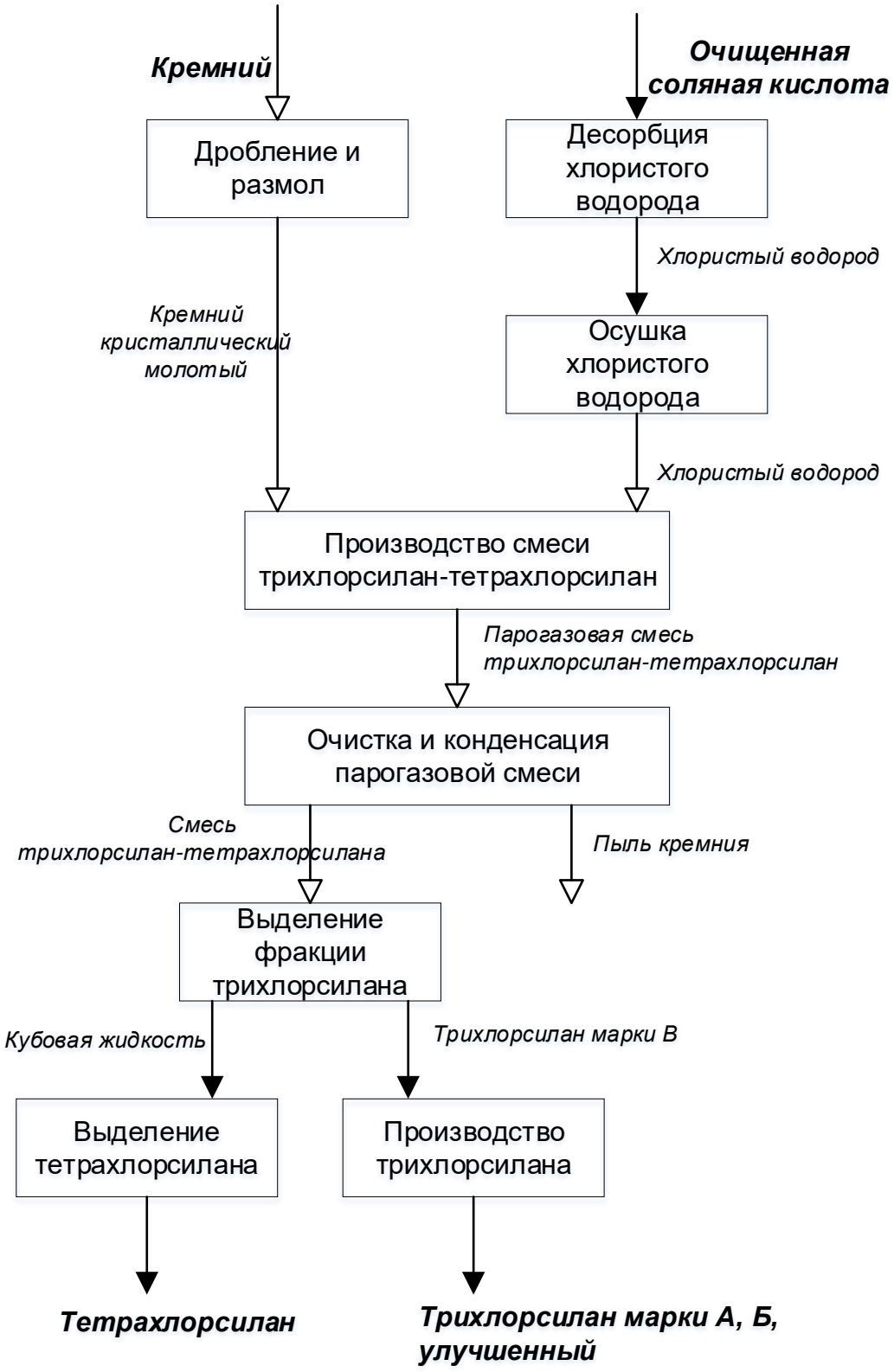

Рисунок 3.1 – Принципиальная схема производства три- и тетрахлорсилана

Дробление и размол кремния осуществляются в щековой дробилке и шаровой мельнице.

Хлористый водород получают десорбцией из соляной кислоты в отпарной колонне, заполненной фторопластовыми кольцами Рашига. Соляная кислота десорбирует хлористый водород и в виде азеотропа стекает вниз колонны. Хлористый водород из верхней части колонны поступает на стадию осушки в конденсаторы, охлаждаемые оборотной водой, и далее в холодильники, охлаждаемые рассолом с температурой -20°С, с последующим направлением в фазоразделитель. Осушенный хлористый водород от фазоразделителя направляется на компримирование и далее на синтез.

Гидрохлорирование молотого кремния осуществляется в реакторе – вертикальном цилиндрическом стальном аппарате, снабженном сепаратором и двухсекционной рубашкой для подачи пароконденсата, распределительной решеткой в нижней части реактора. Молотый кремний из бункера азотом загружается в среднюю часть реактора. В нижнюю часть реактора под распределительную решетку подается хлористый водород. Хлорирование кремния проводится при температуре от 280 до 350°С и давлении от 0,05 до 0,43 МПа. Из реактора парогазовая смесь трихлорсилан-тетрахлорсилан поступает на стадию сухой очистки парогазовой смеси от пыли кремния и солей металлов, далее на стадию мокрой очистки парогазовой смеси.

Сухая очистка парогазовой смеси производится в циклонах, мокрая очистка – в барботажном кубе и в колонне.

Парогазовая смесь из верхней части барботажной колонны поступает на конденсацию в последовательно расположенные теплообменники, охлаждаемые оборотной водой и рассолом с температурой -20°С.

Конденсат затем передается на ректификацию.

Трихлорсилан марки А, Б и улучшенный получают путем трехступенчатой ректификации смеси трихлорсилан-тетрахлорсилан. Кубовая жидкость направляется на выделение тетрахлорсилана.

Выделение тетрахлорсилана осуществляется в отдельной колонне.

Описание технологического процесса приведено в таблице 3.1, перечень основного оборудования – в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Описание технологического процесса производства три- и тетрахлорсилана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Кремний	Дробление кремния кристаллического	Кремний кристаллический дробленый		Щековая дробилка	

Продолжение таблицы 3.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Кремний кристаллический дробленый	Размол кремния кристаллического	Кремний кристаллический молотый на стадии производства смеси трихлорсилана и тетрахлорсилана		Шаровая мельница	
Кислота соляная очищенная	Десорбция хлористого водорода (стрипинг)	Азеотропная соляная кислота Хлористый водород		Десорбер, ресивер, емкость	
Хлористый водород	Осушка хлористого водорода	Хлористый водород на стадию производства смеси трихлорсилана и тетрахлорсилана		Конденсаторы, холодильники	
Кремний кристаллический молотый Хлористый водород	Производство смеси трихлорсилан-тетрахлорсилан	Парогазовая смесь трихлорсилан-тетрахлорсилан		Реактор синтеза	
Парогазовая смесь трихлорсилан-тетрахлорсилан	Очистка и конденсация парогазовой смеси	Смесь трихлорсилан-тетрахлорсилана Пыль кремния		Барботажный куб, барботажная колонна, теплообменники	
Смесь трихлорсилан-тетрахлорсилан	Выделение фракции трихлорсилана	Трихлорсилан марки В Кубовая жидкость		Ректификационная колонна	

Окончание таблицы 3.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Трихлорсилан марки В	Производство трихлорсилана	Трихлорсилан марки А, Б улучшенный		Ректификационная колонна	
Кубовая жидкость	Выделение тетра-хлорсилана	Тетрахлорсилан		Ректификационная колонна	

Таблица 3.2 – Перечень основного технологического оборудования производства три- и тетрахлорсилана

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Дробилка щековая	Дробление кремния кристаллического	Со сложным движением щеки
Мельница шаровая	Размол кремния кристаллического	Сухого помола, тип МШ 25,5 × 14,5
Колонна отпарная	Стадия стриппинга	Вертикальный цилиндрический аппарат с плоскими днищем и крышкой, заполнен фторопластовыми кольцами Рашига
Реактор синтеза	Синтез смеси трихлорсилана и четыреххлористого кремния	Вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищем и крышкой, снабжен сепаратором и многосекционной рубашкой для охлаждения пароконденсатом, распределительной решеткой в нижней части реактора
Гидролизер	Суспендирование отработанной пыли кремния	Вертикальный цилиндрический аппарат с приварным эллиптическим днищем и съемной эллиптической крышкой, снабжен рубашкой, объем 6,3 м^3
Куб барботажный	Очистка парогазовой смеси	Вертикальный цилиндрический аппарат с приварной эллиптической крышкой и коническим днищем
Колонна барботажная	Дополнительная очистка парогазовой смеси	Вертикальный цилиндрический аппарат с приварными эллиптическими днищем и крышкой
Колонна ректификационная	Выделение фракции трихлорсилана	Колонна с тарелками струйно-направленного типа с выносным кубом-кипятильником, обогреваемым паром

Окончание таблицы 3.2

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Колонна ректификационная	Очистка трихлорсилана от высококипящих примесей	Колонна с тарелками струйно-направленного типа с выносным кубом-кипятильником, обогреваемым паром
Колонна ректификационная	Очистка трихлорсилана от низкокипящих примесей	Колонна с тарелками струйно-направленного типа с выносным кубом-кипятильником, обогреваемым паром
Колонна ректификационная	Выделение трихлорсилана марки А, трихлорсилана улучшенного	Колонна с тарелками струйно-направленного типа с выносным кубом-кипятильником, обогреваемым паром
Колонна ректификационная	Выделение тетрахлорида кремния	Колонна с тарелками струйно-направленного типа с выносным кубом-кипятильником, обогреваемым паром

3.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве трихлорсилана и тетрахлорсилана

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве три- и тетрахлорсилана

Наименование ресурса	Единица измерения	Минимальный расход	
		трихлорсилана технического марки В	тетрахлорсилана
Кислота соляная очищенная	кг/т	11490	12210
Кремний молотый марки 7010 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки КР-1 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки 7060 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки 4040 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5003 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5010 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5040 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 9010 или	кг/т	251	208

Окончание таблицы 3.3

Наименование ресурса	Единица измерения	Минимальный расход	
		трихлорсилана технического марки В	тетрахлорсилана
Кремний молотый марки 10080 или	кг/т	254	210
Кремний молотый марки КР-3 или	кг/т	254	211
Кремний молотый марки КР-0 или	кг/т	—	191
Кремний молотый марки КР-2	кг/т	251	—
Электроэнергия	МВт·ч/т	0,1	0,1
Холод -20°С	Гкал/т	0,55775	0,30119
Пар 13 атм	Гкал/т	1,8	2,7
Вода оборотная	тыс. $м^3$/т	0,205	0,340

Таблица 3.4 – Образование побочных/вторичных продуктов при производстве три- и тетрахлорсилана

Наименование продукта	Единица измерения	Минимальный расход	
		трихлорсилана технического марки В	четыреххлористого кремния
Азеотропная соляная кислота	кг/т	10 630	11 290

Выбросы в атмосферу при производстве три- и тетрахлорсилана приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Выбросы в атмосферу при производстве три- и тетрахлорсилана

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 т продукции, кг/т		
		минимальное	максимальное	среднее
Взвешенные вещества	Рукавный фильтр, уловленный кремний возвращается в производство	0,0214	0,0237	0,02255
Тетрахлорсилан	—	—	1,370345	—
Трихлорсилан	—	—	0,561236	—
Хлористый водород	Абсорберы	0,3793	2,9392	1,6592

Промышленные сточные воды направляются на станцию усреднения и нейтрализации и далее передаются в сторонние организации для обезвреживания. Ливневые сточные воды очищаются и направляются в водооборотный цикл. Уровни сбросов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Сбросы при производстве три- и тетрахлорсилана

Наименование	Направление сбросов (в водный объект, в системы канализации)	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 т продукции, кг/т		
		Минимальное	Максимальное	Среднее
Железо	Промышленные сточные воды направляются на станцию усреднения и нейтра-лизации и далее передаются в сторонние организации для обезвреживания	1,19	—	1,34
Кальций		0,73	—	0,8
Хлорид-анион (хлориды)		31,7	—	48,8

В процессе производства три- и тетрахлорсилана образуется ряд отходов, информация о которых приведена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Отходы при производстве три- и тетрахлорсилана

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т смеси $SiHCl_3$ + $SiCl_4$		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы отработанного кремния	4	Реактор синтеза	Захоронение	—	6,82	—
Гель диоксида кремния	3	Зачистка оборудования в производстве смеси трихлорсилана и тетрахлорсилана	Захоронение	—	25,2	—

Раздел 4 Производство азотнокислого стронция

Стронций азотнокислый (нитрат стронция, химическая формула $Sr(NO_3)_2$) выпускается промышленностью в виде кристаллического порошка белого цвета.

Стронций азотнокислый применяется в производстве катализаторов, в качестве компонента пиротехнических составов для сигнальных, осветительных и зажигательных ракет, при производстве твердооксидных топливных элементов.

4.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве азотнокислого стронция

Промышленный способ получения стронция азотнокислого – взаимодействие карбоната стронция и азотной кислоты. Технологическая схема производства приведена на рисунке 4.1.

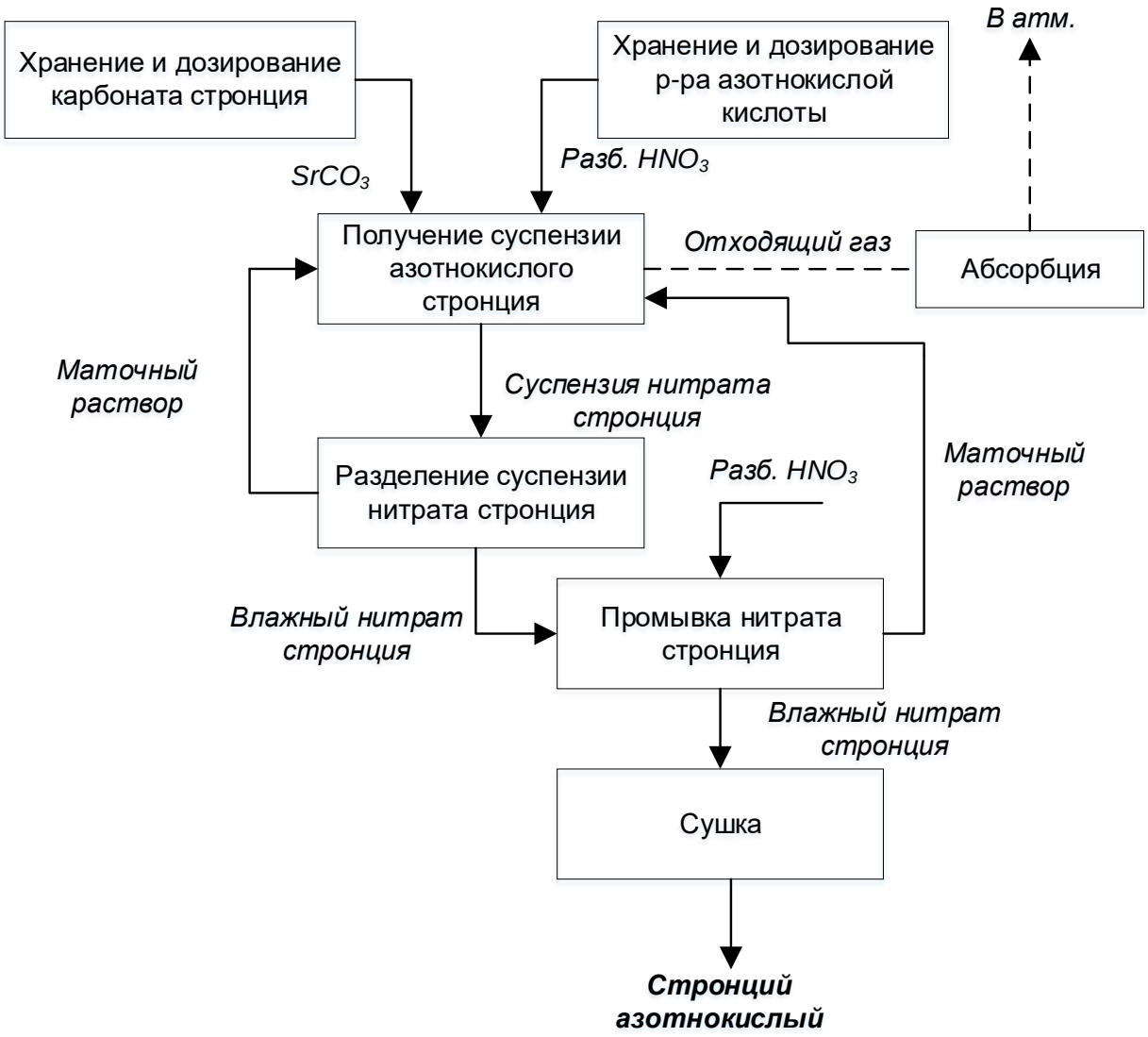

Рисунок 4.1 – Принципиальная схема получения стронция азотнокислого

Технологический процесс получения стронция азотнокислого представляет собой синтез стронция азотнокислого из стронция углекислого в водном растворе азотной кислоты с последующей его кристаллизацией, разделением полученной суспензии и последующей сушкой конечного продукта.

В реактор с азотной кислотой при перемешивании и охлаждении реакционной массы через бункер дозируют порошок углекислого стронция. Полученную суспензию азотнокислого стронция отфильтровывают в центрифуге с механическим съемом слоя осадка. Отфильтрованный продукт промывают азотной кислотой в количестве 0,5 массовой части к массе промываемого продукта.

Из центрифуги кислый влажный продукт через промежуточный бункер трубным цепным конвейером передают в бункер-питатель для сушки. В бункере-питателе продукт подвергается сушке под вакуумом при высокой температуре при перемешивании мешалкой-ворошителем. При получении регламентированного показателя «массовая доля влаги» азотнокислый стронций охлаждают и выгружают с помощью шнека, входящего в конструкцию бункера-питателя.

Описание технологического процесса приведено в таблице 4.1, перечень основного оборудования – в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Описание технологического процесса производства стронция азотнокислого

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Карбонат стронция, кислота азотная концентрированная	Прием и подготовка сырья	Карбонат стронция, кислота азотная концентрированная		Бункер	
Карбонат стронция, кислота азотная концентрированная	Синтез и выделение стронция азотнокислого	Суспензия азотнокислого стронция		Реактор	
Суспензия азотнокислого стронция Маточный раствор	Фильтрование суспензии азотнокислого стронция	Кислый стронций азотнокислый с влажностью 10–15% Маточный раствор		Центрифуга	

Окончание таблицы 4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Кислый стронций азотнокислый с влажностью 10–15%	Сушка готового продукта	Стронций азотнокислый с массовой долей влаги не более 0,15%		Конвейер, бункер-питатель	
Стронций азотнокислый с массовой долей влаги не более 0,15%	Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение	Товарный стронций азотнокислый		Упаковочное оборудование	

Таблица 4.2 – Перечень основного технологического оборудования производства стронция азотнокислого

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Реактор	Синтез стронция азотнокислого	Объем – 4 м^3
Бункер	Дозирование порошка углекислого стронция	Объем – 0,32 м^3 Диаметр – 1000 мм Высота – 1090 мм
Центрифуга	Фильтрование суспензии азотнокислого стронция	Диаметр – 300 мм Расход – 200 л/мин.
Бункер	Подача кислого стронция азотнокислого на конвейер	Объем – 0,8 м^3 Диаметр – 1206 мм Высота – 1200 мм
Бункер-питатель	Сушка готового продукта	Расход – 436–1740 кг/ч

4.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве азотнокислого стронция

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве стронция азотнокислого

Наименование ресурсов	Единица измерения	Расход	
		Минимальный	Максимальный
Стронций углекислый	кг/т	770	—
Кислота азотная	кг/т	660	—
Вода дистиллированная	кг/т	1450	—
Теплоэнергия	Гкал/т	1,2	1,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	353	353
Сжатый воздух	$м^3$/т	450	450
Вода речная	$м^3$/т	10	10

Характеристика выбросов, образующихся при производстве азотнокислого стронция, приведена в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Выбросы в атмосферу при производстве стронция азотнокислого

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 т продукции, кг/т		
		минимальное	максимальное	среднее
Азота диоксид	Абсорбционный, основан на поглощении оксидов азота водой	—	0,404	0,000709

Раздел 5 Производство пероксида водорода

Пероксид водорода (перекись водорода, химическая формула H_2O_2) изготавливается в зависимости от назначения в виде водного раствора с концентрацией 30–40% мас. либо в виде высококонцентрированного раствора, содержащего стабилизатор (пирофорнокислый натрий, оловяннокислый натрий) и ингибитор коррозии (азотнокислый аммоний).

Водный раствор пероксида водорода используется как окисляющий, гидроксилирующий и эпоксидирующий агент в химических производствах, как отбеливающее средство для хлопка, текстиля, шерсти, бумаги, синтетических волокон, находит применение в косметике, в фармацевтической, пищевой, строительной областях промышленности, а также в области окружающей среды, являясь универсальным реагентом для обезвреживания токсичных веществ в промышленных стоках и газовых выбросах. Концентрированный пероксид водорода может применяться в качестве жидкого унитарного топлива и окислителя в двухкомпонентных ракетных топливах.

Технология производства пероксида водорода в настоящее время развивается на основе использования органического сырья. Наибольшее распространение получили два метода получения H_2O_2: антрахиноновый и изопропиловый, в которых органические соединения играют роль переносчика водорода. Сущность первого способа заключается в восстановлении антрахинона или алкилантрахинона с последующим его окислением и образованием перекиси водорода и регенерацией исходного антрахинона. Изопропиловый способ включает жидкофазное окисление изопропанола с последующим выделением образовавшейся перекиси водорода:

$$CH_3CHOHCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O_2.$$

Образовавшийся ацетон восстанавливают водородом до изопропанола и возвращают в цикл.

5.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве пероксида водорода

5.1.1 Изопропиловый способ

Современный промышленный способ получения пероксида водорода основан на окислении изопропилового спирта (изопропиловый метод). Сырьем процесса является водород, изопропиловый спирт. Принципиальная технологическая схема с замкнутым циклом по спирту приведена на рисунке 5.1.

Схема включает следующие этапы:

– перегонка изопропанола;

– окисление изопропилового спирта;

– двухстадийная перегонка реакционного раствора с выделением перекиси водорода;

– разделение изопропанола и ацетона;

– гидрирование ацетона;

– очистка сточных вод;

– абсорбция сдувок со стадии гидрирования;

– очистка отходящих газов со стадии окисления;

– абсорбция сдувок (дыхания) емкостей, колонн.

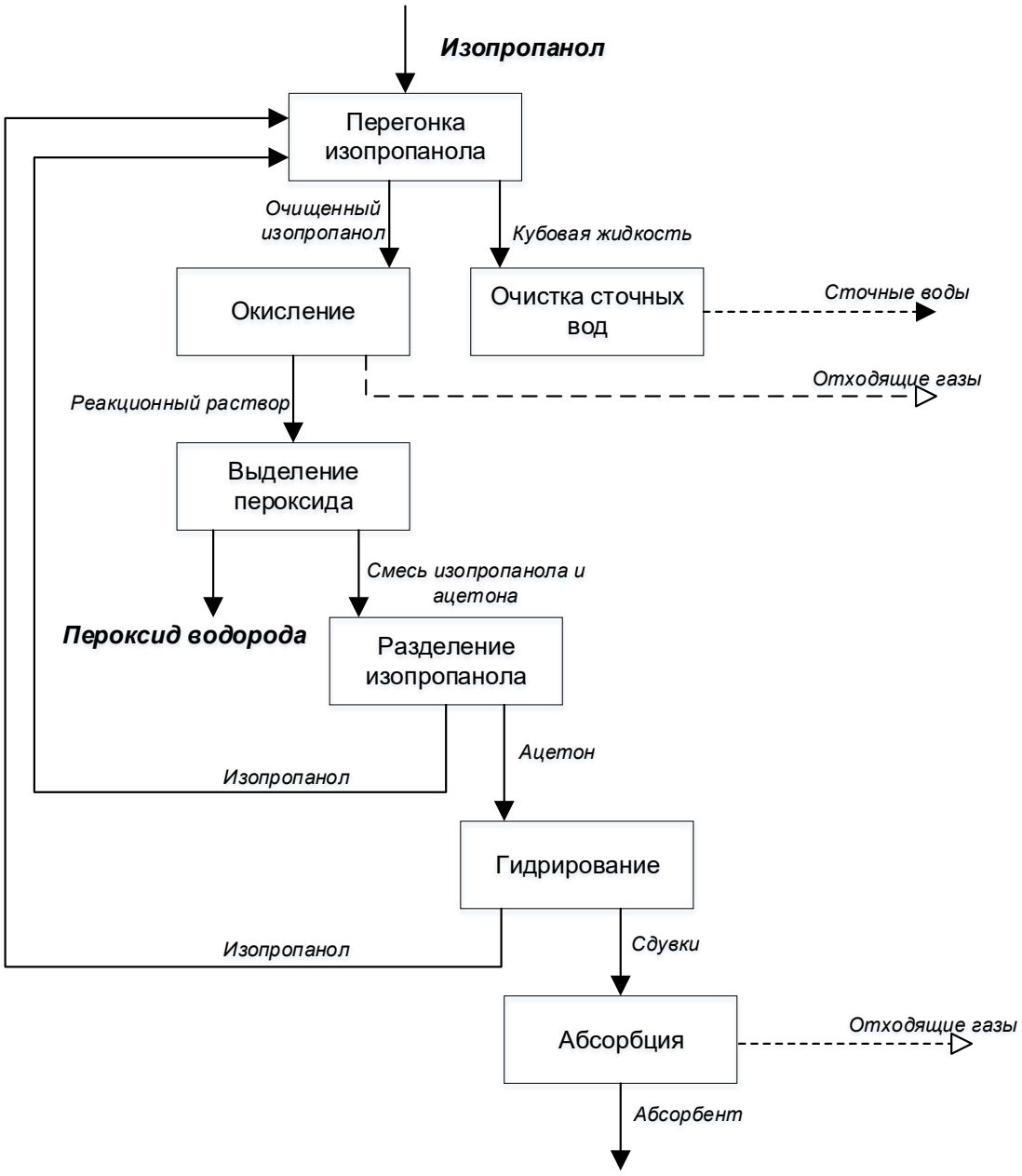

Рисунок 5.1 – Принципиальная схема получения пероксида водорода окислением изопропилового спирта

Очистка (перегонка) изопропилового спирта

Сырье (изопропиловый спирт) подвергают дистилляции в колонне подготовки спирта.

Подогретый раствор изопропанола поступает в ректификационную колонну с колпачковыми тарелками, где за счет многократного испарения и конденсации происходит очистка и укрепление изопропанола до состава азеотропа.

Тепло, необходимое для процесса ректификации, сообщается через кипятильник колонны, обогреваемый паром.

Пары из верхней части колонны конденсируются в теплообменнике и направляются в приемную емкость. Изопропанол из приемной емкости далее направляется на стадию окисления.

Из приемной емкости часть раствора подается в колонну в виде флегмы.

Кубовый раствор колонны, представляющий собой загрязненную воду с примесью изопропанола, ацетона и пероксида водорода, после охлаждения направляется в санитарную колонну для очистки сточных вод.

Окисление изопропилового спирта

Далее на стадии окисления изопропиловый спирт окисляют в противоточном реакторе-окислителе кислородом воздуха или воздушно-кислородной смеси ВКС (давление – от 1,0 до 1,2 МПа, температура – от 105 до 148°С).

Контакт изопропанола с воздухом или ВКС осуществляется при противоточном движении жидкости и газа за счет барботирования последнего через жидкость по всей высоте реактора-окислителя. Реакционный раствор из нижней части окислителя непрерывно отводится, последовательно проходит систему теплообменников и холодильников, где охлаждается и сливается в емкость для дальнейшей переработки.

Отходящие газы, содержащие азот, кислород и органические примеси из реактора-окислителя, поступают на промывку в абсорбер для улавливания изопропилового спирта и ацетона и затем возвращаются на санитарную колонну и далее в процесс окисления.

Выделение пероксида водорода

Реакционный раствор после реактора-окислителя из емкости насосом непрерывно направляется в вакуумную ректификационную колонну для выделения пероксида водорода под вакуумом 64–77 кПа через теплообменник, где нагревается паром. В колонне методом ректификации идет разделение паров «органики» (ацетон, изопропанол), перемещающихся вверх, и водного раствора пероксида водорода, перетекающего в кубовую часть колонны. В линию питания колонны предусмотрена подача водного раствора ингибитора коррозии.

Тепло, необходимое для процесса ректификации, сообщается через трубчатый кипятильник, обогреваемый паром.

Кубовая жидкость, представляющая собой готовый продукт – пероксид водорода, поступает самотеком в приемную емкость через холодильник, охлаждаемый оборотной водой.

Отгоняемая в дистиллят смесь изопропилового спирта, ацетона и воды после конденсации паров собирается в приемной емкости, затем направляется в колонну на стадию разделения изопропанола и ацетона.

Разделение изопропанола и ацетона

Разделение изопропилового спирта и ацетона ведется методом ректификации на непрерывно действующей колонне с одновременной очисткой ацетона от примесей методом дробной конденсации.

Исходная смесь – водный раствор изопропанола и ацетона – с узла выделения товарного пероксида водорода из емкости насосом подается в подогреватель-рекуператор, обогреваемый кубовой жидкостью, затем в подогреватель, обогреваемый паром.

Тепло, необходимое для процесса ректификации, подводится через испаритель, обогреваемый паром.

Кубовая жидкость, отдав свое тепло в теплообменнике-рекуператоре исходному раствору, после дополнительного захолаживания в холодильнике сливается в емкости для дальнейшей переработки на стадии окисления.

Пары ацетона, выходящие из верха колонны, поступают в конденсатор и, охлаждаясь дополнительно в холодильнике, оборотной водой сливаются в приемную емкость для направления на стадию гидрирования.

Гидрирование ацетона

Гидрирование ацетона проводят в трубчатом реакторе с рециклом водорода в присутствии никелевого катализатора при температуре от 70 до 150°С.

Жидкая фаза, содержащая изопропанол из конденсаторов, охлаждаемых оборотной водой после очистки на фильтрах от возможных механических примесей, поступает в емкость для направления на колонну перегонки спирта, затем направляется на стадию окисления.

Газовые выбросы со стадии гидрирования, содержащие пары ацетона и изопропанола, очищаются в абсорбере, орошаемом паровым конденсатом.

Абсорбер для очистки газовых выбросов работает в режиме противотока. В нижнюю часть подается газовая смесь, в верхнюю – конденсат. Очищенный газ сбрасывается в атмосферу. Абсорбент сливается в сборник, затем – на колонну очистки сточных вод.

Очистка сточных вод

Сточные воды, а также водные растворы, содержащие изопропанол и ацетон (абсорбенты со стадии очистки отходящих газов с окислителей, очистки сдувок с гидрирования, очистки сдувок дыхания емкостей), собирают в емкость, откуда насосами подают через очиститель в теплообменник-рекуператор, обогреваемый кубовой жидкостью из санитарной колонны. Далее раствор поступает в теплообменник, где нагревается паром и подается на санитарную колонну для перегонки сточных вод.

Ректификация на колонне ведется с целью извлечения изопропанола и ацетона из сточных вод и получения «кубовой» жидкости с массовой концентрацией «органики» (изопропиловый спирт, ацетон) в пределах допустимых норм.

Тепло, необходимое для процесса ректификации, сообщается через кипятильник, обогреваемый паром.

Пары изопропанола, ацетона и воды из верхней части колонны поступают в конденсатор, охлаждаемый оборотной водой, где конденсируются и поступают частично в виде флегмы в колонну, частично в виде дистиллята – в приемную емкость и далее на стадию окисления, часть – на колонну разделения изопропанола и ацетона.

«Кубовый» раствор, отдав свое тепло в теплообменнике-рекуператоре исходному раствору, поступает в теплообменник для дополнительного захолаживания оборотной водой, затем направляется на станцию нейтрализации и на БОС.

Описание технологического процесса приведено в таблице 5.1, перечень основного оборудования – в таблице 5.2.

Таблица 5.1 – Описание технологического процесса производства пероксида водорода окислением изопропилового спирта

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изопропиловый спирт: со склада, со стадии разделения, со стадии гидрирования	Перегонка изопропанола	Очищенный изопропиловый спирт. Кубовый остаток	Изопропиловый спирт	Тарельчатая колонна, теплообменник, испаритель	
Очищенный изопропиловый спирт. Изопропиловый спирт со стадии разделения. Воздух (или воздушно-кислородная смесь)	Окисление изопропилового спирта	Реакционный раствор. Отходящие газы	Изопропиловый спирт, ацетон	Реактор-окислитель, холодильник, теплообменник	

Продолжение таблицы 5.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Реакционный раствор	Двухстадийная перегонка реакционного раствора с выделением перекиси водорода	Пероксид водорода. Смесь изопропилового спирта и ацетона	—	Ректификационная колонна	
Смесь изопропилового спирта и ацетона	Разделение изопропанола и ацетона	Ацетон. Изопропанол	—	Тарельчатая колонна	
Ацетон. Водород (свежий, циркуляционный)	Гидрирование ацетона	Изопропанол. Сдувки	—	Трубчатый реактор	
Абсорбент со стадии абсорбции сдувок. Абсорбент со стадии очистки отходящих газов	Очистка сточных вод	Сточные воды	—	Колонна	
Сдувки со стадии гидрирования ацетона. Конденсат	Абсорбция сдувок со стадии гидрирования	Абсорбент. Газы в атмосферу	Изопропиловый спирт, ацетон		Абсорбер
Отходящие газы. Конденсат	Очистка отходящих газов со стадии окисления	Абсорбент	Изопропиловый спирт, ацетон		Абсорбер

Окончание таблицы 5.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Сдувки от емкостей, колонн. Конденсат	Абсорбция сдувок (дыхания) емкостей, колонн	Абсорбент	Изопропиловый спирт, ацетон		Абсорбер

Таблица 5.2 – Перечень основного технологического оборудования производства пероксида водорода окислением изопропилового спирта

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Тарельчатая колонна перегонки изопропанола	Перегонка изопропанола	Диаметр 1,8 м, общая высота 31,6 м, 40 тарелок, расчетное давление 0,03 МПа, объем куба 4,6 м^3
Реактор-окислитель	Окисление изопропилового спирта	Полый аппарат колонного типа разделенный на секции. Объем 252 м^3, диаметр 3,2 м, общая высота 25 м
Вакуумная ректификационная колонна	Выделение пероксида водорода из реакционной смеси	Колонна с регулярной насадкой. Диаметр 3 м, общая высота 18 м
Ректификационная колонна	Разделение изопропанола и ацетона	Колонна с регулярной насадкой. Объем 96 м^3, диаметр 3 м, общая высота 14,7 м, 20 тарелок, расчетное давление 0,1 МПа
Реактор гидрирования ацетона	Восстановление ацетона до изопропанола	Трубчатый контактный аппарат с рециклом водорода

5.1.2 Антрахиноновый способ

Перекись водорода получают путем циклического восстановления и окисления смеси 2-этилантрахинона (EAQ) и 2-этилтетрагидроантрахинона (H4EAQ). Данные антрахиноны растворяются в органических растворителях (рабочий раствор). Антрахиноны каталитически гидрируют с образованием 2-этилтетрагидроантрагидрохинона (H4EAQH2). Катализатор отделяют от рабочего раствора и возвращают в гидрогенизатор. Гидрированный рабочий раствор соединяют с воздухом (кислородом) в окислительной установке для образования пероксида водорода. Перекись водорода, растворенную в рабочем растворе, экстрагируют деминерализованной водой в экстракторе. Рабочий

раствор высушивают выпариванием в сушильной камере затем возвращают в расходный резервуар подачи гидрогенератора. Водная фаза из экстрактора может содержать до 40% массы перекиси водорода, но по соображениям эффективности обычно производится 30–35% массы. Концентрация конечных продуктов (технического и химического классов) (60% массы) достигается путем испарения и перегонки неочищенного раствора перекиси водорода в концентрационном блоке. В расходные резервуары к раствору перекиси водорода добавляют стабилизатор, чтобы предотвратить разложение.

Схема включает следующие этапы (рисунок 5.2):

– гидрирование 2-этилатрахинона;

– окисление рабочего раствора, содержащего 2-этилтетрагидроантрогидро-хинон/2-этилтетрагидрохинон;

– выделение раствора перекиси водорода;

– промывка раствора перекиси водорода;

– концентрирвоание раствора перекиси водорода.

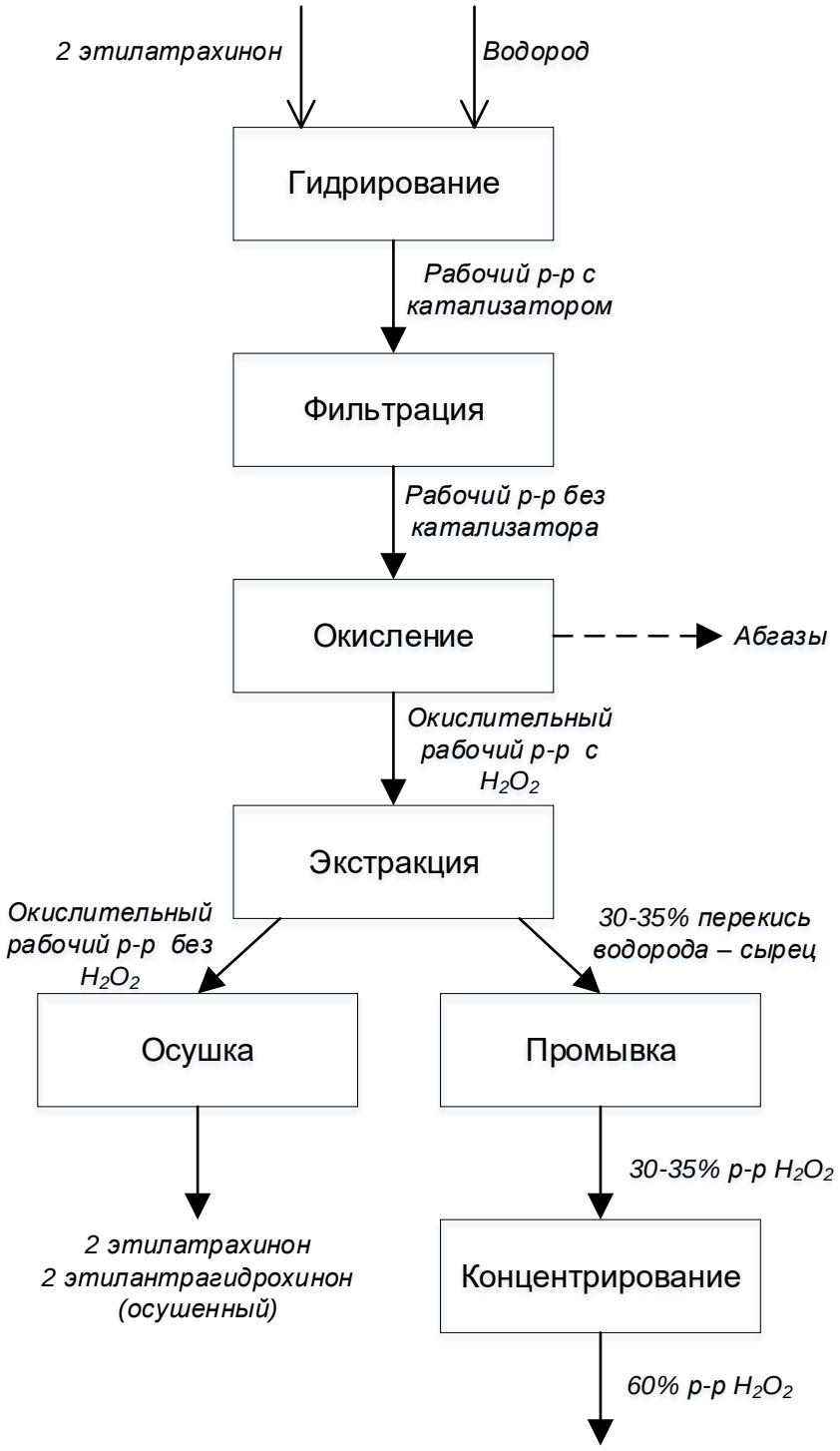

Рисунок 5.2 – Производство пероксида водорода антрахиноновым способом

Гидрирование

Рабочий раствор из резервуара подачи гидрогенизатора нагнетается его насосом на дно через охладитель рабочего раствора и инжекторный нагнетательный насос. Восстановленный катализатор и рабочий раствор из первичных фильтров вводят в рабочий раствор. Водород поступает в гидрогенизатор в нижней части через распылительные форсунки. Рабочий раствор, катализатор и водород тщательно смешивают таким обра-

зом, чтобы основная реакция гидрирования, преобразование антрахинона (H4EAQ) в антрагидрохинон (H4EAQH2), происходила в гидрогенизаторе. Степень превращения в основном контролируется количеством и активностью присутствующего катализатора, температурой, интенсивностью перемешивания и давлением водорода.

В верхней части гидрогенизатора рабочий раствор и катализатор отделяют от избытка водорода. Рабочий раствор и катализатор проходят через первичные фильтры. Фильтрат проходит через фильтрующие элементы в питающий резервуар окислителя. Частицы катализатора сохраняются на элементах и возвращаются в инжекторный нагнетательный насос.

Большая часть катализатора оседает в фильтрующих элементах. Обратная промывка производится с использованием рабочего раствора. Газообразный водород, отделенный от рабочего раствора и катализатора, выходит из верхней части гидрогенизатора, в который возвращается избыток водорода. Подпиточный водород соединяется с рециркулирующим водородом и подается в гидрогенизатор.

Окисление

Рабочий раствор из питающего резервуара окислителя подается нагнетательным насосом окислителя через вторичные фильтры и фильтры безопасности. После фильтров безопасности рабочий раствор проходит через охладитель окислителя.

Сжатый воздух подается в окислитель. Технологический воздух из компрессора для технологического воздуха проходит через буферный бак для технологического воздуха, воздушный фильтр окислителя и подается в окислитель.

Воздух подается в нижнюю часть окислителя через трубки распределителя. Органический поток поступает в окислитель в верхней части сосуда и проходит против течения вниз через реактор.

На этапе окисления производится перекись водорода. Антрагидрохинон (H4EAQH2) окисляется до антрахинона (H4EAQ), а кислород превращается в перекись водорода. На этом этапе ее диспергируют в рабочий раствор.

Газообразные отходы окислителя поступают из его верхней части и проходят через охладитель газообразных отходов окислителя и уловитель газообразных отходов окислителя в устройство для рекуперации летучих растворителей. Оставшийся органический раствор в газообразных отходах восстанавливается в устройстве для рекуперации летучих растворителей до выброса его в атмосферу.

Рабочий раствор выгружают из нижней части окислителя в дегазатор окислителя.

Экстракция

Рабочий раствор из дегазатора окислителя подается в нагнетательный насос экстрактора в его нижней части. Деминерализованная вода подается в верхнюю часть экстрактора. В него добавляется стабилизатор в виде фосфорной кислоты. Водная фаза, выходящая из нижней части экстрактора, контролируется на уровне 30–35% массы перекиси водорода.

Очистка продукта и промежуточное хранение

Неочищенная перекись водорода из экстрактора поступает через охладитель для неочищенного продукта в коагулятор для неочищенного продукта 1. Удаленный растворитель и газ поднимаются в верхнюю часть промывной колонки для неочищенного продукта для восстановления растворителей и выброса газов в атмосферу. Перекись водорода из коагулятора для неочищенного продукта 1 поступает в промывную колонку для неочищенного продукта в верхней части и промывается чистым растворителем.

Промытая перекись водорода поступает самотеком через коагулятор для неочищенного продукта, в котором отделяется небольшое количество захваченного растворителя. Перекись водорода и растворитель поступают самотеком в первый резервуар для продукта.

Восстановление рабочего раствора

Вследствие циркуляции рабочего раствора в системе могут накапливаться нежелательные соединения (главным образом, различные хиноны). Для того чтобы сохранить концентрацию нежелательных соединений в рабочем растворе на низком уровне, необходимо превратить их в активные хиноны. Это осуществляется в колонках с активированным оксидом алюминия. Данный процесс известен как регенерация.

Боковой поток 10–15% основного потока рабочего раствора регенерируется в активированном оксиде алюминия. Регенерированный поток гидрогенизируется рабочим раствором, который поступает из питающего резервуара окислителя. Рабочий раствор подается через систему регенерации нагнетательным насосом для регенерации в нижнюю часть регенерационной колонки с активированным оксидом алюминия. Рабочий раствор из регенерационной колонки пропускают через экономайзер для регенерации и барьерный фильтр для регенерации при возврате к питающему резервуару окислителя.

Кроме того, окисленный рабочий раствор из питающего резервуара гидрогенизатора подают для регенерации. Рабочий раствор подается через систему нагнетательным насосом для регенерации. Регенерированный рабочий раствор возвращают в питающий резервуар гидрогенизатора.

Очистка и нейтрализация отработанной воды

Всю отработанную воду, содержащую растворители, собирают и максимальное количество фракций растворителя используют повторно в технологическом процессе.

Фракции конденсата, содержащие растворители, собирают в отстойник и возвращают в технологический процесс.

Избыток других жидкостей и стоки отходов в результате технологического процесса собирают в резервуары. Содержание резервуара переносят в разделительный резервуар, гдефракции растворителя отделяются от воды. Фракции растворителя поступают в резервуар для отделенного растворителя, откуда их возвращают в отстойник установки переработки антрохинона или в резервуар для подпитки рабочего раствора. Фракции воды поступают через резервуар для отделенной воды в систему нейтрализации для нейтрализации.

Отделенные водные стоки из резервуара для отделенной воды и конденсат из обогатительной установки поступают в блок нейтрализации. Нейтрализованная сточная вода выдается к границам установки с помощью насоса для сточных вод через фильтр с активированным углем. Фильтр с активированным углем устраняет следы органических веществ. Нейтрализованная сточная вода обрабатывается раствором перекиси водорода для окисления следов антрахинона, далее пропускается через песчаный и угольный фильтры.

Концентрирование

Неочищенная перекись водорода с концентрацией 30 (до 35) % масс. подается через экономайзер, где нагревается кубовыми продуктами колонны дистилляции, в выпарной аппарат с падающей плёнкой, испаритель.

В испарителе сырье частично испаряется, в результате чего образуются паровая и жидкая фазы. Жидкая фаза – это технический продукт. Паровая фаза поступает из испарителя в колонну дистилляции. Концентрация перекиси водорода в жидком техническом продукте, слитом из испарителя, составляет 60% масс., и он содержит примеси неочищенной перекиси водорода, как неорганические, так и органические.

Технический продукт из испарителя перекачивается циркуляционным насосом испарителя. Основная часть жидкости рециркулирует обратно в испаритель, а продувочный продукт охлаждается в техническом охладителе, прежде чем попасть в расходные резервуары.

Пар из испарителя проходит через каплеотбойник, вмонтированный в коллону дистилляции, где выделяются практически все капли, содержащиеся в пару. В результате переноса масс перекись водорода и вода оказываются на поверхности структурной насадки, где жидкая фаза (обратный поток = деминерализованная вода) находится в тесном взаимодействии с газовой фазой (паром). Пар, формирующийся в трубах выпарного аппарата с восходящей плёнкой, выделяется из рециркулирующей жидкости при помощи скруббера с отбойниками и попадает на структурированную насадку.

Поскольку пар очищен от элементов перекиси водорода, в верхней части его влагосодержание возрастает практически до 100% отсутствия примесей (то есть >99,9% масс.).

Технический продукт перекиси водорода самотеком перемещается через экономайзер, где происходит его охлаждение, и попадает в резервуар химического продукта.

Описание технологического процесса приведено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Описание технологического процесса производства пероксида водорода

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
2-этилантрахинон, водород	Гидрирование	Рабочий раствор, содержащий 2-этилтетрагидроантрогидрохинон/ 2-этилтетрагидрохинон		Гидрогенизатор, первичные и вторичные фильтры, рециркуляционный компресор	Угольные абсорберы водородных сдувок
Рабочий раствор, содержащий 2-этилтетрагидроантрогидрохинон/ 2-этилтетрагидрохинон	Окисление	Окисленный рабочий раствор с перекисью водорода		Окислитель, охладитель, фильтры	Угольный адсорбер
Окисленный рабочий раствор с перекисью водорода	Экстракция	30–35% раствор перекиси водорода (сырец)		Экстрактор, коагулятор	
30–35% раствор перекиси водорода (сырец), растворитель	Промывка	30–35% раствор перекиси водорода (не стабилизированный)	Абгазы	Промывная колонка, коагулятор	
Окисленный рабочий раствор без перекиси водорода	Осушка	2-этилантрахинон, 2-этилантрагидрохинон (осушенный)		Сушильная камера, подогреватель	

Окончание таблицы 5.3

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
30–35% раствор перекиси водорода (не стабилизированный)	Концентрирование	60% раствор перекиси водорода		Колонна дистилляции, испаритель, охладитель	

5.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве пероксида водорода

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве перекиси водорода изопропиловым и антрахиноновым способами приведены в таблице 5.4 и 5.5 соответственно.

Таблица 5.4 – Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве пероксида водорода изопропиловым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход	
		Минимальный	Максимальный
Изопропиловый спирт	кг/т	12,5	—
Водород	$нм^3$/т	255	—
Фосфат натрия однозамещенный двуводный	кг/т	0,4	—
Аммоний азотнокислый	кг/т	0,06	—
Натрий оловяннокислый	кг/т	0,015	—
Пар	Гкал/т	1,717	—
Холод минус 10°С	Гкал/т	0,092	—
Вода оборотная	$м^3$/т	398	—

Таблица 5.5 – Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход в пересчете на 100%
Водород	нм^3/т	730
2-этилантрахинон (EAQ)	кг/т	0,9
Технологический воздух	нм^3/т	4100
Ароматический растворитель (Solvesso 150ND)	кг/т	1,0
Тетрабутилмочевина	кг/т	0,5
Триоктилфосфат	кг/т	0,2
Катализатор	кг/т	0,02
Ортофосфорная кислота	кг/т	0,3
Стабилизатор	кг/т	1,3
Деминерализованная вода	м^3/т	4,1
Производственный пар	кг/т	900 + 1750 (на концентрирование)
Электроэнергия	кВт·ч/т	7775
Воздух КИП	нм^3/т	70,0
Азот	нм^3/т	25,0
Оборотная вода, ΔТ 8 □С	м^3/т	490,0
Захоложенная вода, ΔТ 5 °С	м^3/т	48,0

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве пероксида водорода, приведены в таблице 5.6–5.11.

Таблица 5.6 – Выбросы в атмосферу при производстве пероксида водорода изопропиловым способом

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну 1 т продукции, кг/т		
		минимальное	максимальное	среднее
Спирт изопропиловый	Абсорбция	0,067	0,074	0,070
Ацетон		0,081	0,095	0,088
Взвешенные вещества	—	—	0,000038	0,000038
Натрий хлорид		—	0,0017	0,0017
Динатрий сульфат (натрия сульфат)		—	0,0037	0,0037
Кальций карбонат		—	0,00037	0,00037

Таблица 5.7 – Выбросы в атмосферу при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну 1 т продукции, кг/т		
		минимальное	максимальное	среднее
1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	Адсорбция	—	0,00091	0,00023
Водород	—	—	—	1,4

Промышленные сточные воды, образующиеся при производстве перекиси водорода изопропиловым способом, направляются на станцию усреднения и нейтрализации и далее передаются в сторонние организации для обезвреживания. Ливневые сточные воды очищаются и направляются в водооборотный цикл (см. таблице 5.8). Норма образования сточных вод – 562 кг/т.

Таблица 5.8 – Сбросы при производстве перекиси водорода изопропиловым способом

Показатель	Значение
Массовая концентрация изопропилового спирта	Не более 200 мг/дм^3
Массовая концентрация ацетона	Не более 100 мг/дм^3
Массовая концентрация пероксида водорода	Не более 5000 мг/дм^3
Массовая концентрация уксусной кислоты	Не более 1200 мг/дм^3

Отработанная вода, образующаяся при производстве перекиси водорода антрахиноновым способом, преимущественно повторно используется в технологическом процессе. Вода, не использованная в технологическом процессе, через систему нейтрализации выдается за границу установки. Нейтрализованная сточная вода обрабатывается раствором перекиси водорода для окисления следов антрахинона, далее пропускается через песчаный и угольный фильтры. Норма образования сточных вод – от 334 кг/т (при нормальном режиме работы) до 1508 кг/т. Характеристика сбросов при производстве перекиси воорода антрахиноновым способом приведена в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Сбросы при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование	Направление сбросов (в водный объект, в системы канализации)	Масса сбросов загрязняющих веществ, кг/т		
		Минимальное	Максимальное	Среднее
Фосфаты (по фосфору)	На установки очистки сточных вод	—	0,000096	—
ХПК		—	0,29	—
Антрахинон		—	0,00096	—
Летучие оргаические соединения		—	0,038	—

Таблица 5.10 – Отходы при производстве пероксида водорода изопропиловым способом

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида никеля отработанный	3	Стадия гидрирования ацетона	После истечения срока эксплуатации возвращается производителю	0,0189	—	—
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Компримирование воздуха, азота, водорода	Утилизация	0,01	—	—

Таблица 5.11 – Отходы при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор палладия	3	—	Передача производителю для регенерации	0,04	—	—

Окончание таблицы 5.11

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Активированный уголь со следами органических веществ	3	—	Сжигание	0,1	—	—
Активированный уголь установки нейтрализации сточных вод	3	—	Сжигание	0,1	—	—
Активированный уголь установки регенерации растворителя	3	—	Сжигание	0,04	—	—
Отработанный оксид алюминия	3	—	Хранение на полигоне	10	—	—
Отработанный песок	3	—	Хранение на полигоне	1,04	—	—

Раздел 6 Производство водорода

Технология производста водорода электролизом воды имеет ряд преимуществ перед другими методами его получения: позволяет получать продукт с высокой чистотой; дешевое сырье – вода; отсутствие вредных отходов; простота и непрерывность технологического процесса, возможность автоматизации; продолжительный срок эксплуатации электролизеров.

Водород выпускают марки А и марки Б. Водород марки А используется в электронной, фармацевтической, химической промышленностях, в порошковой металлургии: для осаждения тугоплавких соединений из окислов металлов; при спекании изделий из по-

рошковых материалов, содержащих хром и нержавеющие стали. Водород марки Б используется в электронной, химической, цветной металлургии, фармацевтической промышленности, промышленности средств связи и в энергетике.

6.1 Описание технологического процесса производства водорода из воды

Технология производства водорода электролизом воды основана на процессе разложения воды при воздействии постоянного электрического тока и включает стадии: приготовления питательной воды; приготовления электролита; получения водорода электролизом; очистки и осушки водорода. На рисунке 6.1 представлена блоксхема производства водорода методом электролиза воды.



Рисунок 6.1 – Схема производства водорода электролизом воды

Паровой конденсат поступает на узел приготовления питательной воды. Питательная (дистиллированная) вода получается за счет переиспарения и конденсации парового конденсата или конденсации водяного пара и представляет собой дистиллированную воду. В качестве питательной воды помимо конденсата пара может быть использована глубоко очищенная и обессоленная речная вода. Питательная вода подается в электролизеры на узел получения водорода.

В качестве электролита в электролизерах используется 25–28%-ный раствор щелочи, который готовится на узле приготовления электролита путем смешения дистиллированной или питательной воды с гидроокисью калия.

Процесс получения водорода в электролизерах основан на разложении воды под действием постоянного электрического тока на водород и кислород. При прохождении постоянного электрического тока с напряжением 380 В и силой тока до 8000 А через электролизер на электродах происходит разряд ионов водорода и гидроксила с последующим выделением: на катоде – газообразного водорода, на аноде – газообразного кислорода.

Кислород из электролизеров направляется в атмосферу, а водород подается для промежуточного хранения в газгольдер. Из газгольдера водород поступает на компримирование и далее на узел очистки и осушки. Очистка водорода от кислорода осуществляется в реакторе на стационарном алюмопалладиевом катализаторе, а осушка от влаги – в осушителях на цеолитах. Очищенный и осушенный электролитический водород направляется по трубопроводу потребителям.

Описание технологического процесса приведено в таблице 6.1, перечень основного оборудования – в таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Описание технологического процесса производства водорода из воды

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Паровой конденсат (водяной пар)	Переиспарение парового конденсата	Питательная вода	Вода котловая	Аппарат переиспарения	
Калия гидроокись	Растворение гидроокиси калия в воде	Электролит		Реактор с мешалкой	
Питательная вода; Электролит	Электролиз воды	Водород сырец	Кислород в атмосферу	Электролизер	
Водород сырец	Очистка и осушка водорода	Водород очищенный	Вода после регенирации осушителей	Аппараты гидрирования и осушки	

Таблица 6.2 – Перечень основного оборудования производства водорода из воды

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Аппарат переиспарения	Переиспарение парового конденсата с получением воды для электролиза	Выпарной аппарат трубчатый, вертикальный
Электролизер	Электролиз воды	Напряжение – 360 В Сила тока – 7500–8000 А Производительность по водороду – 500 нм^3/ч, по кислороду – 250 нм^3/ч
Контактный аппарат (реактор)	Очистка водорода от кислорода	Вертикальный цилиндрический аппарат, внутренний диаметр – 1200 мм Высота цил.части – 1524 мм

6.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода электролизом воды

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве водорода электролизом воды

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Конденсат паровой	кг/тыс. нм^3	—	866,94
Вода речная	кг/тыс. нм^3	—	2700
Калия гидроокись	кг/тыс.нм^3	0,421	1,05
Калия бихромат	кг/тыс. нм^3	—	0,016
Цеолит NaA	кг/тыс. нм^3	—	0,341
Катализатор АП	кг/тыс. нм^3	—	0,011
Электроэнергия	кВт·ч/тыс. нм^3	3263	5450
Теплоэнергия (водяной пар)	Гкал/тыс. нм^3	—	0,406
Вода оборотная	м^3/тыс. нм^3	—	360

При производстве водорода выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух нет.

Сбросы при производстве водорода приведены в таблице 6.4. В случае использования речной воды в качестве сырья для производства водорода сточная вода (концентрат) со стадий мембранной очистки и деионизации содержит в своем составе хлорит-

анионы. В случае использования парового конденсата в качестве сырья хлорид-анион (хлориды) не образуются.

Таблица 6.4 – Текущие уровни сбросов в водную среду при производстве водорода электролизом воды

Наименование	Направление сбросов (в водный объект, в системы канализации)	Значение		
		Минимальное	Максимальное	Среднее
Химическое потребление кислорода (ХПК), кг/тыс. нм^3	—	1,34	5,2	3,27
pH		6,5	8,5	—
Хлорид-анион (хлориды)*, кг/тыс. нм^3		0	1787,7	—
* В случае использования речной воды в качестве сырья для производства водорода				

В процессе производства водорода электролизом воды образуются отходы отработанного компрессорного и индустриального масел, отработанный палладиевый катализатор, отработанный цеолит и силикагель (таблица 6.5).

Таблица 6.5 – Текущие уровни отходов при производстве водорода электролизом воды

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/тыс. м^3		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор алюмопалладиевый отработанный	3		Утилизация или передача на на завод для извлечения драг. металлов	0,00008	0,011	—
Цеолит отработанный	5		Утилизация	0,0018	1,43	—
Силикагель отработанный	5		Захоронение на полигоне пром. отходов	—	8,55	—
Масло отработанное	3		Вторичная переработка	0,0011	0,0014	0,0012
Масло компрессорное отработанное	3		Утилизация	0,0011	0,0014	0,0012
Масло индустриальное отработанное	3		Утилизация	0,0010	0,0010	0,0010

Раздел 7 Определение наилучших доступных технологий

Определение технических способов, методов, оборудования в качестве НДТ проведено с учетом Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии (утверждены Приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 23 августа 2019 года № 3134).

Основные технологические процессы и оборудование описаны в разд. 2–6.

При определении оборудования, технических способов, методов в качестве НДТ рассматривали их соответствие следующим критериям:

– снижение уровня негативного воздействия на окружающую среду (критерий определен по значениям таких факторов, как выбросы, сбросы загрязняющих веществ, в расчете на единицу производимой продукции);

– применение ресурсо- и энергосберегающих методов и достижение высоких показателей ресурсоэффективности (прежде всего энергоэффективности) производства, определенных по потреблению энергии в расчете на единицу произведенной продукции;

– промышленное внедрение оборудования, технических способов, методов на двух и более предприятиях;

– период внедрения (возможность последовательного улучшения показателей ресурсоэффективности и экологической результативности путем внедрения технических усовершенствований и процедур в рамках систем энергетического и экологического менеджмента).

Также рассматривались системы экологического менеджмента, в рамках которых осуществляются планирование, разработка программ повышения экологической результативности (а также ресурсоэффективности) и их реализация.

Приведенные в разд. 8 описания НДТ включают методы, технические способы и оборудование, способствующие снижению негативного воздействия на окружающую среду и повышению ресурсо- и энергосбережения.

Раздел 8 Наилучшие доступные технологии

Настоящий раздел содержит перечень кратких описаний НДТ, внедрение которых целесообразно и акутально при производстве неорганических химических веществ.

8.1 Системы экологического менеджмента

НДТ 1. Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей

требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 [1)] или ISO 14001 [1)], или применение инструментов СЭМ.

8.2 Выбросы в атмосферу

НДТ 2. Минимизация выброса путем применения интенсивного абсорбционного оборудования.

НДТ 3. Использование «сухих» методов очистки отходящих газов от пыли, применение циклонов и рукавных фильтров.

НДТ 4. Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.

НДТ 5. Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 6. Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования.

НДТ 7. Очистка нитрозного газа методами конденсации, промывки, каталитической очистки.

НДТ 8. Технология концентрированной азотной кислоты с помощью водоотнимающего вещества нитрата магния.

НДТ 9. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

8.3 Оптимизация водопотребления и водоотведения

НДТ 10. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

НДТ 11. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

НДТ 12. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

8.4 Отходы

НДТ 13. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

[1)] Соответствие системы менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

8.5 Потребление сырья

НДТ 14. Использование в качестве сырья отработанных катализаторов, уловленной пыли, шламов от зачистки оборудования.

8.6 Энергоэффективность

НДТ 15. Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48.

НДТ 16. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования вторичных энергоресурсов: тепла отходящих газов и низкопотенциального пара.

НДТ 17. Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом.

НДТ 18. Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны и т. д.).

8.7 Технологические показатели НДТ

Технологические показатели НДТ приведены в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Технологические показатели НДТ

Продукт	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более
Для атмосферного воздуха			
Азотная кислота концентрированная	Азота диоксид	кг/т	0,05
Трихлорсилан и тетрахлорсилан	Тетрахлорсилан	кг/т	1,37
	Трихлорсилан		0,56
	Хлористый водород		2,94
Стронций азотнокислый	Азота диоксид	кг/т	0,0007
Пероксид водорода (изопропиловый способ производства)	Спирт изопропиловый	кг/т	0,074
	Ацетон	кг/т	0,095
Пероксид водорода (антрахиноновый способ производства)	1, 3, 5-триметилбензол (мезитилен)	кг/т	1,4
Для водных объектов			
Азотная кислота концентрированная	Нитрат-анион	кг/т	1,73
	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	0,32
Трихлорсилан и тетрахлорсилан	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	48,8
Пероксид водорода (изопропиловый способ производства)	Ацетон	кг/т	0,6
	Уксусная кислота	кг/т	0,7
Пероксид водорода (антрахиноновый способ производства)	ХПК	кг/т	0,29
Водород (электролизом воды)	ХПК	кг/тыс. $нм^3$	3,0

Раздел 9 Перспективные технологии

9.1 Перспективные направления в технологии производства концентрированной азотной кислоты

Кроме технологий с использованием водоотнимающих веществ существует способ получения концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза, основанный на взаимодействии жидкого тетраоксида азота с водой и кислородом при высоких давлениях и повышенных температурах. Данный способ имеет совершенно иное аппаратурное оформление и не может быть использован для модернизации существующих установок получения концентрированной азотной кислоты.

9.2 Перспективные направления в технологии производства трихлорсилана и четыреххлористого кремния

Среди перспективных возможно рассмотрение следующих направлений:

– получение четыреххлористого кремния взаимодействием кремния с хлористым водородом при нагревании в присутствии катализатора на основе хлористого цинка, нанесенного на оксид алюминия;

– хлорирование аморфного диоксида кремния в расплавленной среде хлоридов калия и натрия в присутствии углерода с дальнейшей очисткой жидкого четыреххлористого кремния от примесей.

9.3 Перспективные направления в технологии производства азотнокислого стронция

Возможные альтернативные способы получения азотнокислого стронция включают выделение осадка из азотнокислотной вытяжки, полученной при разложении фосфатного сырья, а также взаимодействие сульфата стронция с нитратом кальция с последующим выделением нитрата.

9.4 Перспективные направления в технологии производства пероксида водорода

Перспективные технологии производства пероксида водорода основаны на прямом окислении водорода кислородом. В настоящее время развиваются три подхода к реализации прямого синтеза H_2O_2: каталитическое окисление водорода, получение перекиси водорода в топливном элементе, плазмохимический метод.

Каталитическое окисление водорода проводят в органическом растворителе (как правило, в метаноле) в присутствии неорганических кислот и катализаторов, содержащих благородные металлы (Pd, Pt, Au). Данный метод удобен для получения перекиси

водорода непосредственно на месте потребления в небольших количествах. Основные проблемы, которые предстоит решить для коммерческого внедрения процесса: низкие концентрация продукта, селективность и скорость реакции; опасные рабочие условия; высокое содержание кислоты.

В технологии получения перекиси водорода в щелочном топливном элементе используется реакционное устройство, состоящее из анода, ионообменной мембраны и катода. Водород на аноде диссоциирует на ионы, которые проходят через мембрану и на поверхности катода реагируют с адсорбированным кислородом с получением H_2O_2. Преимущества способа получения перекиси водорода с использованием топливных элементов заключаются в повышенной безопасности и возможности выработки электроэнергии [28].

Плазмохимический метод синтеза H_2O_2 осуществляют в устройстве, состоящем из высоковольтного электрода, диэлектрика и заземляющего электрода. Когда напряженность электрического поля между электродами достигает определенного значения, в реакторе возникает барьерный разряд, а газовая смесь H_2/O_2 превращается в плазму. В плазме молекулы реагентов диссоциируют на активные радикалы, реагирующие друг с другом с образованием H_2O_2. Исследования и разработки в области плазмохимического метода синтеза пероксида водорода направлены на повышение селективности образования H_2O_2 и безопасности осуществления процесса.

Заключительные положения и рекомендации

При подготовке справочника НДТ были использованы:

– ИТС НДТ 19-2016 «Производство твердых и других неорганических химических веществ»;

– ИТС НДТ 33-2017 «Производство специальных неорганических химикатов»;

– ИТС НДТ 34-2017 «Производство прочих основных неорганических химических веществ»;

– материалы, полученные от российских производителей неорганических химических веществ.

Общее заключение, которое можно сделать в результате подготовки настоящего справочника НДТ, состоит в том, что ведущие отечественные предприятия активно осуществляют внедрение современных технологических процессов и оборудования, разрабатывают и реализуют программы повышения энергоэффективности и экологической безопасности производства, ресурсосбережения.

Приложение А
(обязательное)

Перечень маркерных веществ и технологических показателей

Таблица А.1 – Перечень маркерных веществ

Наименование производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Производство концентрированной азотной кислоты	Азота диоксид	Нитрат-анион Сульфат-анион (сульфаты)
Производство трихлорсилана и тетрахлорсилана	Тетрахлорсилан Трихлорсилан Хлористый водород	Хлорид-анион (хлориды)
Стронций азотнокислый	Азота диоксид	—
Производство пероксида водорода изопропиловым способом	Спирт изопропиловый Ацетон	Ацетон Уксусная кислота
Производство пероксида водорода антрахиноновым способом	1, 3, 5-триметилбензол (мезитилен)	ХПК
Производство водорода электролизом воды	–	ХПК

Таблица А.2 – Технологические показатели НДТ

Продукт	Технологический показатель	Единица измерения	Значение, не более
Для атмосферного воздуха			
Азотная кислота концентрированная	Азота диоксид	кг/т	0,05
Трихлорсилан и тетрахлорсилан	Тетрахлорсилан	кг/т	1,37
	Трихлорсилан		0,56
	Хлористый водород		2,94
Стронций азотнокислый	Азота диоксид	кг/т	0,0007
Пероксид водорода (изопропиловый способ производства)	Спирт изопрописловый	кг/т	0,074
	Ацетон	кг/т	0,095
Пероксид водорода (антрахиноновый способ производства)	1, 3, 5-Триметилбензол (мезитилен)	кг/т	0,0009
Для водных объектов			
Азотная кислота концентрированная	Нитрат-анион	кг/т	1,73
	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	0,32
Трихлорсилан и тетрахлорсилан	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	48,8
Пероксид водорода (изопропиловый способ производства)	Ацетон Уксусная кислота	кг/т кг/т	0,6 0,7
Пероксид водорода (антрахиноновый способ производства)	ХПК	кг/т	0,29
Водород (электролизом воды)	ХПК	кг/тыс. $нм^3$	3,0

Приложение Б
(обязательное)

Перечень НДТ

Таблица Б.1 – Перечень НДТ

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 1	Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 [1)] или ISO 14001 [1)], или применение инструментов СЭМ
НДТ 2	Минимизация выброса путем применения интенсивного абсорбционного оборудования
НДТ 3	Использование «сухих» методов очистки отходящих газов от пыли, применение циклонов и рукавных фильтров
НДТ 4	Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования
НДТ 5	Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями
НДТ 6	Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования
НДТ 7	Очистка нитрозного газа методами конденсации, промывки, каталитической очистки
НДТ 8	Технология концентрированной азотной кислоты с помощью водоотнимающего вещества нитрата магния
НДТ 9	Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.)
НДТ 10	Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем
НДТ 11	Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях
НДТ 12	Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях
НДТ 13	Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями
НДТ 14	Использование в качестве сырья отработанных катализаторов, уловленной пыли, шламов от зачистки оборудования
НДТ 15	Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48

[1)] Соответствие системы менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

Окончание таблицы Б.1

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 16	Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования вторичных энергоресурсов: тепла отходящих газов и низкопотенциального пара
НДТ 17	Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом
НДТ 18	Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны и т. д.)

Приложение В
(обязательное)

Ресурсная и энергетическая эффективность

В.1 Краткая характеристика отрасли с точки зрения ресурсо- и энергопотребления

Промышленность по производству неорганических химических веществ характеризуется высоким энергопотреблением. При этом значительная часть от общего потребления энергетических ресурсов расходуется на производство.

В.2 Основные энерго- и ресурсоемкие технологические процессы

Технологические процессы, связанные с производством концентрированной азотной кислоты, трихлорсилана и тетрахлорсилана, азотнокислого стронция, пероксида водорода, водорода электролизом воды, описаны в соответствующих разделах справочника НДТ.

В.3 Уровни потребления основных видов ресурсов и энергии

Информация об уровнях потребления основных видов ресурсов и энергии при производстве концентрированной азотной кислоты, трихлорсилана и тетрахлорсилана, азотнокислого стронция, пероксида водорода и водорода электролизом воды приведена в таблицах В.1 – В.6 соответственно.

Таблица В.1 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Порошок магнезитовый каустический (в пересчете на 100% MgO)	т/т	0,073	0,3
Кислота азотная неконцентрированная	т мнг./т	—	1,013
Вода обессоленная	$м^3$/т	0,05	0,75
Натр едкий технический	кг/т	—	0,099
Аммиак газообразный	кг 100% NH_3/т	—	2,1
Электроэнергия	кВт·ч/т	20	71
Природный газ	тыс. $м^3$/т	—	0,0056
Пар	Гкал/т	1,23	2,1

Таблица В.2 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве концентрированной трихлорсилана и тетрахлорсилана

Наименование ресурса	Единица измерения	Минимальный расход	
		трихлорсилана технического марки В	тетрахлорсилана
Кислота соляная очищенная	кг/т	11490	12210
Кремний молотый марки 7010 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки КР-1 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки 7060 или	кг/т	235	189
Кремний молотый марки 4040 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5003 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5010 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 5040 или	кг/т	233	191
Кремний молотый марки 9010 или	кг/т	251	208
Кремний молотый марки 10080 или	кг/т	254	210
Кремний молотый марки КР-3 или	кг/т	254	211
Кремний молотый марки КР-0 или	кг/т	—	191
Кремний молотый марки КР-2	кг/т	251	—
Электроэнергия	МВт·ч/т	0,1	0,1
Холод −20°С	Гкал/т	0,55775	0,30119
Пар – 13 атм	Гкал/т	1,8	2,7
Вода оборотная	тыс. $м^3$/т	0,205	0,340

Таблица В.3 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве азотнокислого стронция

Наименование ресурсов	Единица измерения	Расход	
		Минимальный	Максимальный
Стронций углекислый	кг/т	770	—
Кислота азотная	кг/т	660	—
Вода дистиллированная	кг/т	1450	—
Теплоэнергия	Гкал/т	1,2	1,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	353	353
Сжатый воздух	$м^3$/т	450	450
Вода речная	$м^3$/т	10	10

Таблица В.4 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве пероксида водорода изопропиловым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход	
		Минимальный	Максимальный
Изопропиловый спирт	кг/т	12,5	—
Водород	нм^3/т	255	—
Фосфат натрия однозамещенный двуводный	кг/т	0,4	—
Аммоний азотнокислый	кг/т	0,06	—
Натрий оловяннокислый	кг/т	0,015	—
Пар	Гкал/т	1,717	—
Холод минус 10°С	Гкал/т	0,092	—
Вода оборотная	м^3/т	398	—

Таблица В.5 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход в пересчете на 100%
Водород	нм^3/т	730
2-этилантрахинон (EAQ)	кг/т	0,9
Технологический воздух	нм^3/т	4100
Ароматический растворитель (Solvesso 150ND)	кг/т	1,0
Тетрабутилмочевина	кг/т	0,5
Триоктилфосфат	кг/т	0,2
Катализатор	кг/т	0,02
Ортофосфорная кислота	кг/т	0,3
Стабилизатор	кг/т	1,3
Деминерализованная вода	м^3/т	4,1
Производственный пар	кг/т	900 + 1750 (на концентрирование)
Электроэнергия	кВт·ч/т	7775
Воздух КИП	нм^3/т	70,0
Азот	нм^3/т	25,0
Оборотная вода, Δt 8 °С	м^3/т	490,0
Захоложенная вода, Δt 5 °С	м^3/т	48,0

Таблица В.6 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве водорода электролизом воды

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Конденсат паровой	кг/тыс. нм^3	—	866,94
Вода речная	кг/тыс. нм^3	—	2700
Калия гидроокись	кг/тыс. нм^3	0,421	1,05
Калия бихромат	кг/тыс. нм^3	—	0,016
Цеолит NaA	кг/тыс. нм^3	—	0,341
Катализатор АП	кг/тыс. нм^3	—	0,011
Электроэнергия	кВт·ч/ тыс. нм^3	3263	5450
Теплоэнергия (водяной пар)	Гкал/ тыс. нм^3	—	0,406
Вода оборотная	м^3/ тыс. нм^3	—	360

В.4 Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности, оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

Таблица В.7 – Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности, оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 15	Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48
НДТ 16	Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования вторичных энергоресурсов: тепла отходящих газов и низкопотенциального пара
НДТ 17	Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом
НДТ 18	Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны и т. д.)

В.5 Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности

Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности при производстве концентрированной азотной кислоты, трихлорсилана и тетрахлорсилана, азотнокислого стронция, пероксида водорода и водорода электролизом воды приведены в таблицах В.8 – В.13 соответственно.

Таблица В.8 – Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности при производстве концентрированной азотной кислоты

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Значение	
		Минимальное	Максимальное
Порошок магнезитовый каустический (в пересчете на 100% MgO)	т/т	0,3	–
Кислота азотная неконцентрированная	т мнг. /т	1,013	–
Вода обессоленная	$м^3$/т	0,75	–
Электроэнергия	кВт·ч/т	71	–
Природный газ	тыс. $м^3$/т	0,0056	–
Пар	Гкал/т	2,1	–

Таблица В.9 – Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности при производстве трихлорсилана и тетрахлорсилана

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Минимальное значение	
		трихлорсилана технического марки В	тетрахлорсилана
Кислота соляная очищенная	кг/т	11 490	12 210
Кремний молотый	кг/т	254	211
Электроэнергия	МВт·ч/т	0,1	0,1
Холод −20°С	Гкал/т	0,55775	0,30119
Пар – 13 атм	Гкал/т	1,8	2,7
Вода оборотная	тыс. $м^3$/т	0,205	0,340

Таблица В.10 – Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности при производстве азотнокислого стронция

Наименование ресурсов	Единица измерения	Значение	
		Минимальное	Максимальное
Стронций углекислый	кг/т	770	—
Кислота азотная	кг/т	660	—
Вода дистиллированная	кг/т	1450	—
Теплоэнергия	Гкал/т	1,2	1,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	353	353
Сжатый воздух	$м^3$/т	450	450

Таблица В.11 – Целевые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве пероксида водорода изопропиловым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Значение	
		Минимальное	Максимальное
Изопропиловый спирт	кг/т	12,5	—
Водород	нм^3/т	255	—
Пар	Гкал/т	1,717	—
Вода оборотная	м^3/т	398	—

Таблица В.12 – Целевые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве пероксида водорода антрахиноновым способом

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Значение в пересчете на 100%
Водород	нм^3/т	730
2-этилантрахинон (EAQ)	кг/т	0,9
Производственный пар	кг/т	2650
Электроэнергия	кВт·ч/т	7775

Таблица В.13 – Целевые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве водорода электролизом воды

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Значение	
		минимальное	максимальное
Конденсат паровой	кг/тыс. нм^3	—	866,94
Вода речная	кг/тыс. нм^3	—	2700
Калия гидроокись	кг/тыс. нм^3	—	0,421
Электроэнергия	кВт·ч/ тыс. нм^3	—	5450
Теплоэнергия (водяной пар)	Гкал/ тыс. нм^3	—	0,406

Приложение Г

(обязательное)

Заключение по наилучшим доступным технологиям

Область применения

Настоящее Заключение НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

– производство концентрированной азотной кислоты;

– производство трихлорсилана и тетрахлорсилана;

– производство азотнокислого стронция;

– производство пероксида водорода;

– производство водорода электролизом воды.

Заключение НДТ также распространяется на технологические процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать или оказывают влияние на количество (массы) эмиссий в окружающую среду или на масштабы загрязнения окружающей среды:

– хранение и подготовка сырья;

– производственные процессы;

– методы предотвращения и сокращения эмиссий и образования отходов;

– упаковка и хранение продукции.

Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 – Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Добыча сырья	ИТС 16—2016 «Горнодобывающая промышленность. Общие процессы и методы»
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	ИТС 22—2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Очистка и утилизация сточных вод	ИТС 8—2015 «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров) выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»
Утилизация и обезвреживание отходов	ИТС 15—2016 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов))»
Размещение отходов	ИТС 17—2016 «Размещение отходов производства и потребления»

Окончание таблицы Г.1

Вид деятельности	Соответствующий справочник НДТ
Хранение и складирование товаров (материалов)	ИТС 46—2019 «Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов)»
Системы охлаждения	ИТС 20—2016 «Промышленные системы охлаждения»
Использование энергии и энергоресурсов	ИТС 48—2017 «Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности»
Обращение со сточными водами и выбросами	ИТС 47—2017 «Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности»
Осуществление производственного экологического контроля	ИТС 22.1—2016 «Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения»

Сфера распространения настоящего Заключения НДТ приведена в таблице Г.2.

Таблица Г.2 – Сфера распространения

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034—2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство промышленных газов	20.11
20.11.11.110	Водород		
		Производство прочих основных неорганических химических веществ	20.13
20.13.42.150	Нитраты (кроме калия)		
20.13.62.190	Соли неорганических кислот или пероксикислот прочие		
20.13.63.000	Пероксид водорода (перекись водорода)		
		Производство удобрений и азотных соединений	20.15
		Производство азотных кислот, сульфоазотных кислот, аммиака	20.15.1
20.15.10.110	Кислота азотная		

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие процессы получения водорода:

– метод электролиза воды.

Г.1 Наилучшие доступные технологии

НДТ 1. Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 [1)] или ISO 14001 [1)], или применение инструментов СЭМ.

НДТ 2. Минимизация выброса путем применения интенсивного абсорбционного оборудования.

НДТ 3. Использование «сухих» методов очистки отходящих газов от пыли, применение циклонов и рукавных фильтров.

НДТ 4. Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.

НДТ 5. Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 6. Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования.

НДТ 7. Очистка нитрозного газа методами конденсации, промывки, каталитической очистки.

НДТ 8. Технология концентрированной азотной кислоты с помощью водоотнимающего вещества нитрата магния.

НДТ 9. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

НДТ 10. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

НДТ 11. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

НДТ 12. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

НДТ 13. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 14. Использование в качестве сырья отработанных катализаторов, уловленной пыли, шламов от зачистки оборудования.

НДТ 15**.** Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48.

НДТ 16. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования вторичных энергоресурсов: тепла отходящих газов и низкопотенциального пара.

НДТ 17. Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом.

НДТ 18. Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны и т. д.).

[1)] Соответствие системы менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

Г.2 Производственно-экологический контроль

Таблица Г.3 – Методы контроля технологических показателей для выбросов

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
NO_2	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография Газохроматографический Линейно-колористический
HCl	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический
Спирт изопропиловый	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Газохроматографический
Ацетон	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Газохроматографический
1, 3, 5-триметилбензол (мезитилен)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический

Таблица Г.4 – Методы контроля технологических показателей для сбросов

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
Нитрат-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография
Сульфат-анион (сульфаты)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Потенциометрический Ионная хроматография
Хлорид-анион (хлориды)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Фотометрический Титриметрический (меркуриметрический)
Ацетон	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
ХПК	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Титриметрический (бихроматный) Фотометрический Спектрофотометрический

Библиография

1. О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Постановление Правительства РФ от 23 декабря 2014 г. № 1458 (с изм. и доп.).
2. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 января 2002 года № 7-ФЗ.
3. Об утверждении методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии: Приказ Минпромторга России от 23 августа 2019 г. № 3134.
4. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: Распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р (с изм. и доп.).
5. Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий: Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 года № 2674-р (с изм. на 24 мая 2018 г.).
6. Об утверждении Порядка сбора и обработки данных, необходимых для разработки и актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Приказ Минпромторга России от 18 декабря 2019 г. № 4841.
7. Об утверждении поэтапного графика актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 866-р.
8. ГОСТ Р 113.00.03-2019 Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника.
9. ГОСТ Р 113.00.04-2020 Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий.
10. ГОСТ Р 56828.15-2016 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения.
11. European Commission. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry. August 2007.
12. Общероссийский классификатор видов экономической деятельности. ОК 029—2014 (КДЕС ред. 2). Утвержден Приказом Росстандарта от 31.01.2014 № 14-ст (ред. от 07.10.2016).
13. Общероссийский классификатор продукции по видам экономической деятельности. ОК 034—2014 (КПЕС 2008): утв. Приказом Росстандарта от 31.01.2014 г. № 14-ст (ред. от 07.10.2016).
14. Российский статистический ежегодник. 2019: Стат.сб. / Росстат. – М., 2019. – 708 с.
15. Богуславский, И. М. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей / И. М. Богуславский и др. – М.: Наука, 1968. – С. 231–245.

16. Зарецкий, С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высш. школа, 1980. – 423 с.: ил.
17. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия.
18. ОСТ 301-02-205-99 Водорода пероксид. Технические условия.
19. ТУ 2123-533-05763441-2011 Водорода пероксид. Технические условия.
20. ГОСТ Р 50632-93 Водорода пероксид высококонцентрированный. Технические условия.
21. Jennifer K. Edwards et al. Advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen // Catalysis Today, 2015, 248, pp. 3–9.
22. Ichiro Yamanaka et al. Study of Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide Acid Solutions at a Heat-Treated MnCl-Porphyrin / Activated Carbon Cathode from H2 and O2 // J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (7), pp. 4572–4583.
23. Yanhui Yi et al. Continuous and scale-up synthesis of high purity H2O2 by safe gas-phase H2/O2 plasma reaction // AIChE J., 2014, 60, pp. 415–419.
24. Кнунянц, И. Л. и др. // Химическая энциклопедия. В 5 т. – Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 623 с.
25. ГОСТ 2820-73 Стронций азотнокислый. Технические условия.
26. Патент РФ 2024434. Способ выделения осадка нитрата стронция из азотнокислой вытяжки.
27. Патент US 4337233. Preparation of strontium nitrate from celestite and calcium nitrate.