ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК
ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 19 – 2020

Производство твердых и других неорганических химических веществ



Москва
Бюро НДТ
2020

Содержание

Введение VI
Предисловие VII
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация об отрасли химической промышленности 4
1.1 Основные экологические проблемы 7
Раздел 2. Хлорщелочное производство и производство соляной кислоты 8
2.1 Общая информация 8
2.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в хлорщелочном производстве и производстве соляной кислоты 14
2.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 123
Раздел 3. Производство гипохлорита натрия 147
3.1 Общая информация 147
3.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве гипохлорита натрия и продуктов на основе водного раствора гипохлорита натрия 148
3.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмисии в окружающую среду при производстве гипохлорита натрия 152
Раздел 4. Производство гипохлорита кальция 155
4.1 Общая информация 155
4.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве гипохлорита кальция 155
4.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве гипохлорита кальция 167
Раздел 5. Производство хлорида железа (III) 169
5.1 Общая информация 169
5.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве хлорного железа 169
5.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве хлорного железа 171
Раздел 6. Производство соды 172

6.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве соды (аммиачный метод) 173
6.2 Описание технологии производства соды из щелочных стоков производства капролактама 191
6.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 194
Раздел 7. Производство перкарбоната натрия 200
7.1 Общая информация 200
7.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве перкарбоната натрия 200
7.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве перкарбоната натрия 205
Раздел 8. Производство технических солей на основе хлорида натрия 207
8.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве технических солей 208
8.2 Производство натрия хлористого технического карьерного 213
8.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве технических солей на основе хлорида натрия 214
Раздел 9. Производство нитрита натрия и натриевой селитры 215
9.1 Краткая характеристика производства 215
9.2 Описание технологических процессов производства нитрита натрия и натриевой селитры, используемых в настоящее время 217
9.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 231
Раздел 10. Производство карбоната кальция и нитрата кальция 234
10.1 Производство карбоната кальция 234
10.2 Производство гранулированного нитрата кальция 240
10.3 Получение раствора аммонизированного нитрата кальция 243
Раздел 11. Производство кальция хлористого солянокислотным разложением известесодержащего сырья и хлорированием известкового молока 245
11.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве кальция хлористого 246

11.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве хлористого кальция 256
Раздел 12. Производство сульфата кальция 259
12.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве фосфогипса 260
12.2 Текущие уровни эмиссий в окружающую среду 262
Раздел 13. Производство сульфата алюминия 263
13.1 Производство алюминия сульфата технического жидкого 264
13.2 Производство сернокислого алюминия как побочного продукта производства диоксида титана 268
Раздел 14. Производство фтористых соединений 273
14.1 Область применения 273
14.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в рассматриваемой отрасли промышленности 275
14.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 297
Раздел 15. Производство алюминия фтористого технического 301
15.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 302
15.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве трифторида алюминия 306
Раздел 16. Производство натрия кремнефтористого технического 307
16.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 308
16.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 310
Раздел 17. Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов 311
17.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 311
17.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве технических, кормовых и пищевых фосфатов 337
Раздел 18. Производство карбида кремния 341
18.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве карбида кремния 341

18.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве карбида кремния 346
Раздел 19. Производство соединений хрома 349
19.1 Общая информация 349
19.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве соединений хрома 350
19.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве соединений хрома 366
Раздел 20. Производство карналлита обогащенного 374
20.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве карналлита 374
20.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 379
Раздел 21. Производство жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана 380
21.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана 381
Раздел 22. Определение наилучших доступных технологий 384
Раздел 23. Наилучшие доступные технологии 385
Раздел 24. Перспективные технологии 402
Приложение А (обязательное) Перечень маркерных веществ и технологических показателей 415
Приложение Б (обязательное) Перечень НДТ 426
Приложение В (обязательное) Ресурсная и энергетическая эффективность 432
Приложение Г (обязательное) Заключение по наилучшим доступным технологиям 466
Библиография 479

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство твердых и других 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 твердых и других неорганических химических веществ.

В **разделах 2–20** представлена информация по хлорщелочному производству и производству соляной кислоты, производству гипохлорита натрия, гипохлорита кальция, хлорида железа (III), соды, перкарбоната натрия, технических солей на основе хлорида натрия, нитрита натрия и натриевой селитры, карбоната кальция и нитрата кальция, хлористого кальция, сульфата кальция, сульфата алюминия, фтористых соединений, технических, кормовых, пищевых фосфатов, карбида кремния, соединений хрома, карналлита.

В **разделах 21–22** представлены НДТ и информация о перспективных технологиях.

Заключительные положения и рекомендации. Приведены сведения об использованных материалах при подготовке справочника НДТ, а также сведения о разработчиках 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».

1 Статус документа

Настоящий справочник НДТ является документом по стандартизации.

2 Информация о разработчиках

Справочник НДТ разработан технической рабочей группой «Производство твердых и других неорганических химических веществ» (ТРГ 19), состав которой утвержден приказом Минпромторга России от 7 апреля 2020 года № 1158.

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

3 Краткая характеристика

Справочник НДТ содержит описание 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, применяемых при хлорщелочном производстве и производстве соляной кислоты, производстве гипохлорита натрия, гипохлорита кальция, хлорида железа (III), соды, перкарбоната натрия, технических солей на основе хлорида натрия, нитрита натрия и натриевой селитры, карбоната кальция и нитрата кальция, хлористого кальция, сульфата кальция, сульфата алюминия, фтористых соединений, технических, кормовых, пищевых фосфатов, карбида кремния, соединений хрома, карналлита. 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 «Крупнотоннажное производство твердых и других неорганических химикатов» (Large Volume Inorganic Chemicals — Solids and Others industry) с учетом особенностей производства твердых и других неорганических химических веществ в Российской Федерации.

5 Сбор данных

Информация о технологических процессах, оборудовании, технических способах, методах, применяемых при производстве специальных неорганических химикатов в Российской Федерации, 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 от 18 декабря 2019 г. № 4841.

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разрабатываемыми в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации 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. № 2184.

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 19-2016

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Производство твердых и других неорганических химических веществ

Manufacture of solid and other inorganic chemicals

Дата введения — 2021–07–01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

- процессы хлорщелочного производства и производство соляной кислоты;
- процессы производства гипохлорита натрия;
- процессы производства гипохлорита кальция;
- процессы производства хлорида железа (III);
- процессы производства соды;
- процессы производства перкарбоната натрия;
- процессы производства технических солей на основе хлорида натрия;
- процессы производства нитрита натрия и натриевой селитры;
- процессы производства карбоната кальция и нитрата кальция;
- процессы производства хлористого кальция;
- процессы производтства сульфата кальция;
- процессы производтства сульфата алюминия;
- процессы производтства фтористых соединений;
- процессы производства фосфатов — технических, кормовых, пищевых;
- процессы производства карбида кремния;
- процессы производства соединений хрома;
- процессы производства карналлита.

Справочник НДТ также распространяется на следующие процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий или масштабы загрязнения окружающей среды:

- хранение и подготовка сырья;
- хранение и подготовка топлива;
- производственные процессы;
- методы предотвращения и сокращения эмиссий, образования и размещения отходов;
- хранение и подготовка продукции.

Вопросы обеспечения промышленной безопасности и охраны труда частично рассматриваются только в тех случаях, когда оказывают влияние на виды деятельности, включенные в область применения настоящего справочника НДТ.

Дополнительные виды деятельности, осуществляемые при производстве специальных неорганических химикатов, и соответствующие им справочники НДТ, определенные распоряжением Правительства РФ от 31 октября 2014 г. № 2178-р, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Дополнительные виды деятельности при производстве твердых и других неорганических химических веществ и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Наименование соответствующего справочника НДТ
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 твердых и других неорганических химических веществ	20.13
20.13.21.110	Хлор		
20.13.21.111	Хлор жидкий		
20.13.21.112	Хлор газообразный		
20.13.21.130	Фтор		
20.13.21.150	Углерод технический (сажи и прочие формы дисперсного углерода, не включенные в другие группировки)		
20.13.24.110	Хлорид водорода, кислота соляная		
20.13.24.111	Хлорид водорода, HCl		
20.13.24.112	Кислота соляная, HCl		
20.13.24.141	Фторид водорода (кислота плавиковая)		
20.13.25.111	Гидроксид натрия (сода каустическая)		
20.13.25.112	Гидроксид калия (калий едкий, кали едкое)		
20.13.25.113	Пероксиды натрия или калия		
20.13.31.000	Галогениды металлов		
20.13.32.110	Гипохлориты		
20.13.41.130	Сульфаты		
20.13.42.150	Нитраты (кроме калия)		
20.13.52.110	Соединения неорганические, не включенные в другие группировки		
20.13.62.190	Соли неорганических кислот или пероксикислот прочие		
20.13.64.120	Карбиды		
		Добыча минерального сырья для химической промышленности и производства минеральных удобрений	08.91
08.91.19.190	Сырье минеральное для химических производств и продукты горнодобывающих производств прочие, не включенные в другие группировки		
08.91.19.161	Карналлит		
*) Применительно к производству водорода, полученного методом электролиза.			

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие процессы получения водорода:

- диафрагменный метод электролиза;
- мембранный метод электролиза;
- ртутный метод электролиза.

Раздел 1. Общая информация об отрасли химической промышленности

Химическая промышленность — отрасль, включающая в себя производство продукции из различных видов сырья путем ее химической переработки.

Химическая промышленность России — одна из базовых отраслей экономики страны. Предприятиями химпрома РФ выпускается более 70 тыс. наименований различной продукции. Основные потребители этих товаров — сельское хозяйство, металлургия, машиностроение, легкая промышленность. Химический комплекс страны сам потребляет более 25% производимой им продукции.

Производство твердых и других неорганических химических веществ можно разделить на три основные группы.

1. Первая группа — это продукция, производимая из руды или других природных источников. К данной группе относят рассол хлористого натрия, известняк, кальцинированную соду, продукцию на основе титановых и фосфатных руд.

2. Вторая группа объединяет продукцию, производимую из вторичных ресурсов, например, хлорид цинка, получаемый из цинкосодержащего металлолома, фторид алюминия и кремнефторид натрия, производимые из кремнефтористоводородной кислоты, или сульфат натрия, получаемый как отход в некоторых производствах (например, производствах хромсодержащих соединений).

3. К третьей группе относят продукцию, получаемую из разработанных источников, например, кормовые фосфаты, получаемые из фосфорной кислоты, цеолиты, получаемые при производстве силиката натрия и растворов алюмосиликатов, сажа, сопутствующая нефтехимическим производствам, конверсионный мел от производства удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья и другие.

Твердые неорганические вещества используются в различных отраслях промышленности, так, производство сульфата натрия из природного сырья дает продукт, содержащий от 0,5 до 10% примесей, что зависит от технологии переработки сложного по составу природного сырья, а также от требований, предъявляемых потребителями продукции, среди которых наиболее качественный продукт использует промышленность моющих средств. На основе сульфата натрия получают сульфид натрия, бисульфат натрия, товары бытовой химии. Сульфат и бисульфат натрия используются при изготовлении чистящих и технических моющих средств. Основные его потребители — предприятия химической, целлюлозно-бумажной и стекольной промышленности.

Отраслевой состав химической промышленности приведен на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 — Отраслевая структура химической промышленности

Одной из значительных и ключевых составляющих химического комплекса РФ является производство водорода, хлора и гидроксида натрия или так называемое хлорщелочное производство, которое позволяет одним из трех электрохимических методов одновременно получать сразу три химических вещества и продукта: водород, хлор и гидроксид натрия (натр едкий, каустическая сода, каустик, натриевая щелочь). На рисунках 1.2–1.5 приведены данные об объемах производства, импорта и экспорта хлора и каустической соды.

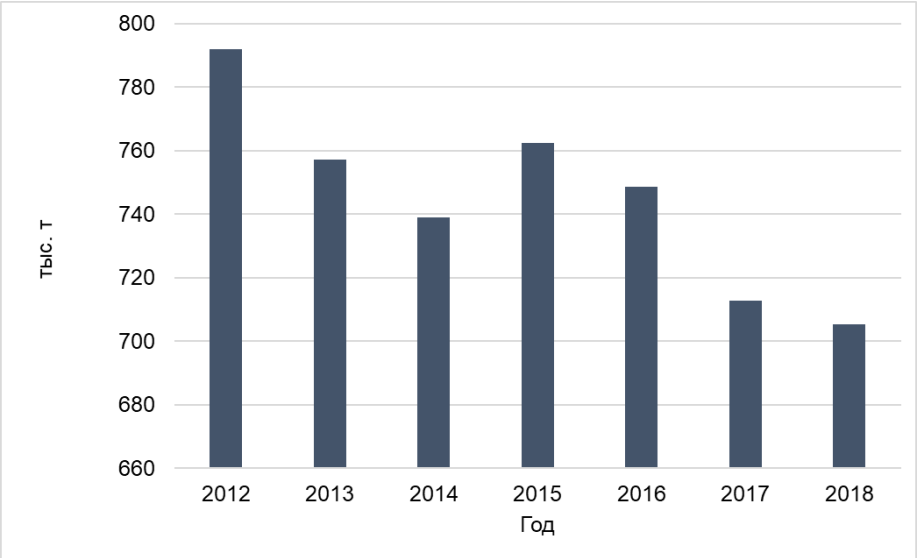

Рисунок 1.2 — Производство хлора в России в 2012–2018 годах Производство хлора в России в 2012–2018 годах (по данным Федеральной службы государственной статистики)

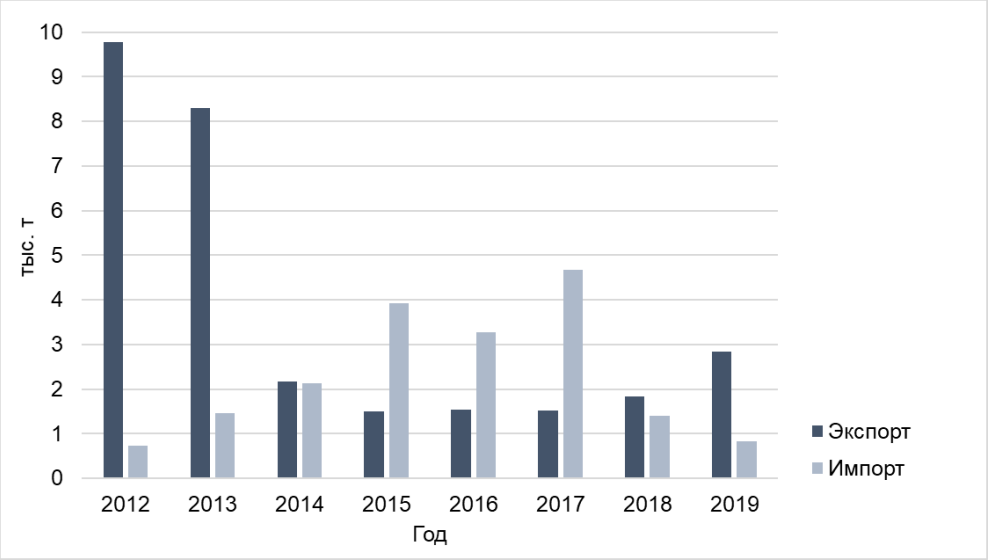

Рисунок 1.3 — Экспорт и импорт хлора в 2012–2019 годах (по данным Таможенной статистики внешней торговли Российской Федерации; International Trade Centre Trade map)

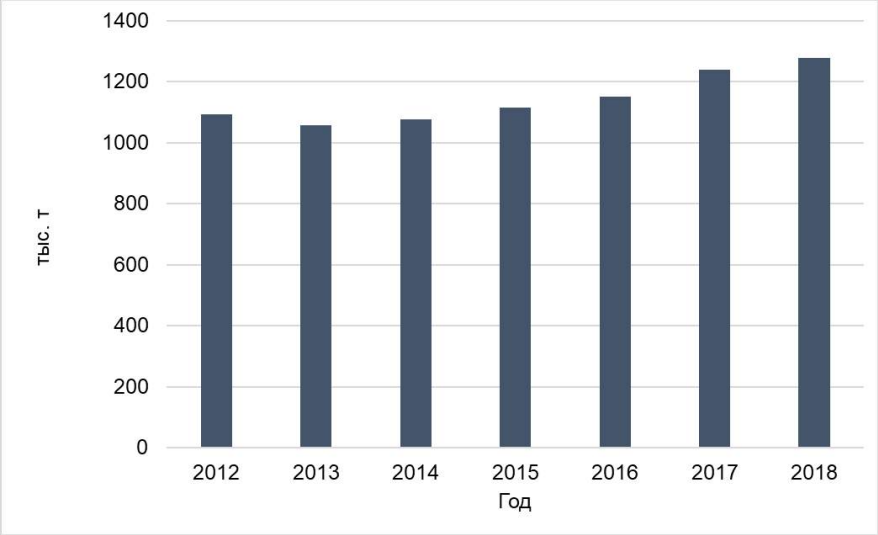

Рисунок 1.4 — Производство каустической соды в России в 2012–2018 годах (по данным Федеральной службы государственной статистики)

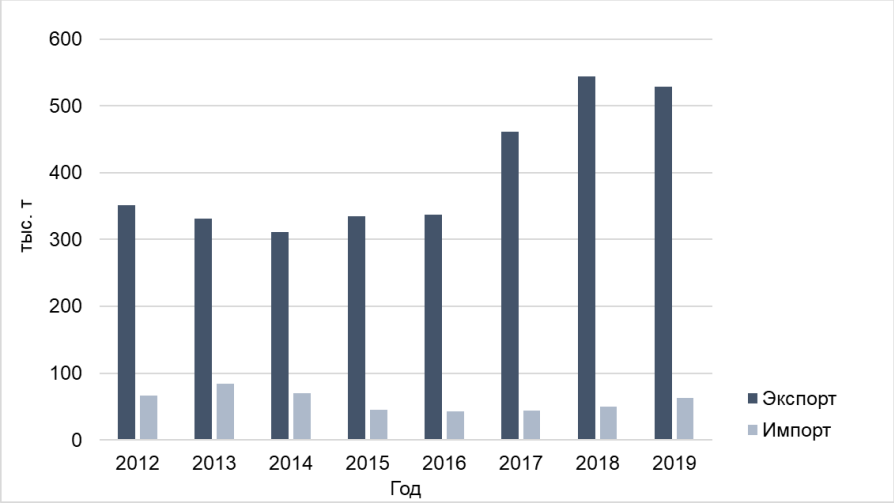

Рисунок 1.5 — Экспорт и импорт каустической соды в 2012–2019 годах (по данным Таможенной статистики внешней торговли Российской Федерации; International Trade Centre Trade map)

Производство каустической соды и хлора в России осуществляют более 10 компаний, при этом основный объем производства полимера — поливинилхлорида (ПВХ) — с использованием хлора собственного производства приходится только на 3 предприятия. Едкий натр, водород и хлор вырабатываются тремя разными электрохимическими методами. Два из них — электролиз с твердым катодом (диафрагменный и мембранный методы), третий — электролиз с жидким ртутным катодом (ртутный метод). В мировой производственной практике и в Российской Федерации реализованы все три метода получения хлора и каустика с явной и устойчивой тенденцией к увеличению доли мембранного электролиза.

Российские производители хлора и каустика прорабатывают возможности перехода на мембранный метод электролиза, но реализация данных проектов требует определенных технических решений и значительных материальных затрат, поэтому в настоящий момент их усилия направлены на оптимизацию действующего на большинстве из них диафрагменного электролиза, а также на модернизацию ртутного метода электролиза.

Таким образом, в настоящее время на предприятиях РФ реализованы все три электрохимических метода производства водорода, хлора и гидроксида натрия: диафрагменный, мембранный и ртутный электролиз насыщенных растворов хлорида натрия.

Кроме того, в настоящее время в промышленном масштабе в Российской Федерации реализована технология производства соляной кислоты методом взаимодействия хлора и водорода с последующей абсорбцией образующегося хлорида водорода водой с получением соляной кислоты.

1.1 Основные экологические проблемы

Одним из существенных факторов, определяющих величину негативного воздействия на водные объекты, является неспособность обеспечить достаточный уровень очистки всего объема образующихся сточных вод.

Отличительной чертой производства неорганических веществ является высокая энергоемкость. При обработке сырья, например, перевода компонента в оксид, очень часто применяют обжиг.

Основными воздействиями на окружающую среду, связанными с крупнотоннажным производством твердых и других неорганических химикатов, являются выбросы: газы, пары и пыль химических соединений.

В зависимости от агрегатного состояния содержащихся в них примесей выбросы химических предприятий подразделяются на:

– газообразные и парообразные (SO_2, CO, NO_X H_2S, CS_2, NH_3, углеводороды, фенолы и т. д.);

– жидкие (кислоты, щелочи, растворы солей, растворы жидких металлов и их солей, органические соединения);

– твердые (органические и неорганические пыли, сажа, смолистые вещества, свинец и его соединения и т. д.);

– смешанные; выбросы химических предприятий содержат чаще всего одновременно несколько групп веществ.

Организованные выбросы поступают в атмосферу через специально сооруженные газоходы, воздуховоды и другие трубопроводы; неорганизованные выбросы попадают в атмосферу как ненаправленные потоки газа в результате нарушений герметичности аппаратуры, отсутствия или неудовлетворительной работы оборудования по отсосу газа в местах загрузки сырья, выгрузки и хранения продукции.

Раздел 2. Хлорщелочное производство и производство соляной кислоты

2.1 Общая информация

2.1.1 Общая информация о производстве гидроксида натрия (каустической соды, едкого натра)

Основными областями применения гидроксида натрия (каустической соды, едкого натра) являются химическая и нефтехимическая отрасль, нефтеперерабатывающая, горнодобывающая, целлюлозно-бумажная, текстильная и пищевая отрасли промышленности. Едкий натр используется также в энергетике, микроэлектронике, цветной металлургии (производство алюминия) и в области охраны окружающей среды для нейтрализации и очистки сточных вод и промышленных выбросов.

Структура применения жидкого едкого натра в различных секторах российской промышленности достаточно диверсифицирована и стабильна. На внутреннем рынке каустическая сода в наибольших количествах используется в химической и нефтехимической, целлюлозно-бумажной промышленности, металлургии и энергетике. На долю химической и нефтехимической промышленности приходится 46% суммарного объема российского потребления жидкой каустической соды, на целлюлозно-бумажную промышленность — 29%, доля металлургии составляет 10%, энергетики — 10%.

Натр едкий технический марки РД применяется в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, горнодобывающей, текстильной, пищевой (для обезжиривания и обработки технологического оборудования и тары) промышленности, в цветной металлургии, энергетике, микроэлектронике и в других отраслях.

Натр едкий очищенный марки РР применяется в производстве химических нитей и волокон, ионообменных смол, реактивов, в медицинской промышленности, в производстве непищевой целлюлозной пленки, чистых металлов, в целлюлозно-бумажной промышленности, для производства минеральных удобрений.

В целом объем потребления жидких сортов каустической соды на российском рынке по итогам 2016 года составляет около 970 тыс. т/г (с учетом выпуска твердого каустика).

В структуре потребления твердого едкого натра основными сегментами являются: пищевая отрасль, металлургия, химическая промышленность. На пищевую отрасль приходится порядка 25% общего объема потребления, на химическую промышленность — 21%, на металлургию — 14%, сегмент добычи металлов составляет 11%. На каждую из остальных сфер применения твердого каустика (машиностроение, нефте- и газодобычу, электроэнергетику и прочие отрасли) приходится менее 5%.

Основные области применения гидроксида натрия представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Основные области применения гидроксида натрия (едкого натра)

Область применения	Детали (описание) применения
Химическая и нефтехимическая промышленность	Производство гипохлорита натрия; производство гидроксида и оксида магния; обработка и очистка нефти и нефтяных фракций; нейтрализация кислот и кислотных оксидов; для производства масел
Целлюлозно-бумажная промышленность	Для делигнификации целлюлозы (древесины), в производстве бумаги, картона, искусственных волокон, древесно-волоконных плит
Горнодобывающая промышленность	Выщелачивание (щелочное вскрытие) пород при добыче, обработке и обогащении руды
Нефте- и газодобывающая отрасль промышленности	Очистка нефти и газа от нежелательных примесей непосредственно на месторождениях
Текстильная промышленность	Мерсеризация хлопка, шерсти и других волокон
Цветная металлургия, производство алюминия	Для травления алюминия и в производстве чистых цветных металлов
Пищевая промышленность	Обезжиривание и обработка технологического оборудования и тары; для мытья и очистки фруктов и овощей от кожицы; в производстве шоколада и какао, напитков, мороженого; окрашивания карамели; для размягчения маслин и придания им черной окраски; при производстве хлебобулочных изделий. Применяется в качестве пищевой добавки Е-524
Производство химических средств защиты растений (ХСЗР), моющих и чистящих средств, реактивов	Использование для производства ХСЗР, чистых и высокочистых химических веществ, для омыления жиров в производстве моющих и чистящих средств

Окончание таблицы 2.1

Область применения	Детали (описание) применения
Парфюмерия, медицинская и фармацевтическая промышленность	Использование в качестве компонента лекарственных и косметических средств и реагента для синтеза
Промышленная мойка оборудования и ликвидация засоров в канализационных трубах	Для очистки изделий из нержавеющей стали от жира и масляных веществ, а также от остатков механической обработки; для мойки пресс-форм автомобильных шин
Иные сферы применения: охрана окружающей среды, энергетика, микроэлектроника, косметология; производство биодизеля	Нейтрализация и очистка природных и сточных вод, очистка промышленных выбросов; производство биодизеля из растительных масел; для удаления ороговевших участков кожи, папиллом

2.1.2 Общая информация о производстве хлора

Как уже отмечалось выше, хлор в промышленных масштабах получают вместе с раствором гидроксида натрия и водородом посредством различных методов электролиза раствора поваренной соли.

Применяется три варианта электрохимического метода получения хлора: два из них — диафрагменный и мембранный методы (электролиз с твердым катодом), третий — ртутный метод электролиза (электролиз с жидким ртутным катодом). Выход и качество хлора, получаемого электрохимическими методами, отличаются незначительно.

Важнейшая особенность хлорщелочного производства заключается в том, что большая часть произведенного электролитического хлора находит применение внутри вырабатывающего его предприятия при выпуске широкого спектра товарной продукции: винилхлорида (поливинилхлорида), синтетической и ингибированной соляной кислоты, хлорированных парафинов, гипохлорита натрия, хлорного железа, в то время как поставки хлора на другие промышленные предприятия, в том числе и зарубежные, осуществляются, как правило, только после его сушки и сжижения.

Ключевым сегментом потребления хлора на российском рынке является производство поливинилхлорида (ПВХ), на долю которого приходится потребление более 83% производимого в России хлора.

Хлор используется также для получения хлорорганических растворителей, хлорированных парафинов различных марок, синтетического каучука, пестицидов, лекарственных средств и многих других продуктов хлорирования органических соединений, на что затрачивается около половины произведенного в мире хлора. Остальное количество хлора потребляется для синтеза неорганических хлоридов, в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания древесной пульпы, для очистки и обеззараживания воды. Хлор используют также в металлургической промышленности: так, с его помощью получают очень чистые металлы — титан, олово, тантал, ниобий. Сжиганием водорода в хлоре получают хлористый водород (гидрохлорид), а из него — синтетическую соляную кислоту различной чистоты (в том числе химически чистую) и ингибированную соляную кислоту.

Спрос на товарный жидкий хлор в настоящее время обеспечивают предприятия водоочистки, целлюлозно-бумажной, металлургической, химической и нефтехимической отраслей промышленности. За 2016 год доля предприятий целлюлозно-бумажной отрасли промышленности в структуре потребления товарного хлора в РФ составила

50,1%, предприятий водоочистки — 21%, предприятий химической и нефтехимической отрасли промышленности — 16,6%, металлургии — 12,3%.

Основные области применения хлора представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Основные области применения хлора

Область применения	Детали (описание) применения
Химическая отрасль промышленности	Получение винилхлорида-мономера и дихлорэтана в производстве ПВХ; гипохлорита натрия и гипохлорита кальция; производство соляной кислоты; производство хлорированных парафинов; производство хлорного железа; производство винилиденхлорида; производство гексахлор-пара-ксилола; производство хлорбензола Производство хлорной извести, бертолетовой соли Производство хлоридов металлов Производство хлорированного и хлорсульфированного полиэтилена, хлорированных каучуков
Металлургия цветных и редкоземельных металлов	Производство титана, олова, тантала, ниобия, других металлов путем хлорирования исходной руды или концентратов руды и восстановления хлоридов металлов
Производство питьевой воды и обеззараживание воды	Хлорирование (обеззараживание) природной воды и сточных вод
Целлюлозно-бумажная промышленность	Отбеливание бумаги, картона и других волокон
Производство химических средств защиты растений (ХСЗР) и химических реактивов	Использование для производства ХСЗР, чистых и высокочистых химических веществ, реактивов
Парфюмерия, фармацевтическая промышленность	Использование в качестве исходного сырья в производстве лекарственных и косметических средств, бактерицидных средств, консервантов
Иные сферы применения: охрана окружающей среды; пищевая промышленность; производство удобрений	Очистка и обеззараживание воды и сточных вод; пищевая добавка Е925; производство удобрений

2.1.3 Общая информация о производстве водорода

Основными областями применения водорода являются: производство хлорида водорода и соляной кислоты, получение винилхлорида-мономера для производства поливинилхлорида, а также экологически чистое производство тепловой энергии в виде пара.

Основные области применения водорода представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 — Основные области применения водорода

Область применения	Детали (описание) применения
Химическая отрасль промышленности	Производство винилхлорида-мономера; производство хлорида водорода и соляной кислоты; производство аммиака, метанола, органических соединений, пластмасс
Энергетическая отрасль	Производство тепловой энергии (пара) путем сжигания водорода в избытке воздуха; применение для охлаждения мощных электрических генераторов; применение в водородно-кислородных топливных элементах; применение в качестве ракетного топлива
Пищевая промышленность	Гидрирование растительных масел и жиров; пищевая добавка Е949 (упаковочный газ) и вспомогательное средство
Производство химических реактивов и тонкий органический синтез	Использование для производства гидридов металлов, чистых и высокочистых химических веществ, реактивов, органических веществ
Иные сферы применения: газовая хроматография, метеорология, атомно-водородная сварка	Использование в качестве газа-носителя в хроматографии; применение для заполнения шаропилотных оболочек; использование атомарного водорода для атомно-водородной сварки

Отличительной особенностью применения водорода по сравнению с другими продуктами хлорщелочного производства (хлором и каустиком) является его практически полное использование непосредственно на предприятии — производителе хлора и каустика или на производственной площадке для производства тепловой энергии (пара) на теплогенерирующих установках.

2.1.4 Общая информация о производстве гидроксида калия (едкого кали)

Основными областями применения гидроксида калия являются: химическая и нефтехимическая отрасль промышленности, энергетика, металлургия цветных и редкоземельных металлов, производство химических средств защиты растений, мыла, моющих средств, производство каучуков и катализаторов.

Основные области применения гидроксида калия представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 — Основные области применения гидроксида калия

Область применения	Детали (описание) применения
Химическая и нефтехимическая отрасль промышленности	Производство солей и соединений калия, в том числе карбоната калия, перманганата и бихромата калия; производство ксантогенатов; производство антигололедных реагентов; производство калийных удобрений и красителей; перегонка нефти
Производство резинотехнических изделий и синтетических каучуков	Использование в качестве реагента для получения синтетических каучуков и компонента катализаторов
Металлургия цветных и редкоземельных металлов	Используется для получения обесфторенного гидроксида циркония в производстве циркония

Окончание таблицы 2.4

Область применения	Детали (описание) применения
Энергетика	Производство электролитов для щелочных аккумуляторов (алкалиновые батареи)
Нефте- и газодобывающая отрасль	Добавка в буровые растворы и композиции
Целлюлозно-бумажная промышленность	Производство специальных сортов бумаги
Пищевая промышленность	Пищевая добавка Е525; производство пищевых продуктов
Производство химических средств защиты растений (ХСЗР), реактивов, мыла и моющих средств	Использование для производства ХСЗР, чистых и высокочистых химических веществ, реактивов, мыла и моющих средств
Парфюмерия, медицинская и фармацевтическая промышленность, косметология	Использование в качестве реагента при получении лекарственных и косметических средств; для лечения бородавок в медицине
Промышленная мойка, обработка воды и сточных вод	Применяется для очистки изделий из нержавеющей стали от жира и других масляных веществ, а также от остатков механической обработки; для нейтрализации воды и сточных вод, регулирования pH растворов

2.1.5 Общая информация о производстве соляной кислоты

Основными областями применения хлорида водорода и соляной кислоты являются: химическая отрасль промышленности, включая производства хлоридов кальция, стронция, бария, алюминия, полиоксихлорида алюминия, хлористого метила; нефтедобывающая отрасль, металлургия черных, цветных и редкоземельных металлов.

Доля предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности в суммарном объеме потребления синтетической соляной кислоты по итогам 2016 года составляет 59%, а на металлургическую промышленность приходится порядка 21% общероссийского потребления товарной синтетической соляной кислоты.

Как правило, газообразный хлорид водорода не находит широкого применения в качестве товарного продукта, а подавляющее большинство областей применения хлорида водорода основано на использовании более удобного и стабильного жидкого товарного продукта — соляной кислоты. В Российской Федерации в настоящее время товарную синтетическую соляную кислоту производят 6 промышленных предприятий.

Основные области применения хлорида водорода и соляной кислоты представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 — Основные области применения хлорида водорода и соляной кислоты

Область применения	Детали (описание) применения
Химическая отрасль промышленности	Производство гидроксида натрия электрохимическими методами (подкисление рассола); производство хлоридов металлов: хлоридов кальция, стронция, бария, алюминия и других; производство полиоксихлорида алюминия; производство хлорметила и других органических соединений; получение ингибированной соляной кислоты

Окончание таблицы 2.5

Область применения	Детали (описание) применения
Нефте- и газодобывающая отрасль	Для кислотной обработки призабойной зоны нефтяных скважин с целью повышения нефте- и газоотдачи и подавления сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ)
Металлургия черных и цветных металлов	Использование для обработки и обогащения руд цветных, черных и редкоземельных металлов и получения хлоридов металлов
Теплоэнергетика	Использование для химической чистки котлов, теплообменников и оборудования
Производство химических средств защиты растений (ХСЗР), чистых веществ и химических реактивов	Использование для производства ХСЗР, чистых и высокочистых химических веществ, реактивов
Фармацевтическая и пищевая отрасли промышленности	Производство лекарственных препаратов и использование в качестве пищевой добавки
Иные сферы применения: обработка металлов; охрана окружающей среды	Травление черных металлов и изделий из них; нейтрализация щелочных сточных вод и обезвреживание (нейтрализация) щелочных отходов

2.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в хлорщелочном производстве и производстве соляной кислоты

Настоящий справочник рассматривает три основных электрохимических метода производства водорода, хлора и гидроксида натрия (едкого натра), реализованные в промышленном масштабе в Российской Федерации:

– диафрагменный метод электролиза насыщенного раствора хлорида натрия;

– мембранный метод электролиза насыщенного раствора хлорида натрия;

– ртутный метод электролиза насыщенного раствора хлорида натрия, а также рассматривает производство водорода, хлора и едкого кали (KOH) методом мембранного электролиза раствора хлорида калия.

Настоящий справочник рассматривает также основной способ производства синтетической соляной кислоты технической, основанный на синтезе хлорида водорода взаимодействием водорода и хлора с последующей абсорбцией хлорида водорода (HCl) водой с получением соляной кислоты с массовой долей HCl от 31,5 до 38%.

2.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

При производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза наиболее важными сырьевыми материалами являются:

– рассол хлорида натрия или поваренная соль (галит, каменная соль);

– концентрированная серная кислота или олеум, используемые для осушки хлора;

– асбест хризотиловый (хризотил природный).

Основным видом энергетических ресурсов, используемым в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза, является электроэнергия постоянного тока.

2.2.1.1 Общие сведения о производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наиболее простым из промышленных электрохимических методов получения водорода, хлора и гидроксида натрия в плане создания, организации и эксплуатации производства и доступности конструкционных материалов для электролизера является диафрагменный метод.

Раствор соли в диафрагменном электролизере непрерывно подается в анодное пространство и протекает через, как правило, насаженную на стальную катодную сетку асбестовую или асбополимерную диафрагму.

Насасывание диафрагмы производится путем прокачивания через катодную сетку со стороны анодного пространства пульпы из асбестовых или асбополимерных волокон, которые, застревая в сетке катода, образуют пористый слой, играющий роль диафрагмы. Асбополимерную диафрагму перед началом эксплуатации подвергают термообработке.

Во многих конструкциях электролизеров катод полностью погружен под слой анолита (электролита из анодного пространства), а выделяющийся на катодной сетке водород отводится из-под катода при помощи газоотводных труб, не проникая через диафрагму в анодное пространство благодаря противотоку.

Противоток — весьма характерная особенность устройства диафрагменного электролизера. Именно благодаря противоточному потоку, направленному из анодного пространства в катодное через пористую диафрагму, становится возможным раздельное получение щелоков и хлора. Противоточный поток рассчитывается так, чтобы противодействовать диффузии и миграции OH-ионов (гидроксид-ионов) в анодное пространство. Если величина противотока недостаточна, то в анодном пространстве в больших количествах начинает образовываться гипохлорит-ион (ClO^-), который затем может окисляться на аноде до хлорат-иона ClO_3^-. Образование хлорат-иона серьезно снижает выход хлора по току и является основным побочным процессом в этом методе. Так же вредит и выделение кислорода, которое, к тому же, ведет к разрушению анодов и, если они из углеродных материалов, попаданию в хлор примесей фосгена.

В качестве анода в диафрагменных электролизерах в настоящее время используются в основном титановые аноды с покрытием из смешанных оксидов рутения и титана (аноды ОРТА) или другие малорасходуемые аноды.

Вытекающие из катодного пространства электрощелока подвергаются выпариванию. При этом поваренная соль, сульфат натрия и другие примеси при повышении их концентрации в растворе выше их предела растворимости выпадают в осадок. Раствор едкой щелочи декантируют от осадка и передают в качестве готового продукта на склад или продолжают стадию упаривания для получения твердого продукта с последующим плавлением, чешуированием или грануляцией.

Обратную, т. е. кристаллизовавшуюся в осадок, поваренную соль возвращают назад в процесс, приготавливая из нее так называемый обратный рассол. Из обратного рассола во избежание накапливания удаляют различными способами примеси, в основном сульфаты и хлораты.

Убыль анолита восполняют добавкой свежего рассола, получаемого подземным выщелачиванием соляных пластов галита, а также растворением соли в специальных емкостях на месте производства. Свежий рассол смешивают с обратным рассолом и проводят очистку от механических взвесей и ионов кальция и магния по содово-каустическому методу.

Полученный электролитический хлор отделяется от паров воды, охлаждается, сушится от влаги, компримируется и подается либо на производство соляной кислоты и других хлорсодержащих продуктов, либо на сжижение и фасовку.

Благодаря относительной простоте и более низкому уровню капитальных затрат на создание производства диафрагменный метод получения водорода, хлора и гидроксида натрия до сих пор широко используется в промышленности.

Получаемый в результате производства электролитический водород после очистки, сушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для производства винилхлорида-мономера, а также для получения тепловой энергии (пара) методом сжигания водорода в избытке воздуха. Основные области применения водорода приведены в таблице 2.3.

Получаемый в данном технологическом процессе электролитический хлор после охлаждения, осушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для производства дихлорэтана и винилхлорида-мономера, для производства гипохлорита натрия, производства хлорированных парафинов (хлорпарафинов), хлорметанов, а также для получения товарного жидкого хлора. Основные области применения хлора приведены в таблице 2.2.

Раствор гидроксида натрия, получаемый данным методом электролиза, используется в различных отраслях промышленности, в том числе при производстве гипохлорита натрия технического, в целлюлозно-бумажной промышленности. Основные области применения гидроксида натрия приведены в таблице 2.1.

Диафрагменный метод электролиза характеризуется наиболее высоким удельным расходом электроэнергии и тепловой энергии на производство 1 т 100% NaOH по сравнению с двумя другими методами электролиза — мембранным и ртутным. Кроме того, диафрагменный метод электролиза приводит к получению жидкого едкого натра с большим содержанием примесей хлорида натрия и к получению электролитического хлора с меньшим содержанием основного вещества по сравнению с другими методами электролиза.

2.2.1.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы, основное и природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза.

Технология производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза заключается в одновременной или последовательной реализации

следующих технологических стадий, состав которых определяется видом (маркой) целевых продуктов — водорода, хлора и гидроксида натрия (каустика):

– прием, хранение и растворение исходной поваренной соли или прием и подготовка сырого рассола;

– приготовление раствора карбонизированных электрощелоков или раствора соды кальцинированной;

– очистка сырого рассола от ионов кальция и магния содово-каустическим методом;

– отстаивание (осветление) рассола и фильтрация сгущенной шламовой суспензии;

– подкисление осветленного (очищенного) рассола;

– изготовление асбестовой или асбополимерной диафрагмы для электролизеров;

– электролиз очищенного рассола в монополярных электролизерах или в биполярных электролизерах;

– выпаривание электрощелоков с получением товарного каустика (едкого натра);

– охлаждение и осушка электролитического хлора серной кислотой;

– компримирование, конденсация, фасовка и хранение жидкого хлора;

– охлаждение, осушка и компримирование электролитического водорода;

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового продукта;

– очистка промышленных выбросов (абгазов) от хлора;

– регенерация (концентрирование) или обезвреживание отработанной серной кислоты.

В рамках настоящего справочника НДТ процессы добычи поваренной соли или сырого рассола (раствора хлорида натрия) подробно не рассматриваются.

Общая принципиальная схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза представлена ниже на рисунках 2.1 и 2.2 (в зависимости от вида используемого сырья).



Рисунок 2.1 — Схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом с использованием сырого рассола

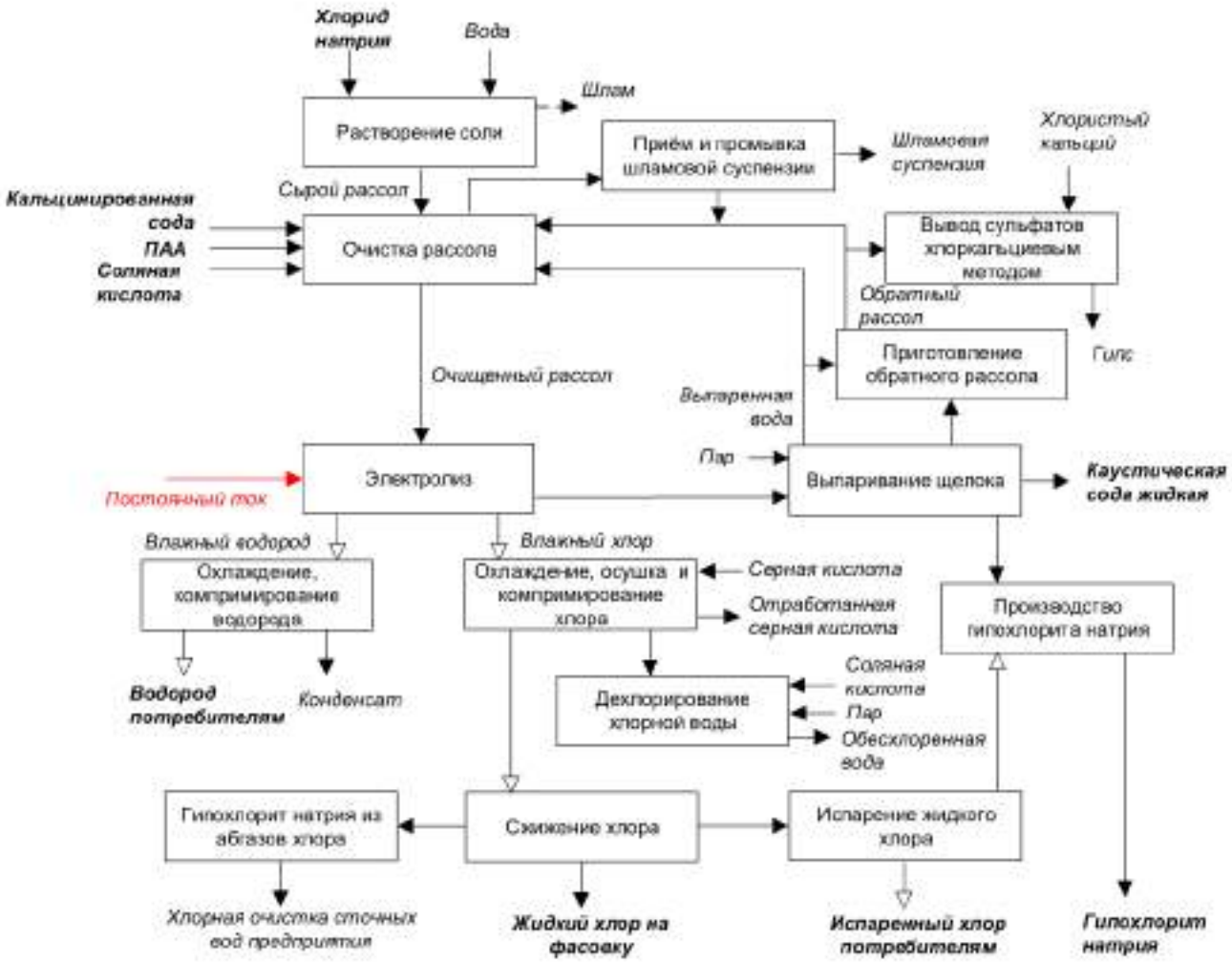

Рисунок 2.2 — Схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом с использованием привозной твердой соли

Ниже в качестве типичного примера представлено наиболее общее описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом, которое никоим образом не может рассматриваться как единственное описание процесса, соответствующее критериям и показателям НДТ.

2.2.1.3 Описание стадий диафрагменного метода электролиза

Приготовление раствора карбонизированных электрощелоков и раствора кальцинированной соды

Сущность химического процесса метода карбонизации электрощелоков основана на избирательном поглощении абсорбентом — электрощелоками углекислого газа из дымовых газов по реакции:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Дымовые газы подаются в карбонизатор, представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическим днищем, заполненный насадкой из металлических или фторопластовых колец Рашига размером 50 × 50 мм, высота насадки 4000 мм.

Электрощелока подаются сначала в емкость (сборник) и затем направляются в теплообменник. Из теплообменника электрощелока поступают в карбонизатор, где происходит реакция поглощения углекислого газа. В случае прекращения подачи дымовых газов, содержащих CO_2, раствор кальцинированной соды получают путем растворения сухой кальцинированной соды в оборотной воде или конденсате.

Очистка раствора натрия хлорида

Процесс очистки раствора натрия хлорида от примесей солей кальция, магния, железа основан на содово-каустическом методе очистки, при котором в результате химической реакции образуются малорастворимые осадки $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

При содово-каустической очистке протекают следующие химические реакции:

– образование нерастворимого осадка карбоната кальция:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na^+;$$

– образование нерастворимого осадка гидроксидов магния и железа:

$$Mg^{2+} + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+;$$

$$Fe^{3+} + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3Na^+.$$

При очистке раствора натрия хлорида, как правило, в качестве флокулянта используется гидролизованный полиакриламид (ПАА).

Раствор натрия хлорида с массовой концентрацией хлорида натрия не менее 300 г/дм^3 поступает по трубопроводу от рассолопромысла или от узла растворения привозной соли в отделение очистки рассола в баки хранения и далее на стадию очистки от примесей солей кальция, магния, железа содово-каустическим методом. Растворы электрощелоков, карбонизированных электрощелоков или кальцинированной соды перемешиваются с раствором натрия хлорида в реакторах и далее поступают в осветлитель-сгуститель типа отстойника Дорра, КС или ОВР-ПШ, где происходят выделение примесей в виде осадка, его отстой и уплотнение. Очистку и отстаивание рассола целесообразно проводить при 40–50 °С. При данной температуре выпадающие в осадок нерастворимые соединения образуют более крупные кристаллы, благодаря чему отстаивание рассола происходит быстрее. Для содействия образованию хлопьев в растворе натрия хлорида в линию подачи к сгустителю добавляется флокулянт — ПАА. В результате флокулирующего действия ПАА происходит укрупнение частиц осадка солей, что улучшает условия осаждения осадка в отстойнике.

Очищенный и осветленный раствор натрия хлорида из сгустителя направляется в емкость хранения очищенного раствора натрия хлорида. Шлам, представляющий собой осадок солей кальция, магния, железа и нерастворимого осадка в растворе натрия хлорида, из нижней конусной части сгустителя (отстойника) периодически по трубопроводу выводится в сборник шлама, установленный в заглубленном поддоне. Из сборника шлама насосами шламовая суспензия по напорному трубопроводу подается для фильтрации на фильтр-пресс. Фильтрация шламовой суспензии с целью получения очищенного раствора натрия хлорида производится на мембранном фильтр-прессе.

Очищенный раствор натрия хлорида из емкостей хранения поступает при необходимости на донасыщение раствора до концентрации хлорида натрия 310–318 г/дм^3, нейтрализацию и далее направляется в электролизеры. Теплообменник, установленный на линии подачи очищенного раствора натрия хлорида, обеспечивает подогрев его до 74–90 °С.

Электролиз раствора натрия хлорида

Электролиз раствора натрия хлорида осуществляется в диафрагменных электролизерах с твердым стальным катодом, металлоокисным анодом и вертикальной асбестовой или асбополимерной диафрагмой: в монополярных электролизерах или в биполярных электролизерах.

Электролизеры конструктивно выполнены с вертикально расположенными электродами.

В анодную камеру подается насыщенный раствор хлорида натрия. На аноде (титан с покрытием из смешанных оксидов рутения и титана) ионы хлора разряжаются и образуют хлоргаз. Обедненный рассол из анодной камеры через диафрагму перетекает в катодную камеру, где образуются водород и щелочь.

В зале электролиза, как правило, установлены одна или две серии электролизеров, расположенных в несколько рядов и питаемых последовательно по току и параллельно по раствору хлорида натрия. Питание осуществляется от преобразовательной подстанции.

В процессе электролиза водного раствора натрия хлорида в диафрагменных электролизерах конечными продуктами являются одновременно газообразный хлор, газообразный водород и электрощелока, содержащие гидроксид натрия и хлорид натрия. Основным процессом, протекающим на металлоокисном аноде ячейки электролизера, является разряд ионов хлора:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$2Cl^- — 2e– \rightarrow Cl_2\uparrow.$$

На стальном катоде ячейки происходит разряд молекул воды из щелочного электролита:

$$H_2O + e– \rightarrow OH^- + H\ (ад)$$

с последующим образованием молекулярного водорода:

$$2H\ (ад) \rightarrow H_2\uparrow.$$

При этом ионы OH^- образуют с ионами щелочного металла раствор гидроксида натрия:

$$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH.$$

Суммарной реакцией электролиза является:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2NaOH.$$

Разряд ионов натрия из водных растворов натрия хлорида на твердом стальном катоде невозможен вследствие более отрицательного потенциала разряда по сравнению с ионами H^+.

Разряду на электродах целевых ионов в значительной мере способствует и состав электролита. Присутствие в электролите посторонних ионов приводит к потере тока за счет разряда этих ионов, к загрязнению электролита и продуктов электролиза. К таким ионам относятся O^{2-}, ClO^-, $(ClO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$ и др.

Одним из наиболее важных факторов процесса электролиза с фильтрующей диафрагмой является переток электролита через диафрагму от анода к катоду, скорость которого выбирают таким образом, чтобы препятствовать движению ионов OH^- к аноду. Если скорость протекания электролита через диафрагму (противоток) будет больше скорости миграции ионов OH^-, то в катодное пространство может проникать хлор, что приведет к потерям целевых продуктов и снижению выхода по току. При скорости противотока меньше скорости миграции ионов OH^- эти ионы протекают в анодное пространство, что также приводит к потерям выхода едкого натра по току. Оптимальным является равенство скоростей противотока и движения ионов OH^-.

Повышение массовой концентрации натрия хлорида положительно сказывается на процессе электролиза, так как возрастает активность ионов хлора, увеличивается доля тока на выделение хлора на аноде и уменьшается доля тока на выделение кислорода. Кроме того, с ростом массовой концентрации натрия хлорида уменьшается растворимость хлора в анолите и количество его, попадающее в католит и реагирующее с образованием гипохлорита.

Также с ростом массовой концентрации натрия хлорида в растворе увеличивается электропроводность, что снижает затраты электроэнергии на выпуск единицы продукции. Зависимость выхода по току от массовой концентрации едкого натра в электрощелоках выражается в виде кривой, из которой следует, что при увеличении массовой концентрации едкого натра более 140 г/дм^3 выход по току начинает резко падать, поэтому при электролизе с фильтрующей диафрагмой массовая концентрация едкого натра в электрощелоках не должна превышать 140 г/дм^3.

Температура процесса электролиза также может оказывать определенное влияние на ход и направление электрохимических и химических реакций. Так, при повышении температуры снижается перенапряжение выделения водорода на стальном катоде и хлора на аноде, снижается растворимость хлора в электролите и уменьшается доля образования хлоратов.

Существенное негативное влияние на процесс электролиза с фильтрующей диафрагмой оказывают примеси ионов некоторых металлов, которые присутствуют в исходном рассоле (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} и т. д.).

В порах диафрагмы, где кислый анолит встречается с щелочным католитом, происходит взаимодействие растворимых солей кальция и магния с едким натром и карбонатами с образованием нерастворимых осадков. Последние забивают поры фильтрующей диафрагмы, что уменьшает скорость противотока и ускоряет преждевременный выход диафрагмы из строя.

Кроме основных реакций на аноде и катоде, в электролизере протекают побочные электрохимические и химические процессы, снижающие выход по току по целевым продуктам.

Побочные процессы в анодном пространстве

Выделяющийся на аноде хлор может претерпевать гидролиз по реакциям:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl,$$

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow HClO + Cl^-.$$

В анодном пространстве в среднем поддерживается слабокислая среда. Однако в случае использования питающего рассола с pH >7 избыток едкого натра, содержащегося в нем, реагирует с хлором. Кроме того, с хлором реагируют и мигрирующие из катодного пространства в анодное пространство ионы OH^-:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O,$$

$$HClO + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O,$$

с образованием сильно диссоциированного гипохлорита натрия.

Образовавшиеся ионы хлорноватистой кислоты разряжаются на аноде по реакции:

$$6ClO^- + 3H_2O - 6e^- \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3/2\ O_2 + 6H^+.$$

Ионы хлорноватистой кислоты при повышении температуры также могут подвергаться автоокислению с образованием хлорат-ионов:

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-.$$

Ионы OH^- могут разряжаться на аноде:

$$4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e^-.$$

Причем металлические (титановые) аноды с активным покрытием из оксидов рутения наиболее благоприятствуют прохождению этой реакции. Потери тока на побочный процесс выделения кислорода будут зависеть от состояния массовой концентрации ионов Cl^- и OH^- в анолите и будут тем меньше, чем больше массовая концентрация натрия хлорида в растворе и меньше массовая концентрация гидроксильных ионов. Перенапряжение выделения хлора в насыщенном нейтральном растворе натрия хлорида значительно меньше перенапряжения выделения кислорода, поэтому ионы OH^- разряжаются на аноде в незначительной степени.

Кислород может образовываться также в результате каталитического разложения ионов гипохлорита:

$$2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2\uparrow.$$

Значение pH прианодного слоя раствора натрия хлорида определяет соотношение между выходами по току хлора и кислорода. Установлено, что оптимальным является значение pH 3,5–4,0. Поддержание pH анолита менее оптимального значения снижает растворимость хлора в растворе, но в то же время увеличивает износ асбестовой или асбополимерной диафрагмы.

Качество диафрагмы при работе ячейки определяет качество самой ячейки. Практически все очередные эксплуатационные операции при работе ячейки посвящаются уходу за диафрагмой. Почти все текущие проверки и испытания ячейки проводятся с целью определения ее состояния. По своей структуре диафрагма является самой хрупкой частью ячейки, и все же это единственный элемент, отделяющий анолитную зону от католитной и, следовательно, разделяющей получаемые продукты.

Для диафрагмы используют асбестоволокнистый материал «Хризотил», который представляет собой волокнистый силикат магния. При подаче токовой нагрузки на серию электролизеров анолит в ячейках становится сразу кислым, со значением pH, равным 2

или менее. Поток анолита через диафрагму растворяет магний из анолитной стороны диафрагмы, тем самым Mg^{2+} передвигается к катоду. При образовании едкого натра в католите обратная миграция ионов OH^- в асбест вызывает осаждение магния в виде геля гидроокиси магния внутри диафрагмы. Непрерывное образование этого геля обеспечивает поддержание слоя геля внутри диафрагмы, выступающего в качестве основного компонента в режиме работы диафрагмы.

При удалении магния из анолитной зоны диафрагмы остается слой, состоящий в основном из волокон двуокиси кремния, которые обладают кислотоупорностью и растворяются в щелочной среде. При увеличении обратной миграции ионов OH^- внутри ячейки устанавливается градиент равновесия pH, тем самым в анолите pH будет приблизительно равным 4. Изменение рабочего режима, влияющего на градиент равновесия pH, оказывает прямое воздействие на диафрагму. Понижение pH в анолите вызывает растворение части геля гидроокиси магния и повторное осаждение внутри диафрагмы. Увеличение обратной миграции ионов OH^- вызывает растворение части волокон двуокиси кремния в анолитной зоне. Оба случая будут оказывать отрицательное воздействие на диафрагму.

Градиент pH внутри ячейки взаимосвязан с нагрузкой ячейки, скоростью потока раствора натрия хлорида и концентрацией едкого натра в католите. При установлении состояния равновесия необходимо свести к минимуму изменение этих регулируемых переменных, с тем чтобы достичь максимального срока службы диафрагмы.

Побочные процессы в катодном пространстве

Протекающий через диафрагму электролит содержит растворенный хлор, ионы ClO^- и ClO_{3-}. Хлор, растворенный в электролите, реагирует с едким натром, образуя гипохлориты и хлораты натрия.

На катоде могут протекать побочные процессы частичного восстановления анионов гипохлорита и хлората натрия по реакциям:

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-,$$

$$ClO^{3-} + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^-.$$

Все химические превращения, происходящие в электролизере, приводят к потерям хлоргаза, едкого натра, водорода, а на электрохимические превращения с образованием побочных продуктов затрачивается дополнительная энергия и снижается качество конечного продукта.

Таким образом, для увеличения выхода по току конечных продуктов электролиза необходимо вести процесс при оптимальных параметрах массовой концентрации исходного хлорида натрия, pH питающего рассола и анолита, температуры раствора натрия хлорида, скорости протекания электролита, массовой концентрации едкого натра и хлорида натрия в электрощелоках, выходящих из электролизера, а также с минимальной массовой долей примесей в растворе натрия хлорида, подаваемом на электролиз.

Электрощелока выходят через нижний штуцер катодной камеры ячейки, к которому присоединена перколяционная труба либо сливное устройство с прерывателем струи из неэлектропроводного материала. Из перколяционной трубы (сливного устройства) электрощелока сливаются в сборный короб, который собирает электрощелока, выходящие из ячеек электролизера. Положение передвижной части перколяционной трубы определяет уровень электрощелоков в катодном пространстве.

Качество диафрагмы определяет качество работы самой ячейки. По своей структуре диафрагма является самой хрупкой частью ячейки, она — единственный элемент, отделяющий анолитную зону от католитной. При работе электролизера пористость диафрагм ячеек со временем изменяется, в результате чего протекаемость их становится неодинаковой. Различная протекаемость диафрагм отдельных ячеек при одинаковом уровне анолита в них приводит к установлению различной массовой концентрации едкого натра по ячейкам. Приведение к норме массовой концентрации 120–140 г/дм^3 электролитического едкого натра в ячейках электролизеров производят регулированием уровня католита с помощью перколяционных труб ячеек, а также добавкой в ячейки асбестовой пульпы.

В ваннах других конструкций регулирование питания рассола заключается не в сохранении постоянного уровня анолита в ванне, а в подаче в каждую ванну постоянного и равного количества рассола. При таком режиме питания в зависимости от состояния диафрагм разные уровни анолита в ваннах, но концентрация гидроксида натрия NaOH в электролитической щелочи приблизительно одинакова во всех ваннах. Контроль уровня анолита осуществляется с помощью уровнемерных стекол.

Уровень анолита в баке ячейки с раствором натрия хлорида имеет решающее влияние на качество работы электролизера. Разность между значениями уровней анолита в баке с раствором натрия хлорида и католита в катодной камере является движущей силой непрерывного процесса электролиза, обеспечивающей постоянный проток электролита через диафрагму. Данный разностный напор обеспечивает также целостность диафрагмы, для которой сетчатая поверхность катода служит опорой со стороны католита, тогда как со стороны анолита роль такой опоры выполняет гидростатическое давление электролита.

Оптимальный уровень анолита в электролизере определяется в соответствии с результатами аналитического контроля и индивидуален для каждого электролизера. Минимальный уровень анолита определяется в том числе и конструкционными особенностями крышки конкретной модели электролизера. Максимально допустимый уровень анолита в баке с раствором натрия хлорида должен обеспечивать нормальное отделение пузырьков хлора и предотвращение повышенного уноса анолита с хлоргазом.

Уровень анолита в баке ячейки с раствором натрия хлорида имеет определенное влияние и на поддержание массовой концентрации едкого натра в ячейке в пределах нормы. Каждый электролизер снабжен сигнализатором уровня анолита, который подает звуковой и световой сигналы при достижении заданного уровня анолита в баках ячеек электролизера. Для нормальной работы электролизера важное значение имеет поддержание постоянной токовой нагрузки, постоянство технологических потоков и их параметров. Колебания силы тока приводят к неравномерности в работе диафрагмы и необратимым нарушениям в ее структуре и, соответственно, снижению выхода по току основного продукта электролиза.

Снижение массовой концентрации хлорида натрия в электролите вызывает развитие побочных реакций, так как доля ионов гидроксила в токопереносе возрастает за счет снижения количества ионов хлора, что приводит к резкому снижению выхода по току основных продуктов. Неравномерная газонаполненность электролита способствует неравномерному распределению плотности тока и отклонениям технологического режима от нормы.

Питание электролизеров постоянным током осуществляется от преобразовательной подстанции. Серия электролизеров питается постоянным электрическим током от двух или трех параллельно установленных на преобразовательной подстанции кремниевых выпрямительных агрегатов, кроме этого, имеется еще один резервный выпрямительный агрегат. Электролизеры в серии по питанию постоянным током соединены последовательно, по питанию раствором натрия хлорида — параллельно.

В процессе электролиза образуются газообразный хлор, электрощелока и электролитический водород. Влажный хлоргаз из ячеек электролизеров поступает в коллектор и отводится в первичный холодильник влажного хлора на стадию охлаждения, сушки хлоргаза. Вакуум в общем коллекторе хлоргаза поддерживается автоматически в пределах минус 250–100 Па регулятором давления, клапан которого установлен на линии выхода хлоргаза из фильтра.

На общем хлорном коллекторе установлены два гидрозатвора: на давление и на вакуум. Гидрозатвор срабатывает при достижении давления в хлорном коллекторе 0,50 кПа, при этом хлоргаз по трубопроводу отводится в колонну на стадию нейтрализации хлора. При этом постоянный вакуум минус 1,05–0,90 кПа поддерживается регулятором вакуума, клапан которого установлен на линии сброса хлоргаза в колонну нейтрализации. Гидрозатвор срабатывает при достижении вакуума в хлорном коллекторе минус 0,50 кПа, при этом воздух засасывается через штуцер гидрозатвора. При нормальном ведении технологического процесса в хлорные гидрозатворы и водородные гидрозатворы предусмотрена постоянная подача воды оборотной (стационарная линия). Для аварийного заполнения гидрозатворов водой предусмотрено дистанционное управление переключателем в помещении центрального щита управления. Хлорная вода от гидрозатворов отводится в бак сбора хлорной воды.

Водород из электролизеров поступает в коллектор и отводится на стадию охлаждения и перекачки водорода в колонну. Давление водорода в общем коллекторе поддерживается автоматически в пределах (минус 200–0 Па). При достижении давления 0,45 кПа на электролизерах водород от каждого электролизера сбрасывается в атмосферу вне помещения через гидрозатворы и огнепреградители. На общем водородном коллекторе установлен гидрозатвор, срабатывающий при достижении давления в водородном коллекторе 0,50 кПа, и огнепреградитель. Для предотвращения возможности образования взрывоопасных воздушно-водородных смесей при пуске электролизеров предусмотрена продувка водородных коллекторов, огнепреградителей азотом. При сбросе водорода на индивидуальную свечу в огнепреградители должен непрерывно поддуваться пар или азот. Конденсат от огнепреградителей, гидрозатворов, коллекторов сбрасывается через гидрозатворы в приемник электрощелоков.

Электрощелока из электролизеров через сливные трубы поступают в приемные короба, из которых по коллекторам поступают в приемники электрощелоков, откуда насосами подаются:

– в отделение выпаривания;

– в отделение очистки раствора натрия хлорида;

– на стадию охлаждения, сушки хлоргаза;

– в отделение насасывания диафрагмы.

В приемники электрощелоков предусмотрена подача самотеком гидросульфида натрия или тиосульфата натрия из приемного бака для разрушения хлорноватокислого

натрия (активного хлора) в электрощелоках как мера для защиты трубопроводов и емкостного оборудования на стадии выпаривания электрощелоков. При этом протекает соответствующая химическая реакция:

$$3NaClO + NaHS \rightarrow NaHSO_3 + 3NaCl$$ или

$$2NaOH + 4NaOCl + Na_2S_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4NaCl + 6H_2O.$$

Охлаждение и сушка хлоргаза

Влажный хлоргаз с температурой 80–95 °С из электролизеров поступает по трубопроводу на первую ступень охлаждения — в теплообменник (титановый кожухотрубный), затем поступает на вторую ступень охлаждения — в теплообменник (титановый кожухотрубный). На первой ступени хлоргаз охлаждается водой до 30–60 °С, а на второй ступени — водой до температуры 10–20 °С.

Хлорная вода, конденсирующаяся при охлаждении хлора, самотеком собирается в сборник, из которого откачивается в дехлоратор и далее на нейтрализацию.

Нейтрализация остаточного хлора происходит по следующей реакции:

$$NaHS + 3Cl_2 + 7NaOH \rightarrow 6NaCl + Na_2SO_3 + 4H_2O$$ или

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 10NaOH \rightarrow 8NaCl + 2Na_2SO_4 + 5H_2O.$$

Охлажденный хлоргаз поступает на очистку от уносимых из электролизеров мельчайших капель раствора хлорида натрия в фильтр влажного хлора со стекловолокном. После фильтра хлоргаз из фильтра поступает на сушку в три последовательно установленные насадочные колонны сушки хлоргаза, орошаемые серной кислотой, подаваемой противотоком хлоргазу.

В первой по ходу хлора колонне концентрация серной кислоты поддерживается в пределах 78–80%, в третью, последнюю по ходу хлора колонну подается серная кислота с массовой концентрацией не менее 96%. Каждая сушильная колонна снабжена циркуляционным насосом. Кубовая часть колонны служит промежуточной емкостью для насосов. Циркуляция серной кислоты через колонны осуществляется через кожухотрубчатые теплообменники, в которых снимается тепло, выделяющееся при разбавлении серной кислоты в процессе сушки хлора. Избыток серной кислоты последовательно переливается из третьей по ходу хлора сушильной колонны во вторую, далее в первую. Из кубовой части первой колонны избыток 78%-ной кислоты отводится в отпарную колонну, куда противотоком подается воздух. Из кислоты удаляется большая часть растворенного хлора.

Осушенный в колоннах хлоргаз проходит через фильтр сухого хлоргаза для удаления капель (тумана) серной кислоты и затем поступает на всас компрессора отделения перекачки хлоргаза.

Концентрирование отработанной серной кислоты

Процесс концентрирования серной кислоты осуществляется выпариванием влаги под вакуумом при повышенной температуре. Отработанная серная кислота из емкости насосом подается на участок производства жидкого хлора для осаждения осадка механических примесей в серной кислоте. Отстоенная серная кислота от участка производства жидкого хлора поступает в емкость, откуда подается на установку получения регенерированной серной кислоты и далее на стадию сушки хлоргаза или используется в качестве товарного продукта.

Другим способом концентрирования отработанной серной кислоты является ее смешение с олеумом. Отработанная серная кислота после башен осушки хлора поступает в емкость-сборник, откуда откачивается на склад серной кислоты. Отработанная кислота с концентрацией 78–80% мас. смешивается в необходимых пропорциях с олеумом с получением серной кислоты концентрацией не менее 96%.

Перекачка хлоргаза

Осушенный хлоргаз с температурой 12–20 °С поступает на всас центробежного четырехступенчатого турбокомпрессора, где компримируется до давления 0,3–0,650 МПа. Компримированный хлоргаз с температурой 20–40 °С транспортируется по трубопроводу на сжижение, на синтез хлористого водорода или потребителям.

Нейтрализация хлора

При нормальном ведении технологического процесса в колонну нейтрализации хлора поступают хлорсодержащие абгазы от колонны отдувки хлора и абгазы из емкости регенерированной (укрепленной) серной кислоты при продувке линии серной кислоты. При ремонте турбокомпрессоров, фильтров сухого хлоргаза в колонну нейтрализации хлора сбрасываются хлорсодержащие абгазы от их продувок. Кроме того, в колонну нейтрализации хлора поступают аварийные выбросы хлора через гидрозатвор при повышении давления в хлорных коллекторах, сбросы от предохранительных клапанов хлорных компрессоров и разрывных мембран колонн сушки хлоргаза, а также абгазы хлора от участка производства жидкого хлора.

Абгазы поступают в колонну нейтрализации хлора под действием вакуума минус 1,05–0 кПа, создаваемого вентилятором. Вакуум поддерживается автоматически регулятором вакуума, клапан которого установлен на линии сброса абгазов на колонну нейтрализации хлора.

Колонна нейтрализации хлора представляет собой титановый вертикальный цилиндрический аппарат диаметром порядка 2–3 м и высотой около 10 м со сферическими крышкой и днищем. В верхнюю ее часть вмонтирован распределитель. Колонна заполнена фторопластовыми кольцами Рашига 50 × 50 мм, высота насадки около 3 м (например, 3000 мм).

Абгазы поступают в колонну снизу, а противотоком через распределитель поступает раствор едкого натра из емкости, представляющей собой горизонтальную цилиндрическую емкость, выполненную из титана.

В результате поглощения хлора едким натром образуется гипохлорит и хлорат натрия по реакции:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

$$NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + HOCl\ 2HOCl + NaOCl \rightarrow NaClO_3 + 2HCl$$

$$NaOCl + HCl \rightarrow NaCl + HOCl.$$

В процессе работы одна из емкостей находится в резерве и заполнена свежим раствором едкого натра с массовой долей 10–20%. Не вступившие в реакцию абгазы, выходящие из колонны, подаются с помощью вентилятора в колонну нейтрализации хлора. Колонна нейтрализации хлора изготовлена из титана и представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферическими крышками и днищем. В верхней ее части вмонтирован распределитель для раствора едкого натра.

Колонна заполнена фторопластовыми кольцами Рашига 50 × 50 мм, высота насадки 2300 мм. Абгазы поступают в колонну снизу, а противотоком через распределитель поступает раствор едкого натра от насоса из емкости раствора едкого натра и гипохлорита натрия. При достижении массовой доли едкого натра 3% в поглощающем рециркуляционном растворе в колонне он заменяется вновь приготовленным раствором едкого натра с массовой долей 10–20%.

Из емкости гипохлорит натрия откачивается для внутризаводского потребления или в железнодорожные или автомобильные цистерны для использования в качестве товарного продукта. Отработанный раствор из исходной емкости перекачивается насосом в емкость для раствора едкого натра и гипохлорита натрия. При достижении массовой доли едкого натра 3% в поглощающем рециркуляционном растворе в колонне он заменяется вновь приготовленным раствором едкого натра с массовой долей 10–20%. Рабочий объем поглотительного раствора резервной емкости рассчитан на полное поглощение электролитического хлора в течение 10–15 мин.

По истечении работы стадии нейтрализации хлора в аварийных условиях в емкость с отработанным раствором добавляется расчетный объем оборотной воды для охлаждения раствора с целью предупреждения разложения гипохлорита натрия. Затем отработанный раствор нейтрализуют раствором гидросульфида или тиосульфата натрия. Перемешивание отработанного раствора с гидросульфидом или тиосульфатом натрия происходит за счет циркуляции насосом. После полной нейтрализации гипохлорита натрия (ГПХ) нейтрализованный раствор подается в другой корпус.

Охлаждение и компримирование водорода

Влажный водород из электролизеров поступает по трубопроводу в нижнюю часть насадочной колонны охлаждения водорода. Охлаждающий агент — оборотная вода. Пройдя колонну снизу вверх, водород с температурой 25–45 °С поступает на компримирование в компрессор и далее потребителю.

Насасывание асбестовой диафрагмы

Осуществляются демонтаж обвязки электролизера, его разборка и промывка. Элемент электролизера с катодом, отмытый от старой диафрагмы, протравленный, вторично промытый и нейтрализованный раствором ингибированной соляной кислотой, отправляется в ремонтный цех для проведения ремонта.

Выпаривание электрощелоков

Количество выпарных аппаратов, параметры подачи пара, регулирования концентрации по стадиям выпаривания, вывод средней и сульфатной соли, параметры охлаждения каустика определяются для каждого производства разработчиком процесса. Ниже приведен типичный пример технологического процесса стадии выпаривания электрощелоков, реализованного на предприятиях РФ.

Выпаривание электрощелоков производится с использованием трехкорпусной противоточной выпарной системы по методу «Триплекс» с экспанзером — бескамерным выпарным аппаратом. Подача греющего пара в систему осуществляется противотоком выпариваемому раствору. Аппараты второго и третьего корпусов работают под вакуумом, первого — под давлением. Вывод раствора натра едкого в экспанзер производится из первого корпуса. Подача греющего пара производится в греющую камеру первого корпуса.

Электрощелока из отделения электролиза непрерывно подаются в приемные баки. Из баков электрощелока непрерывно подаются на установку выпаривания в сепаратор. Выпарной аппарат состоит из сепаратора и циркуляционной трубы с вмонтированной в нее выносной греющей камерой. Греющая камера представляет собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник, через трубное пространство которого циркулирует упариваемый раствор. В нижней части циркуляционной трубы смонтирован циркуляционный насос для создания циркуляции раствора через греющую камеру и циркуляционный контур.

В верхней части аппарата — сепараторе — за счет снижения давления происходит кипение упариваемого раствора. Перегрев этого раствора производится в трубном пространстве греющей камеры за счет теплоты конденсации сокового пара предыдущего выпарного аппарата. В процессе упаривания электрощелоков в выпарных аппаратах вследствие удаления воды происходит увеличение концентрации щелочи и хлористого натрия в растворе. В сепараторе происходит осаждение кристаллов соли в классификатор. Классификатор представляет собой нижнюю, наименьшую цилиндрическую часть сепаратора.

Ввод циркулирующего раствора в сепаратор производится по касательной линии (тангенциально). В результате этого жидкость в сепараторе приобретает вращательное движение, что способствует частичной классификации кристаллов соли в сепараторе. Более укрупненные кристаллы соли, оказывающиеся на периферии сепаратора, осаждаются в классификатор, а более мелкие кристаллы остаются в циркуляционном контуре. В классификаторе за счет подачи определенного объема насыщенного упариваемого раствора из предыдущего корпуса в нижнюю его часть поддерживается «кипящий слой», в результате чего создаются условия для роста кристаллов и уноса мелких кристаллов в сепаратор. Получение крупных кристаллов соли в классификаторах является одним из условий эффективного разделения суспензии на центрифугах.

Вывод солевой суспензии из классификатора сепаратора производится по трубопроводу в сборник, затем на питание центрифуг. Маточный раствор после центрифугирования возвращается на упаривание в третий корпус выпаривания, а соль поступает по желобу в солерастворитель и далее в виде солевой пульпы на приготовление рассола. Плотность суспензии соли в классификаторе сепаратора поддерживается в пределах (1,42 ± 0,05) т/м^3.

Электрощелока в выпарном аппарате третьего корпуса упариваются до массовой доли едкого натра (15 ± 2)%. Упаренный раствор осветляется в гидроциклоне, кристаллы соли возвращаются в циркуляционный контур, а осветленная часть поступает во второй корпус выпаривания. Вывод солевой суспензии из классификатора сепаратора производится по трубопроводу в сборник. Суспензия соли, выводимая из классификатора сепаратора, содержит наибольшее количество сульфатов. Кристаллическая соль после извлечения из нее сульфатов поступает на донасыщение очищенного рассола в отделение очистки рассола, а сточные воды (маточник) с примесью сульфата натрия направляются в гидротехническое сооружение или на утилизацию. Плотность суспензии соли в классификаторе сепаратора поддерживается (1,46 ± 0,05) т/м^3. Раствор щелочи в выпарном аппарате второго корпуса упаривается до массовой доли едкого натра (25 ± 2)%. Упаренный раствор осветляется в гидроциклоне, кристаллы соли возвращаются в циркуляционный контур, а осветленная часть поступает в первый корпус.

Вследствие высокой концентрации щелочи в первом корпусе выпаривания образуется тройная соль (NaCl, Na_2SO_4, NaOH), которая выводится из классификатора сепаратора в циркуляционный контур второго корпуса выпаривания. Во втором корпусе выпаривания происходит растворение тройной соли благодаря более низкой концентрации щелочи. Плотность суспензии соли в классификаторе сепаратора поддерживается в пределах (1,55 ± 0,05) т/м^3.

Упаренный до массовой доли натра едкого не менее 44% раствор щелочи из первого корпуса выпаривания через гидроциклон подается на стадию охлаждения. Охлаждение раствора натра едкого ведется с целью уменьшения в нем массовой доли хлорида натрия за счет снижения его растворимости при уменьшении температуры.

Система охлаждения состоит из каскада последовательно установленных холодильников, охлаждение раствора в которых производится грунтовой (или оборотной) водой.

Раствор натра едкого после охлаждения поступает на осветление в шнековые центрифуги. Осветленный раствор натра едкого подается на хранение в емкости и далее на налив. Соль после осветления раствора натра едкого из центрифуг самотеком поступает в емкость, где растворяется электрощелоками и подается на выпаривание в третий корпус выпаривания.

Отгрузка готового продукта

Осуществляется налив натра едкого технического в железнодорожные цистерны, танк-контейнеры и/или контейнер-цистерны или в автоцистерну потребителя.

Описание технологического процесса определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом имеющегося оборудования и принятых проектной организацией и разработчиком процесса технических решений.

Описание типичного технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза с указанием видов эмиссий на каждом этапе (подпроцессе) и каждой стадии технологического процесса приведено в таблице 2.6.

Таблица 2.6 — Описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
1. Галит (соль) 2. Вода 3. Электроэнергия	Стадия растворения поваренной соли и приготовление сырого рассола	1. Сырой рассол 2. Шлам	Хлорид-анион, нерастворимый осадок, твердый отход на объект размещения	1. Бак-растворитель 2. Бак-накопитель	
Сырой рассол от рассолопромысла	Стадия приема и подготовки сырого рассола	Сырой рассол (водный раствор хлорида натрия)	_	Бак-накопитель (емкости хранения рассола)	
1. Сырой рассол 2. Обратный рассол 3. Промывные воды шламовой суспензии 4. Кальцинированная сода 5. Соляная кислота 6. Гидролизованный раствор полиакриламида 7. Электроэнергия 8. Пар	Стадия очистки рассола от примесей содово-каустическим методом	1. Очищенный рассол 2. Шламовая суспензия из осветлителя	Хлорид-анион (хлорид натрия), карбонат кальция, гидроксиды магния и железа в шламовой суспензии на осветление (отстаивание) и фильтрацию	1. Осветлитель или отстойник Дорра 2. Бак осветленного рассола 3. Карбонизатор 4. Аппарат (реактор) для растворения соды 5. Гидролизер 5. Смеситель-нейтрализатор 6. Бак нейтрализованного рассола 7. Теплообменник кожухотрубный	
1. Шламовая суспензия из осветлителя 2. Вода (конденсат греющего пара) 3. Электроэнергия	Прием и промывка шламовой суспензии	1. Шламовая суспензия 2. Промывные воды	Хлорид-анион, карбо-нат кальция, гидроксид магния, суспензия (шлам) на станцию нейтрализации кислых сточных вод	Мерник-реактор	

Продолжание таблицы 2.6

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1. Шламовая суспензия из осветлителя или отстойника Дорра 2. Электроэнергия	Стадия фильтрации рассола от шламовой суспензии содово-каустической очистки	1. Очищенный рассол 2. Многофункциональный наполнитель МФН (в отдельных процессах)	Кек фильтрации, шлам очистки рассола Песок перлитовый отработанный	Фильтр-пресс, песчаный фильтр	
1. Обратный рассол 2. Раствор хлористого кальция 3. Раствор ПАА (флокулянта) 4. Электроэнергия	Вывод сульфатов, очистка рассола от сульфатов	1. Обратный рассол 2. Гипс	Хлорид-анион, сульфат кальция Твердый отход (гипс) на объект размещения отходов	1. Реактор-смеситель 2. Барабанный вакуум- фильтр	
1. Очищенный рассол 2. Электроэнергия	Диафрагменный электролиз очищенного раствора хлорида натрия	1. Электрощелока 2. Электролитический хлор влажный 3. Электролитический водород влажный	1. Электромагнитное воздействие (загрязнение)	1. Напорный бак рассола 2. Электролизеры	

Продолжение таблицы 2.6

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1. Электролитический хлор влажный 2. Олеум 24% или концентрированная серная кислота (92–98%) 3. Электроэнергия	Охлаждение, осушка и компримирование хлора	1. Электролитический хлор сухой 2. Отработанная серная кислота 3. Хлорная вода	1. Отработанная серная кислота на продажу, или на регенерацию, или на обезвреживание 2. Хлорная вода (хлор растворенный) на дехлорирование	1. Теплообменник к/т 2. Фильтр влажного хлора 3. Башни (колонны) сушки хлора с насадкой из колец Рашига 4. Башни (колонны) сушки хлора с регулярной насадкой 5. Башня отбойная с насадкой из колец Рашига 6. Фильтр сухого хлора 7. Реактор для укрепления серной кислоты 8. Турбокомпрессор	
1. Хлорная вода 2. Соляная кислота 3. Пар	Дехлорирование хлорной воды	Обесхлоренная вода	Обесхлоренная вода (хлор растворенный, хлорид-анион)	1. Дехлоратор I ступени 2. Дехлоратор II ступени 3. Смеситель	
1. Электролитический водород влажный 2. Электроэнергия	Охлаждение, компримирование водорода	1. Электролитический водород сухой 2. Водный конденсат	Водный конденсат в общезаводскую систему оборотного водоснабжения	1. Компрессор 2. Теплообменники кожухо-трубные ($F = 754$ м^2; $F = 224$ м^2; $F = 249$ м^2)	

Продолжение таблицы 2.6

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1. Электрощелока 2. Фугат средних щелоков 3. Пар 4. Электроэнергия	Выпаривание электрощелоков (концентрирование раствора едкого натра)	1. Каустическая сода жидкая 2. Суспензия средних щелоков 3. Конденсат от греющего пара 4. Выпаренная вода	1. Хлорид-анион в соленом конденсате	1. Выпарные аппараты I, II и III корпусов на трех выпарных системах 2. Теплообменники к/т для подогрева щелоков 3. Бак-отстойник каустика 4. Теплообменник спиральный 5. Барометрический конденсатор	
1. Суспензия средних щелоков 2. Выпаренная вода 3. Электроэнергия	Приготовление обратного рассола	1. Обратный рассол 2. Фугат средних щелоков	1. Хлорид-анион	1. Напорный бак ср. щелоков 2. Центрифуга 3. Бак-солерастворитель 4. Бак-отстойник рассола	
1. Электролитический хлор 2. Электроэнергия 3. Холод -20 °С	Сжижение хлора	1. Жидкий хлор 2. Абгазы сжижения 3. Абгазы вакуумирования	Хлор в абгазах сжижения и вакуумирования используется в производстве гипохлорита натрия для хлорной очистки стоков предприятия Хлор в атмосферу — не более ПДК в воздухе рабочей зоны	1. Рекуператор кожухотрубный 2. Конденсатор кожухотрубный 3. Конденсатор-испаритель 4. Холодильная машина 5. Танк хлора	

Окончание таблицы 2.6

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1. Абгазы сжижения 2. Абгазы вакуумирования 3. Каустическая сода 4. Вода	Получение гипохлорита натрия из абгазов хлора	1. Гипохлорит натрия из абгазов хлора	Хлор в атмосферу не более ПДК в воздухе рабочей зоны	Хлоратор	
1. Отработанная асбестовая диафрагма 2. Ингибированная соляная кислота 3. Вода 4. Электроэнергия	Ремонт электролизеров (узел смыва отработанной диафрагмы)	1. Отработанный асбест 2. Фильтрат и промывные воды	Асбестовая пыль (пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20%) на объект размещения отходов, сточные воды (хлорид-анион) в канализацию	1. Поддоны для смыва диафрагмы и травления катодов. 2. Патронный фильтр 3. Консольная кран-балка 4. Вакуумная система	
1. Асбест хризотиловый 2. Электрощелока 3. Вода 4. Электроэнергия	Ремонт электролизеров (узел насасывания новой диафрагмы)	Асбестовая диафрагма	Асбестовая пыль (пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20%) в атмосферу	1. Массный ролл со скиповым подъемником 2. Поддон и бак для насасывания диафрагмы 3. Сушилка двухкамерная	

Основное технологическое оборудование определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом его мощности и принятых проектной организацией и разработчиком процесса технических решений. Типичное основное технологическое оборудование, используемое в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза, приведено в таблице 2.7.

Таблица 2.7 — Основное технологическое оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Карбонизатор	Поглощение электро-щелоками углекислого газа из дымовых газов — получение карбоната натрия	Вместимость 27 м^3; D = 2200 мм; H = 6550 мм; насадка — кольца Рашига 50 × 50 мм; высота насадки 4000 мм; рабочая температура 20–70 °С; среда — дымовые газы, электрощелока
Реактор смешения	Смешение реагентов для содово-каустической очистки	Вместимость 32 м^3; D = 3200 мм; H = 4000 мм; температура 47–53 °С; давление атмосферное
Отстойник Дорра	Осаждение осадка в растворе натрия хлорида	Вместимость 4000 м^3; D = 30 000 мм; H = 5000 мм; температура 44–53 °С; давление атмосферное
Сатуратор	Донасыщение раствора натрия хлорида	Вместимость 150 м^3; D = 4500 мм; H = 9700 мм; температура 64–68 °С; давление атмосферное; среда — раствор натрия хлорида
Фильтр-пресс мембранный	Фильтрация шламовой суспензии СКО	Площадь поверхности фильтрации 37,3 м^2; вместимость 0,407 м^3; среда — шламовая суспензия
Биполярный диафрагменный электролизер или монополярные диафрагменные электролизеры	Электролиз раствора натрия хлорида	Длина 5635 мм; ширина 2178 мм; H = 3673 мм; номинальная токовая нагрузка 72 кА; выход по току 96,5 %; анодная плотность тока 2045 А/м^2; среднее напряжение ячейки (при пуске) 3,2–3,5 В; расход электроэнергии на 1 тонну 100%-ного едкого натра в электрощелоках 2450 кВт·ч; массовая производительность по 100% хлору 1012 кг/ч; массовая производительность по 100%-ной электролитической щелочи 1140 кг/ч; масса биполярного элемента 2333 кг. В анодном пространстве: вакуум минус (0,10–0,14) кПа; температура 90–98 °С; масса анодного конечного элемента 2910 кг. В катодном пространстве: давление 0,06–0,12 кПа; температура 90–98 °С; масса катодного конечного элемента 3244 кг

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Холодильник вертикальный кожухотрубчатый	Охлаждение хлоргаза	Площадь поверхности теплообмена 272,6 м^2. В межтрубном пространстве: температура 28–45 °С; давление 0,4 МПа; среда — вода. В трубном пространстве: температура 30–94 °С; вакуум минус (0,15–0,25) кПа, среда — хлоргаз
Теплообменник кожухотрубчатый вертикальный	Охлаждение хлоргаза	Площадь поверхности теплообмена 104,5 м^2. В межтрубном пространстве: температура 7–13 °С; давление 0,4 МПа, среда — вода. В трубном пространстве: температура 12–45 °С, вакуум минус (3,25–3,35) кПа; среда — хлоргаз
Колонны сушки хлоргаза	Сушка хлоргаза	D = 2600 мм; Н = 14775 мм; вакуум (8,65–12,65) кПа; температура 12–32 °С. Насадка — керамические кольца Рашига 50 × 50 мм; высота насадки 3000 мм; количество слоев насадки — 2; среда — серная кислота, влажный и сухой хлор
Турбокомпрессор	Перекачка хлоргаза	Объемная производительность 6493,0 м^3/ч; давление 0,7 МПа; электродвигатель: закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 630 кВт; частота вращения 1488 мин$^{-1}$; температура всаса 12–20 °С; температура нагнетания 20–40 °С; среда — хлор осушенный
Колонна	Нейтрализация хлора	D = 1400 мм; Н = 6700 мм; давление 2,0 кПа; температура 0–60 °С. Насадка — фторопластовые кольца Рашига 50 × 50 мм; высота насадки 2300 мм; среда — влажный хлор, раствор натра едкого, раствор гипохлорита натрия
Установка получения регенерированной серной кислоты	Выпаривание влаги под вакуумом из серной кислоты	Вместимость 2,1 м^3; D = 1500 мм; Н = 2050 мм; температура 216–229 °С; вакуум минус (93,8–94,5) кПа; среда — серная кислота
Колонна	Охлаждение водорода	D = 2000 мм; Н = 17700 мм. Насадка — керамические кольца Рашига 50 ×·50 мм; высота насадки каждого слоя 3500 мм; количество слоев — 2. Давление минус (2,05–0,50) кПа; температура 25–80 °С; среда — водород

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Компрессор винтовой	Перекачка водорода	Объемная производительность 6500 м^3/ч. На нагнетании: температура 150 °С; давление 20–110 кПа. На всасе: температура 45 °С; вакуум минус (2,05–0,50) кПа. Электродвигатель взрывозащищенного исполнения; мощность 300 кВт; частота вращения 2970 мин–1; напряжение 6 кВ; среда — водород
Теплообменник	Охлаждение водородного конденсата	Площадь поверхности теплообмена 224 м^2. В межтрубном пространстве: температура 25–56 °С; давление 0,3 МПа; среда — водородный конденсат. В трубном пространстве: температура 22–36 °С; давление 0,5 МПа; среда — вода
Греющая камера первого корпуса	Нагрев раствора натра едкого	Площадь поверхности теплообмена 445 м^2. В межтрубном пространстве: температура 177 °С; давление 0,9 МПа; среда — пар. В трубном пространстве: температура 155 °С; давление 0,03 МПа; среда — раствор натра едкого
Греющая камера второго корпуса	Нагрев раствора натра едкого	Поверхность теплообмена площадью 785 м^2. В межтрубном пространстве: температура 107 °С; давление 0,0336 МПа; среда — водяной пар. В трубном пространстве: температура 94 °С, давление 0,03 МПа; среда — раствор натра едкого
Греющая камера третьего корпуса	Нагрев раствора натра едкого	Площадь поверхности теплообмена 785 м^2. В межтрубном пространстве: температура 94 °С; вакуум минус (0,063–0,634) МПа; среда — водяной пар. В трубном пространстве: температура 60 °С; давление 0,03 МПа; среда — раствор натра едкого
Сепаратор первого корпуса выпаривания	Осаждение кристаллов соли	Вместимость 196 м^3; D = 5400 мм; H = 18115 мм; температура 152–158 °С; давление 0,0334 МПа; среда — суспензия соли/соковый пар/раствор натра едкого
Сепаратор второго корпуса выпаривания	Осаждение кристаллов соли	Вместимость 258 м^3; D = 6000 мм; H = 18600 мм; температура 92 °С; вакуум минус 0,0637 МПа; среда — суспензия соли/соковый пар/раствор натра едкого
Сепаратор третьего корпуса выпаривания	Осаждение кристаллов соли	Вместимость 298 м^3; D = 6400 мм; H = 18 650 мм; температура 57–63 °С; вакуум минус 0,0904 МПа; среда — суспензия соли/соковый пар/раствор натра едкого

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Экспанзер	Разделение раствора натра едкого	Вместимость 17 м^3; D = 1920 мм; H = 6885 мм; температура 87–93 °С; Вакуум минус 0,0904 МПа; среда — соковый пар/раствор натра едкого
Центрифуга шнековая	Осветление раствора натра едкого	Массовая производительность 3,6 т/ч по сухим кристаллам; объемная производительность 29,2 м^3/ч по подаче. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения, мощность 75 кВт. Частота вращения 1475 мин$^{-1}$; среда — раствор натра едкого. Электродвигатель: закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 0,25 кВт; частота вращения 1325 мин$^{-1}$
Центрифуга плунжерная	Разделение суспензии	Массовая производительность 14,5 т/ч по сухим кристаллам. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 45 кВт. Частота вращения 2950 мин$^{-1}$; среда — суспензия соли
Насос циркуляционный	Циркуляция раствора натра едкого	Объемная производительность 8200 м^3/ч; давление 0,03 МПа. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 250 кВт; частота вращения 1500 мин$^{-1}$; напряжение 6000 В; среда — раствор натра едкого
Насос циркуляционный	Циркуляция раствора натра едкого	Объемная производительность 8200 м^3/ч; давление 0,03 МПа. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 250 кВт; частота вращения 1500 мин$^{-1}$; напряжение 6000 В; среда — раствор натра едкого
Насос циркуляционный	Циркуляция раствора натра едкого	Объемная производительность 8200 м^3/ч; давление 0,03 МПа. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 250 кВт; частота вращения 1500 мин$^{-1}$; напряжение 6000 В; среда — раствор натра едкого
Насос циркуляционный	Циркуляция раствора натра едкого	Объемная производительность 759 м^3/ч; давление 0,016 МПа. Электродвигатель закрытый, обдуваемого исполнения; мощность 15 кВт; частота вращения 1450 мин$^{-1}$; среда — раствор натра едкого
Гидроциклон	Осветление раствора натра едкого	Диаметр 553 мм; высота 1750 мм; температура 150–153 °С; давление 0,07 МПа; среда — суспензия соли. Диаметр 765 мм; высота 2460 мм; температура 92–98 °С; давление 0,1 МПа; среда — суспензия соли. Диаметр 990 мм; высота 3045 мм; температура 57–63 °С; давление 0,07 МПа; среда — суспензия соли

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Конденсатор — испаритель	Конденсация электролитического хлора	Горизонтальный кожухотрубный теплообменник; диаметр 1165 мм; длина 8600 мм; площадь поверхности теплообмена 305 м^2; среда в межтрубном пространстве — хладон-12, среда в трубном пространстве — хлор
Турбокомпрессор	Компримирование паров фреона (хладон-12)	Производительность по холоду 1026 525 ккал/ч. Электродвигатель нормального исполнения. Среда — хладон-12
Конденсатор хладона	Получение жидкого хладона	Теплообменник кожухотрубный; D = 685 мм; L = 4152 мм; площадь поверхности теплообмена 120 м^2. Среда — хладон-12
Экономайзер хладона	Для снижения давления до и температуры хладона-12 °С до 10–20 °С	Горизонтальный аппарат; вместимость 3,3 м^3; D = 980 мм; L = 5084 мм. Среда — хладон-12
Экономайзер хладона	Для снижения давления и температуры хладона-12 до минус 5–3 °С	Теплообменник кожухотрубный; D = 457 мм; L = 4522 мм; площадь поверхности теплообмена 24,5 м^2. Среда — хладон-12
Бак повторного испарения хладона	Для выпаривания хладона-12 и отделения масла	Горизонтальный аппарат; вместимость 0,15 м^3; D = 457 мм; L = 1200 мм. Среда — хладон-12
Танк хранения жидкого хлора	Хранение жидкого хлора, выдача потребителям и отгрузка	Горизонтальный аппарат; вместимость 125 м^3; D = 3000 мм; L = 18290 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура минус 50–50 °С; среда — хлор
Испаритель жидкого хлора	Испарение жидкого хлора	Теплообменник коробчатый; L = 4957 мм; H = 1800 мм; ширина 12 800 мм; площадь поверхности теплообмена змеевика хлора 30 м^2; площадь поверхности теплообмена парового змеевика 4,6 м^2. Паровой змеевик: рабочее давление 0,8 МПа. Хлорный змеевик: рабочее давление 1,0 МПа. Среда — пар, вода, хлор
Буфер испаренного хлора	Для стабилизации давления и снижения пульсаций	Вместимость 10 м^3; D = 2000 мм; H = 4430 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура 30–50 °С
Воздушный компрессор ЗГП	Компримирование воздуха	Объемная производительность — 13 м^3/мин; давление нагнетания 1,8 МПа. Электродвигатель нормального исполнения; мощность 132 кВт; частота вращения ротора 500 мин$^{-1}$
Концевой холодильник	Охлаждение сжатого воздуха	Теплообменник кожухотрубный; D = 400 мм, L = 3690 мм, площадь теплообмена 61 м^2. Давление трубного пространства 0,5 МПа; среда — вода. Давление межтрубного пространства 1,6 МПа, среда — воздух

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Влагоотделитель	Отделение влаги	Вертикальный аппарат; вместимость 1,4 м^3; D = 800 мм; H = 3160 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура 5–60 °С
Влагоотделитель	Отделение влаги	Вертикальный аппарат; вместимость — 1 м^3; D = 720 мм; H = 2530 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура минус 40–60 °С
Башня осушки сжатого воздуха	Осушка сжатого воздуха до температуры росы не выше минус 40 °С	Вертикальный аппарат; вместимость 1,78 м^3; D = 1000 мм; H = 2910 мм; давление 1,6 МПа; температура 20–200 °С
Электроподогреватель воздуха	Нагрев воздуха для осушки	Вертикальный аппарат; D = 400 мм; Y = 2055 мм; мощность нагревательного элемента 87 кВт; рабочая температура до 230 °С; рабочее давление 1,6 МПа
Фильтр	Очистка сжатого воздуха от пыли	Вертикальный аппарат; вместимость 1,1 м^3; D = 1000 мм; H = 2125 мм. Площадь поверхности фильтрации 4,15 м^2; давление 1,6 МПа; Рабочая температура до 60 °С
Сборник воздуха	Для стабилизации давления и снижения пульсаций	Вертикальный аппарат; вместимость 10 м^3; D = 1600 мм; H = 5600 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура минус 40–50 °С
Сборник воздуха	Для стабилизации давления и снижения пульсаций	Вертикальный аппарат; вместимость 1 м^3; D = 800 мм; H = 2530 мм; рабочее давление 1,6 МПа; рабочая температура минус 40–50 °С
Колонны санитарной очистки абгазов	Поглощение абгазов хлора с получением хлорного железа	Вместимость 16,1 м^3; D = 1000 мм; H = 22300 мм. Насадка — нестандартные кольца Рашига. Среда — водный раствор хлористого и хлорного железа
Буфер абгазного хлора	Сбор абгазов от аппаратов и их подача на колонны абсорбции	Вертикальный аппарат; вместимость 10 м^3; D = 2000 мм; H = 4430 мм; давление 1,6 МПа; среда — хлор
Фильтр	Для очистки сырого рассола	Вертикальный аппарат; вместимость 25 м^3; D = 3000 мм; H = 4823 мм; давление — 0,4 МПа; температура — (45÷50) ºС
Фильтр	Для механической очистки сырого рассола	Горизонтальный, цилиндрический; площадь – 24 м^2; производительность – 120 м^3/ч; D = 3000 мм; H = 9450 мм
Подогреватель	Подогрев рассола	Кожухотрубчатый, горизонтальный D = 1200 мм; H = 3500 мм; площадь поверхности теплообмена 305 м^2; давление трубное — 0,4 МПа; давление межтрубное — 0,5 МПа; температура — (60÷80) ºС
Колонна	Для отпарки хлорной воды	Вертикальная, цилиндрическая D = 1200 мм; H = 6850 мм; температура – 110 ºС; вакуум — до 1,5 кПа
Башня	Для осушки хлоргаза	Вертикальная, цилиндрическая D = 1800 мм; H = 9200 м; вместимость 21,3 м^3; вакуум — до 8,4 кПа; температура — 40 ºС

Продолжение таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Теплообменник	Для охлаждения хлора	Вертикальный, цилиндрический D = 1200 мм; H = 5190 мм; площадь поверхности теплообмена 305 м²; Давление в межтруб.пр. – 0,4 МПа; вакуум в труб.пр. — 1,5 кПа; Температура в межтруб.пр. — 15 ºС; Температура в труб. пр. — 45 ºС
Холодильник	Для охлаждения серной кислоты	Вертикальный, цилиндрический D = 600 мм; H = 3600 мм; площадь поверхности теплообмена 40 м²; давление в межтруб. пр. — (0,15÷0,20) МПа; давление в труб. пр. — (0,25÷0,3) МПа; температура в межтруб.пр. — (8÷12) ºС; температура в труб. пр. — (10÷40) ºС
Фильтр	Для улавливания аэрозолей серной кислоты	Вертикальный, цилиндрический D = 1800 мм; H = 7179 мм; вместимость 14 м³; давление — 0,05 МПа; температура — (35÷80) ºС
Хлорный компрессор	Компримирование хлора	Давление рабочее – 0,35 МПа; производительность — 2500 м³/ч; электродвигатель, мощность — 315 кВт
Теплообменник	Для охлаждения водорода	Вертикальный, цилиндрический D = 1200 мм, H = 4594 мм; площадь поверхности теплообмена 445 м²
Водородный компрессор	Перекачка водорода	Давление рабочее — 0,15 МПа; производительность — 3000 м³/ч; электродвигатель, мощность — 132 кВт
Водородный компрессор	Компримирование водорода	Давление рабочее — 0,8 МПа; производительность — 1800 м³/ч; электродвигатель — ДСК-3-13-24, мощность — 200 кВт
Адсорбер	Осушка водорода	Вертикальный, цилиндрический D = 2000 мм; H = 8060 мм; вместимость 25 м³; давление — 0,8 МПа; температура — 320 ºС
Греющая камера выпарного аппарата	Нагрев раствора едкого натра	Вертикальный, цилиндрический D = 1550 мм; H = 9315 мм; площадь поверхности теплообмена 480 м²; давление в межтрубном пространстве — не более 0,4 МПа; температура в трубном пространстве — (100÷135) ºС; давление в трубном пространстве — не более 0,1 МПа; температура в межтрубном пространстве — не более 170 ºС
Сепаратор	Для упаривания щелочи	Вертикальный, цилиндрический D кольца max — 4250 мм; D кольца min — 1000 мм; H = 13285 мм; вместимость 89 м³; вакуум — (0,06÷0,1) МПа; температура — (85÷135) ºС
Циркуляционный насос	Циркуляция раствора едкого натра	Давление рабочее — 0,1 МПа; производительность — 4500 м³/ч; электродвигатель; мощность — 200 кВт

Окончание таблицы 2.7

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Центрифуга	Разделение суспензии	Производительность — 25 т/ч; электродвигатель; мощность — 30 кВт
Центрифуга	Разделение суспензии	Производительность — 10 т/ч; электродвигатель, мощность — 15 кВт
Центрифуга	Осветление раствора едкого натра	Производительность по суспензии — 15,8 т/ч; электродвигатель, мощность — 75 кВт
Колонна санитарная	Для улавливания абгазов хлора	Вертикальная, цилиндрическая; тип — полочный; D = 2800 мм; H = 7576 мм; вместимость 50 м³; давление — 0,02 МПа
Танк	Для хранения жидкого хлора	Сварной горизонтальный, цилиндрический аппарат со сферическим днищем; D = 3000 мм; H = 16600 мм; вместимость-125 м³; давление — 0,7 МПа; температура — не менее минус 23 ºС
Конденсатор	Для сжижения электролитического хлоргаза	Горизонтальный, кожухотрубный элементный 8-секционный теплообменник, в одной секции 56 трубок диаметром 20 мм Площадь поверхности теплоотдачи — 140 м²; D = 325 мм; H = 4670 мм; давление труб. простр. — 0,35 МПа; давление межтруб. простр. — 0,7 МПа; температура труб. простр. — не менее минус 23 ºС температура межтруб. простр. — минус 30÷минус 26 ºС

Природоохранное оборудование определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом его мощности и принятых проектной организацией и разработчиком процесса технических решений.

В таблице 2.8 представлено типичное природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза от загрязняющих веществ.

Таблица 2.8 — Природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Санитарная колонна	Очистка промышленных выбросов (газовоздушной смеси — ГВС) от хлора	Вертикальный аппарат с крышкой; разрежение от минус 0,6 до минус 1,2 кПа; вместимость 82 м³; расход ГВС 0,0199 м³/с; температура ГВС 30,0 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы 22 м
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов на участке склада и станции испарения жидкого хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат; расход ГВС 0,074 м³/с; температура ГВС 22,0 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы 17 м

Окончание таблицы 2.8

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Санитарная колонна	Очистка газовых выбро-сов на участке склада и станции испарения жидкого сернистого ангидрида (аварийная вентиляция танковых отсеков SO_2) в производстве жидкого хлора	Высота трубы 17 м; диаметр устья 0,2 м; объем (расход) ГВС 0,064 м^3/с; температура ГВС 21,0 °С; эффективность ГОУ — до 100%
Санитарная колонна	Очистка абгазов (выбросов) от хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат, титан, D = 2800 мм, H = 7576 мм; насадка полочного типа; среда — 20% NaOH, гипохлорит натрия
Санитарная колонна	Очистка абгазов (выбросов) от хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из 3 царг; решетка из титана, оросительное устройство — титановая тарелка; D = 2800 мм, H = 14000 мм. Насадка — керамические кольца Рашига 50 × 50 мм, объем насадки — 33,8 м^3; керамические кольца Рашига 100 × 100 мм, объем насадки — 47 м^3
Колонна нейтрализации	Нейтрализация электролитического хлоргаза и хлорсодержащих абгазов	Вертикальный цилиндрический аппарат; D = 1400 мм, H = 6700 мм
Санитарная колонна	Абсорбция диоксида серы	Вертикальный цилиндрический аппарат; D = 812 мм; H = 4000 мм; насадка: керамические кольца Рашига 25 × 25 мм
Насадочная абсорбционная колонна	Очистка промышленных выбросов от хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат; D = 1000 мм; H = 22 300 мм; V = 16,1 м^3
Щелочной промыватель	Поглощение паров серной кислоты	D = 800 мм; H = 1830 мм; V = 0,63 м^3
Емкость-нейтрализатор	Нейтрализация абгазов серной кислоты	V = 38,1 м^3; D = 2200 мм; L = 10456 мм

Представленный в таблице 2.8 перечень природоохранного оборудования не может рассматриваться как исчерпывающий, поскольку возможно применение иного оборудования, позволяющего достичь установленные технологические показатели НДТ.

2.2.1.4 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза, являются:

– удельное потребление электроэнергии и тепловой энергии (пара);
– удельное потребление хлорида натрия на производство продукции;
– удельное потребление асбеста (хризотила);
– удельное потребление и эмиссия серной кислоты для получения хлора;

– наличие и эффективность утилизации (регенерации, использования) отходов производства, содержащих серную кислоту и шламы очистки рассола, в том числе в других отраслях экономики;

– наличие и эффективность очистки и/или повторного использования сточных вод производства, содержащих сульфат натрия и хлорид натрия;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха хлором, хлоридом водорода, гидроксидом натрия.

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза, являются:

– наличие и близость расположения месторождений по добыче раствора хлорида натрия (рассола) или каменной (поваренной) соли с целью обеспечения производства сырьем и сохранения запасов в течение 20–40 лет;

– обеспеченность производства электроэнергией;

– обеспеченность стабильного и сбалансированного сбыта и/или использования (переработки) всех трех продуктов производства.

2.2.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

В настоящее время совершенствование технологии мембранного электролиза позволило достичь технико-экономических показателей, которые позволяют широко внедрять этот процесс в промышленность. В основе метода мембранного электролиза лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока. Основные достоинства мембранного метода — экологическая безопасность, экономия энергоресурсов, высокое качество получаемых продуктов, высокая степень автоматизации производства и малые производственные площади.

В производстве мембранным методом электролиза исключена эмиссия ртути в окружающую среду и не используется асбест, о канцерогенных свойствах которого идут оживленные дискуссии. По сравнению с ртутным методом мембранный метод обеспечивает экономию электрической энергии главным образом за счет снижения напряжения на электролизере. По сравнению с диафрагменным методом существенно снижаются энергозатраты на выпарку, поскольку выпариванию подвергаются более концентрированные растворы едкого натра, практически не содержащие хлорид натрия. Суммарные энергозатраты при мембранном методе электролиза примерно на 25–40% ниже, чем при традиционных методах диафрагменного и ртутного электролиза.

Хлор, получаемый по мембранному методу, в отличие от продукта, получаемого по диафрагменному методу, не содержит примеси водорода, что позволяет повысить степень его сжижения. Производство водорода, хлора и едкого натра мембранным методом характеризуется следующими преимуществами при эксплуатации:

– более продолжительным сроком службы без ремонта (замены) электролизеров;

– возможностью изменения в широких пределах нагрузки на электролизерах без ухудшения показателей процесса, что дает возможность гибкого и экономного использования электроэнергии с учетом пиковых нагрузок в течение суток;

– отсутствием операций по сбору металлической ртути или амальгамного масла, характерных для ртутного метода электролиза;

– отсутствием операций, связанных с приготовлением асбестовой пульпы, насасыванием и смывом диафрагмы, что характерно для диафрагменного метода.

В зависимости от конкретных условий мембранные производства могут оснащаться как моно-, так и биполярными электролизерами, поэтому легко вписываются в существующие производственные комплексы. Мембранные электролизеры занимают примерно на 50% меньше площади производственных помещений, чем диафрагменные или ртутные той же производительности. Поэтому перевод действующих ртутных или диафрагменных производств на мембранный метод производства может осуществляться с увеличением мощности примерно в 2 раза.

Наряду с указанными достоинствами реализация и эксплуатация мембранного метода производства связана с рядом трудностей, основными из которых являются:

– высокие капитальные затраты при создании производства;

– высокая чувствительность мембран к отложению осадков (к примесям);

– дороговизна ионообменных мембран;

– необходимость и сложность дополнительной очистки исходного рассола;

– необходимость квалифицированной эксплуатации мембран, предотвращающей их разрушение при монтаже и работе электролизера;

– повышенные требования к коррозионной стойкости материалов, аппаратуры и коммуникаций, в частности мембранных электролизеров;

– необходимость принятия специальных мер, обеспечивающих минимальные токи утечки, а также равномерное распределение электрического тока и материальных потоков в многоячейковых электролизерах.

В основе метода мембранного электролиза лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока. Ионообменные мембраны отличаются от традиционно применяемых в электрохимии пористых перегородок тем, что с их помощью обеспечивается преимущественный перенос одноименно заряженных ионов. Через идеальную катионообменную мембрану осуществляется перенос только катионов, через анионообменную — только анионов. В реальных условиях мембраны переносят ионы обоих зарядов, поскольку не обладают идеальной селективностью. За относительно короткий срок совершенствование мембран, технологии электролиза и конструкции электролизеров позволило говорить о переходе мембранный технологии на качественно новый технический уровень. Так, за это время расход электроэнергии снизился с 3400 до 2500 кВт·ч/т NaOH, а концентрация получаемого раствора едкого натра (электрощелоков) повысилась с 8% до 35%.

При производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза наиболее важными сырьевыми материалами являются:

– рассол хлорида натрия или поваренная соль (галит);

– синтетическая соляная кислота высокой чистоты для подкисления рассола;

– концентрированная серная кислота или олеум, используемые для осушки хлора.

Основным видом энергетических ресурсов, используемым в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза, является электроэнергия, в том числе электроэнергия постоянного тока, а также тепловая энергия (пар) на стадии выпарки католита (электрощелока).

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы, основное и природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза.

2.2.2.1 Общие сведения о производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Мембранный метод производства водорода, хлора и гидроксида натрия является энергетически наиболее эффективным среди всех реализованных в промышленном масштабе электрохимических методов, однако на текущий период этот метод производства остается наиболее сложным в организации и эксплуатации, а также требует более высоких капитальных затрат на создание и эксплуатацию производства.

С точки зрения электрохимических процессов мембранный метод производства подобен диафрагменному, но анодное и катодное пространства полностью разделены непроницаемой для анионов катионообменной мембраной, поэтому в мембранном электролизере, в отличие от диафрагменного, не один поток, а два: анолитный и католитный.

В анодное пространство поступает, как и в диафрагменном методе, поток насыщенного раствора соли, а в катодное пространство — деионизированная вода. Из анодного пространства вытекает поток обедненного анолита, содержащего также примеси гипохлорит- и хлорат-ионов и выходит влажный электролитический хлор, а из катодного пространства — электролитический водород и электрощелока (католит), практически не содержащие примеси и более близкие к товарной концентрации щелочи (31–33% NaOH), что уменьшает расход тепловой энергии на их упаривание и очистку.

Однако питающий раствор соли (как свежий, так и оборотный рассол) и вода предварительно максимально очищаются от любых примесей. Необходимость такой тщательной очистки исходного рассола определяется высокой стоимостью полимерных катионообменных мембран и их уязвимостью к примесям в исходном рассоле.

Кроме того, ограниченная геометрическая форма, а также относительно низкая механическая прочность и термическая стойкость ионообменных мембран во многом определяют сравнительно сложные конструкции установок мембранного электролиза. По той же причине установки мембранного электролиза требуют наиболее сложных систем автоматического контроля и управления.

Товарный раствор гидроксида натрия (едкий натр технический), получаемый мембранным методом электролиза и содержащий не менее 46% NaOH, используется в различных отраслях промышленности, в том числе при производстве твердого (гранулированного или чешуированного) едкого натра, гипохлорита натрия технического, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве моющих и чистящих средств, в фармацевтической отрасли. Основные области применения гидроксида натрия приведены ранее в таблице 2.1.

Получаемый в данном технологическом процессе электролитический хлор после охлаждения, осушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для получения дихлорэтана и винилхлорида-мономера в производстве ПВХ, для производства гипохлорита натрия, производства хлорированных парафинов различных марок (хлорпарафинов), хлорметанов, а также для получения товарного жидкого хлора, реализуемого различным потребителям. Основные области применения хлора приведены в таблице 2.2.

Получаемый в результате производства электролитический водород после очистки, сушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для производства винилхлорида-

мономера в производстве поливинилхлорида (ПВХ), а также для получения тепловой энергии (пара) методом сжигания водорода в избытке воздуха.

Основные области применения водорода приведены в таблице 2.3.

2.2.2.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Технология производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза заключается в одновременной (параллельной) и/или последовательной реализации следующих технологических стадий, состав которых определяется направлением использования и видом (маркой) целевых продуктов — водорода, хлора и гидроксида натрия (каустика):

– прием, хранение и растворение исходной поваренной соли или прием и подготовка сырого рассола (рассола от подземного выщелачивания соли);

– очистка сырого рассола от ионов кальция и магния содово-каустическим методом очистки и очистка от сульфат-ионов химическим методом;

– осветление обработанного рассола в осветлителях и отстойниках Дорра;

– фильтрация шламовой суспензии на фильтр-прессе (при наличии);

– фильтрация рассола от механических примесей;

– дополнительная (финишная) ионообменная очистка рассола от примесей ионов кальция и магния;

– ионообменная очистка рассола от сульфатов и хлоратов (при их наличии);

– электролиз очищенного рассола в биполярных электролизерах, снабженных специальной биполярной ионообменной мембраной;

– вакуумное обесхлоривание анолита;

– вывод (удаление) сульфатов из анолита;

– разрушение хлоратов в анолите (на установке разрушения хлоратов);

– донасыщение обесхлоренного анолита (NaCl — 160 г/дм^3) до массовой концентрации NaCl — (305 ± 5) г/дм^3 путем его смешения с солью, с очищенным или сырым рассолом или путем его использования для подземного выщелачивания каменной соли (галита);

– концентрирование электролитического каустика (выпарка электрощелоков) с получением товарного едкого натра (50%-ного NaOH);

– охлаждение, осушка и компримирование (сжижение) электролитического хлора;

– регенерация (концентрирование) отработанной серной кислоты;

– охлаждение и компримирование водорода с последующим направлением потребителю, в том числе на производство тепловой энергии (пара);

– очистка промышленных выбросов (абгазов) от хлора;

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового продукта.

В рамках настоящего справочника НДТ процесс добычи поваренной соли или сырого рассола (раствора хлорида натрия) подробно не рассматривается.

Общая принципиальная схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза представлена ниже на рисунке 2.3.

Представленную на рисунке 2.3 общую принципиальную схему технологического процесса производства не следует рассматривать в качестве единственной схемы.

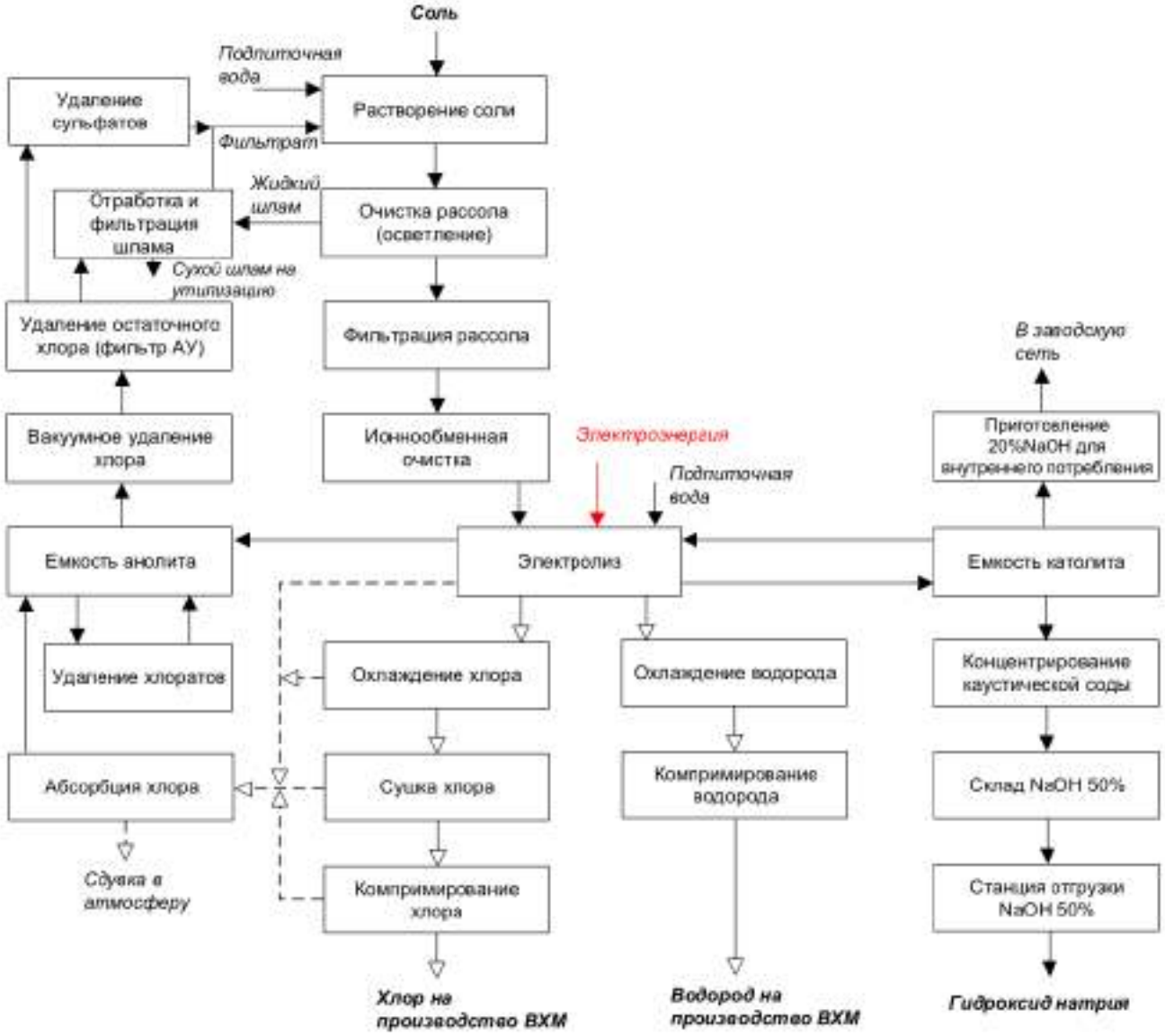

Рисунок 2.3 — Принципиальная схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом

Ниже в качестве типичного примера представлено наиболее общее описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза для варианта, в котором в качестве сырья используются твердая соль (галит). Данное описание процесса никоим образом не может рассматриваться как единственное и исчерпывающее описание.

2.2.2.3 Описание стадий мембранного метода электролиза

Стадия растворения, промывки соли, насыщения и обработки рассола

Сырая соль загружается с помощью погрузчика в бункер для соли. Из бункера сырая соль выгружается вибропитателем на ленточный конвейер и подается на решетку сортировочной машины для отделения крупных частиц. Просеянная соль конвейером

подается для измельчения на мельницу. Внутри мельницы кристаллы соли преимущественно разрушаются вдоль плоскостей, ослабленных присутствующими в кристалле примесями, что в ходе дальнейшей промывки рассолом облегчает удаление этих примесей. Конструкция мельницы позволяет контролировать степень измельчения с высоким выходом кристаллов соли желаемого размера. Из мельницы соль подается в моечную машину, где мелкие включения труднорастворимых примесей, таких как гипс, отделяются от соли с помощью подаваемого противотоком снизу вверх рассола. Подача рассола контролируется в соответствии с качеством сырой соли. Кристаллы соли опускаются вниз, омываясь рассолом, циркулирующим в моечной машине. При этом растворимые примеси с поверхности кристаллов соли переходят в рассол. Из первой моечной машины суспензия соли передается во вторую моечную машину, где примеси отделяются от соли с помощью декантации. Примеси, содержащиеся в суспензии соли, удаляются из нее противотоком чистого рассола. Очищенная соль концентрируется в верхней части моечной машины. Рассол с примесями осветляется в классификаторе, в который подается флокулянт — гидролизованный полиакриламид. Очищенная соль и рассол разделяются в центрифуге. Очищенная соль подается ленточным конвейером на склад промытой соли. Рассол при промывке соли циркулирует в противотоке с движением соли. Из приямка-отстойника осветленный рассол перекачивается в моечную машину, где он извлекает примеси из соли. Из моечной машины рассол поступает в классификатор суспензии соли, где он вымывает из соли мелкие частицы примесей. Шламовая суспензия от промывки соли как отход отгружается насосом в автоцистерны или контейнеры. Соль со склада промытой соли подается погрузчиком в приямок-сатуратор рассола, куда для растворения соли подается дехлорированный обедненный рассол (анолит) и вода. Насыщенный сырой рассол из приямка-сатуратора переливается в буферный приямок сырого рассола и затем в приемную емкость сырого рассола, откуда он подается насосом сырого рассола на следующую стадию.

Стадия содово-каустической очистки рассола и удаления сульфатов

Предварительно в периодическом режиме осуществляется приготовление растворов хлорида бария $BaCl_2$ и карбоната натрия Na_2CO_3 с использованием обессоленной воды. Вода и вещества $BaCl_2$ и Na_2CO_3 загружаются в емкость раствора хлорида бария и в емкость раствора карбоната натрия, оборудованные мешалками. Насыщенный рассол с содержанием NaCl 300–315 г/дм^3 поступает в реактор очистки рассола от сульфатов и ионов кальция, где рассол смешивается с растворами $BaCl_2$ и Na_2CO_3 для удаления соответственно сульфат-ионов и ионов кальция из рассола в виде нерастворимых солей $BaSO_4$ и $CaCO_3$, которые осаждаются из рассола.

Из реактора очистки рассола от сульфатов и ионов кальция рассол перетекает во второй реактор рассола, где к исходному рассолу добавляется раствор NaOH. При этом из рассола удаляются ионы магния, осаждающиеся в виде осадка гидроксида магния. Рассол, прошедший предварительную химическую обработку, поступает далее в осветлитель и/или отстойник Дорра.

Стадия осветления рассола, фильтрования сгущенного шлама и обработки шлама

Сырой рассол поступает из второго реактора рассола в осветлитель рассола. При этом в рассол добавляется флокулянт, подаваемый насосом из емкости растворения флокулянта. Приготовление раствора флокулянта ведется в периодическом режиме по-

переменно в одной из двух емкостей. Флокулянт обеспечивает укрупнение частиц и осаждение твердых веществ и гелей в осветлителе. Осветленный рассол поступает в резервуар для подачи рассола на фильтрацию и затем перекачаться в систему фильтрации. Шлам, осаждающийся на дно осветлителя, перекачивается диафрагменным насосом шлама в емкость шлама, в которой собирается также шлам из реакторов рассола. В емкости твердые вещества поддерживаются во взвешенном состоянии мешалкой. Затем шлам подается на фильтр-пресс питательным насосом шлама. Это насос диафрагменно-поршневого типа способный развивать давление 15 бар. Во время фильтрации регенерированный рассол собирается в емкость фильтрата и затем насосом фильтрата с регулируемой производительностью возвращается в реакторы рассола. Когда давление фильтрации достигает максимума, цикл фильтрации завершается и шлам (кек) с содержанием воды от 40% до 60% выгружается ленточным конвейером в контейнер (бункер) под фильтр-прессом.

На установке фильтрации также предусматривается система периодической кислотной мойки для промывки фильтровальной ткани во избежание ее забивки. Эта система включает емкость с соляной кислотой и систему дозирования с эжектором, в который подается деминерализованная вода.

Стадия фильтрации рассола от взвешенных частиц (примесей)

Осветленный рассол перекачивается насосом осветленного рассола в двухстадийную систему фильтрации. Первая стадия фильтрации осуществляется на двух или трех антрацитовых фильтрах, установленных параллельно. Каждый способен обрабатывать не менее 50% от необходимого производству полного потока рассола. Периодически один из фильтров исключается из работы и промывается фильтрованным рассолом, подаваемым насосом обратной промывки. Загрязненный рассол после промывки антрацитовых фильтров собирается в емкости обратного рассола, оборудованной мешалкой, из которой возвращается насосом на стадию предварительной очистки рассола. Вторая стадия фильтрации осуществляется на 2 фильтрах рассола патронного типа. Фильтры обычно работают параллельно. Оба фильтра рассчитаны на работу со 100% от необходимого производству полного потока рассола. Во время операции очистки одного фильтра весь рассол направляется в другой фильтр. Перед пуском в работу в фильтре рассола должен быть намыт слой фильтрующего материала. Суспензия для нанесения слоя фильтрующего материала приготавливается в емкости намывного материала, где фильтрующий материал тщательно диспергируется мешалкой в фильтрованном рассоле, после чего подается в фильтры насосом фильтрующего материала. К рассолу, поступающему в фильтры, добавляется вспомогательный фильтрующий материал в виде суспензии, подготовленной в емкости вспомогательного фильтрующего материала. В этой емкости вспомогательный фильтрующий материал тщательно диспергируется в обессоленной воде мешалкой. Затем он насосом дозирования вспомогательного фильтрующего материала направляется в фильтры. В качестве фильтрующего материала намывного слоя фильтрации и вспомогательного фильтрующего материала используется α-целлюлоза. Концентрации суспензий материала намывного слоя фильтрации и вспомогательного фильтрующего материала различны: 3–4% для намывного слоя и 1–2% для вспомогательного фильтрующего материала. Применение α-целлюлозы имеет двойной эффект: она отлично подходит в качестве фильтрующей среды, более эффективной, чем материал патронных фильтроэлементов. Кроме того, она делает корку шлама более рыхлой, что облегчает сброс отфильтрованного шлама и обеспечивает

проведение процесса фильтрации при более низком перепаде давления. Когда рабочее давление на фильтре достигает максимального значения, фильтр должен быть очищен. Очистка осуществляется в автоматическом режиме подачей сжатого воздуха из ресивера. После сброса шлама с фильтроэлементов он высушивается воздухом с достижением общего содержания сухих веществ 50–60%, и затем он выгружается из фильтра в качестве отхода в передвижной контейнер, установленный под фильтром.

Стадия очистки и подготовки рассола (вторичная очистка рассола)

Фильтрованный рассол из фильтров собирается в емкости фильтрованного рассола, затем он насосами подается на очистку в ионообменные колонны через подогреватель фильтрованного рассола, где подогревается до температуры около 60–65 °С. Чтобы гарантировать стабильную работу мембранных ячеек электролизеров и долгий срок службы мембран, в ячейки должен подаваться очень чистый рассол. Содержание ионов кальция и магния в рассоле не должно превышать определенный уровень, так как осаждение этих ионов на мембране влияет на ее работоспособность и ведет к увеличению энергопотребления. Две ионообменные колонны, использующиеся для вторичной очистки рассола, соединены последовательно друг за другом с расположением по принципу «ведущая/последующая». Каждая колонна рассчитана на очистку всего потока рассола. Вторая колонна фактически является резервной и работает на полную нагрузку, когда другая колонна регенерируется. После регенерации происходит переключение потока рассола, и регенерированная колонна становиться «ведущей» (первой по ходу потока рассола), а работавшая колонна становится «последующей» (второй по ходу потока рассола). Ионообменные колонны заполнены катионообменной смолой, имеющей функциональные группы, способные извлекать ионы металлов (Me^{2+}) с образованием гелевых комплексов и одновременным высвобождением ионов Na^{+}. Регенерация смолы выполняется через регулярные промежутки времени, автоматической системой, контролируемой РСУ производства.

Смола регенерируется разбавленной соляной кислотой (5–7% HCl), при этом происходит замещение ионов Me^{2+}на ионы H^{+}. После этого смола обрабатывается разбавленным раствором щелочи (5 % NaOH) для перевода смолы из водородной формы ($R \cdot \cdot \cdot \cdot H^{+}$) в натриевую ($R \cdot \cdot \cdot \cdot Na^{+}$). Используемые для регенерации исходная 35%-ная соляная кислота и исходный 32%-ный раствор NaOH предварительно разбавляются автоматически регулируемым потоком деминерализованной воды и проходят через смеситель кислоты и воды или смеситель щелочи и воды для обеспечения полного смешения жидкостей. Стоки от регенерации собираются в емкость стоков, откуда они насосом возвращаются в процесс в секцию насыщения рассола. Анализ содержания катионов Mg^{2+}/Ca^{2+} должен выполняться на регулярной основе, что позволяет обслуживающему персоналу своевременно выполнить необходимые действия по предотвращению повреждения мембран электролизера. Если концентрация Mg^{2+}/Ca^{2+}превышает определенную величину (20 ppb), то это указывает на то, что «ведущая» в данный момент ионообменная колонна должен быть подвергнута регенерации. После ионообменных колонн очищенный рассол поступает на электролиз. Очищенный рассол со стадии ионообменной (вторичной) очистки поступает в электролизер через теплообменник рассола. Теплообменник рассола обеспечивает необходимую для электролиза температуру рассола: это означает, что в нормальном режиме работы и при пуске электролизера он работает как подогреватель, а во время операций по отключению электролизера он работает как холодильник.

Стадия электролиза

Биполярный мембранный электролизер, как правило, состоит из 130–200 отдельных элементов — ячеек, последовательно соединенных электрически. В каждый элемент подается очищенный рассол и водный раствор едкого натра. Ячейка включает анодное и катодное пространства электродов, мембрану, фланцы и систему уплотнения. Анод, как правило, выполнен из титана, а катод — из никеля. Подача на электролизер электрического тока осуществляется через трансформатор и выпрямитель, которые обеспечивают преобразование переменного тока напряжением 35 кВ в постоянный ток напряжением (540–660) В. Для охлаждения трансформатора и выпрямителя используется оборотная вода, которая собирается в емкость оборотной воды, из которой вода возвращается насосом в систему оборотной воды. Очищенный рассол поступает в анодное пространство, где на аноде образуется хлор.

Основная электрохимическая реакция, происходящая на аноде:

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl\text{-}$$

$$2Cl^{-} - 2e\text{–} \rightarrow Cl_2\uparrow.$$

Также внутри анодного пространства имеет место ряд побочных реакций, по которым в небольших количествах образуются следующие побочные продукты:

$$4OH^{-} + 4\ e^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O \text{ (образование кислорода);}$$

$$3Cl_2 + 6OH^{-} \rightarrow 3H_2O + 5Cl^{-} + ClO_{3}\text{-} \text{ (образование хлората);}$$

$$Cl_2 + 4OH^{-} \rightarrow 2H_2O + 2ClO^{-} \text{ (образование гипохлорита).}$$

Рассол, выходящий из ячейки электролизера, — анолит содержит 160–220 г/дм^3 NaCl. В соответствии с конструкцией электролизера анодное и катодное пространства разделяются мембраной, которая позволяет диффундировать в катодное пространство только ионам Na^{+} и определенному количеству воды.

Двухфазная смесь хлора и анолита поступает через переливную трубу в коллектор анолита, где основная часть газообразного хлора отделяется от анолита. Анолит поступает в емкость анолита, а оттуда перекачивается на узел дехлорирования. Горячий, насыщенный водой газообразный хлор поступает на стадию обработки хлора. Водород и ионы OH^{-} образуются на катодах при разложении H_2O.

Основная электрохимическая реакция, происходящая на катоде:

$$2H_2O + 2\ e\text{−} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^{-}.$$

Едкий натр образуется в катодном пространстве в результате миграции ионов натрия через мембрану из анодного пространства в катодное:

$$Na^{+} + OH\text{-} \rightarrow NaOH.$$

Для этой электрохимической реакции и разбавления циркулирующего потока католита необходимо добавление воды в контур циркуляции католита. Вода в контур поступает частично за счет вышеупомянутого явления переноса H_2O через мембрану из анодного пространства, а также за счет подачи в контур циркуляции католита обессоленной воды. Двухфазная смесь раствора едкого натра (католита) и водорода поступает из катодного пространства через переливную трубу в коллектор католита, где водород отделяется от католита. Поддержание постоянного перепада давлений между катодным

и анодным пространством необходимо для правильного режима работы ячеек. Давление водорода всегда поддерживается приблизительно на 20 мбар выше, чем давление хлора. Этим обеспечивается то, что мембрана только соприкасается с анодом. При увеличении давления хлора в ячейках даже немного выше рабочего значения 200 мбар хлор начинает автоматически сбрасываться в систему газовых выбросов (секция аварийного поглощения хлора), в которой хлор абсорбируется разбавленным раствором едкого натра с образованием гипохлорита. При дальнейшем повышении давления процесс электролиза останавливается посредством автоматического отключения электрического тока. Хлор сбрасывается в систему аварийной абсорбции хлора.

Стадия выпаривания электрощелока (католита)

Полученный в электролизере 31–33%-ный раствор NaOH, так называемый католит, поступает в емкость католита, из которой часть потока католита возвращается на электролиз, а часть потока перекачивается дальше на стадию выпарки. Католит возвращается на электролиз через теплообменник католита. При нормальном режиме работы и при остановке электролизера этот теплообменник регулирует температуру католита, работая как холодильник. При работе электролизера в неустановившемся режиме при пуске теплообменник работает как подогреватель. Отводимый как продукт электролиза 31–33%-ный раствор NaOH подается насосом католита или в емкость хранения 32% NaOH, проходя через холодильник, или на установку концентрирования и чешуирования каустической соды. Раствор 31–33%-ного NaOH, хранящийся в емкостях, может перекачиваться в систему концентрирования (выпаривания) каустической соды, а также в секцию аварийного поглощения хлора, обеспечивая ее свежим каустиком для абсорбции хлора.

Система выпарки (концентрирования) электрощелока включает двух- или трехступенчатую выпарку с двумя или тремя концентраторами — выпарными аппаратами, обеспечивающую коцентрирование раствора щелочи с 32% до 50% NaOH, и заключительную ступень выпарки с одним концентратором, обеспечивающую получение расплава едкого натра из 50% раствора щелочи. Все концентраторы этой системы являются выпарными аппаратами с падающей пленкой жидкости, в верхней части которых установлены теплообменники (рибойлеры). Выпарной аппарат с падающей пленкой жидкости — аппарат, в котором щелочной раствор концентрируется в трубках рибойлера с высокой скоростью, гарантирующей турбулентный поток у поверхности теплообмена, чем достигается высокая интенсивность теплопередачи. Распределение щелочного раствора в трубках рибойлера имеет важное значение и обеспечивается установкой на входе в каждую трубку наконечников-распределителей, рассчитанных на компенсацию эффекта «волн» в жидкости и изменений расхода питающего потока. Выбор сочетания двухступечатой выпарки для получения 50%-ного раствора щелочи и заключительной одноступенчатой для получения расплава щелочи типичен, это наилучший компромисс между экономией пара, капиталовложениями и проблемами, возникающими из-за большого роста температуры кипения концентрированного каустика.

Для извлечения тепла от конденсата и концентрированного раствора каустика и охлаждения продукта до безопасной температуры предусмотрены подогреватели питающего раствора. Питающий установку концентрирования раствор щелочи может поступать как католит из электролизера или как каустик из емкостей хранения. Для снижения температуры кипения раствора щелочи процесс концентрирования проводится под ва-

куумом, создаваемым вакуум-насосом, входящим в состав оборудования установки концентрирования. Технологический конденсат установки концентрирования (вода, выпариваемая при концентрировании раствора щелочи) утилизируется внутри производства. Этот конденсат собирается и перекачивается в секцию обработки рассола, где используется для получения насыщенного рассола.

Контур щелочного раствора

Католит с регулируемым расходом подается непосредственно в верхнюю трубную решетку рибойлера концентратора второй ступени. Испарение воды происходит за счет тепла пара, поступающего с верха концентратора первой ступени и заключительного концетратора. В верхней части концентратора второй ступени пары отделяются от раствора щелочи; раствор при этом концентрируется. Щелочной раствор откачивается из концентратора насосом и подается в подогреватель для рекуперации тепла концентрированного щелочного раствора, после чего поступает в верхнюю трубную решетку ребойлера концентратора первой ступени выпарки. Испарение избыточной воды происходит под воздействием теплоты пара и раствор щелочи достигает требуемой концентрации 50% мас. Горячий щелочной раствор перекачивается насосами через подогреватель, где теплота передается потоку питающего низко концентрированного раствора.

Получаемый на установке концентрирования 50%-ный раствор каустика поступает в емкости хранения 50%-ного NaOH через конечный холодильник, чтобы получить требуемую температуру 45–50 °С. Часть 50%-ного раствора NaOH посылается насосом непосредственно из концентратора первой ступени на стадию заключительной концентрации. Раствор 50%-ного NaOH, получаемый на установке концентрации каустической соды и хранящийся в емкостях хранения 50%-ного NaOH, затем перекачивается насосом на узел налива щелочи в ж/д-цистерны и танк-контейнеры.

Стадия получения твердого едкого натра (при производстве твердого чешуированного или гранулированного едкого натра)

На стадии получения твердого едкого натра исходный 50%-ный щелочной раствор поступает в рибойлер заключительного концентратора, где он нагревается расплавленным солевым теплоносителем, поступающим из подогревателя теплоносителя. В концентраторе перегретый концентрированный щелочной мгновенно вскипает, выделяя избыточный пар, после чего полученный расплав каустика самотеком поступает на узел получения твердого чешуированного каустика. Пары, выходящие из заключительного концентратора, посылаются в рибойлер концентратора второй ступени. Для улучшения качества чешуированного каустика в 50%-ный раствор каустика, поступающий на стадию заключительного концентрирования, насосом подается небольшое количество раствора сахара.

Узел чешуирования каустика

При получении чешуированного твердого каустика расплав каустика поступает в агрегат чешуирования на внешнюю поверхность вращающегося барабана, охлаждаемого изнутри водой, и стекает в поддон, расположенный под барабаном. Избыток расплава стекает по переливу в дренажную емкость, где разбавляется водой и насосом возвращается на концентрирование. Поверхность барабана агрегата чешуирования имеет спиральные желоба с шагом 20 мм, обеспечивающие фрагментацию застывающего на ней расплава каустика. Барабан вращается с регулируемой скоростью, при этом рас-

плав, захватываемый барабаном из поддона, застывает и снимается с барабана скребками, установленными на раме устройства, в виде чешуек, которые сбрасываются в бункер под агрегатом.

Узел расфасовки чешуированнного каустика

Из бункера чешуированный твердый каустик ковейером подается на узел упаковки, где он автоматически расфасовывается в полиэтиленовые мешки весом 25 кг. Мешки формируются непосредственно при расфасовке из рулонированной полиэтиленовой пленки. Затем мешки с чешуированным каустиком подаются роликовым конвейером на узел ручного пакетирования для формирования транспортных пакетов.

Контур пара и чистого конденсата

Для получения 50%-ного раствора каустика на установке концентрирования используется пар среднего давления, поступающий из паровых сетей предприятия. Пар подается в межтрубное пространство рибойлера концентратора первой, где он конденсируется с отдачей теплоты щелочному раствору, текущему в трубах. Конденсат этого пара проходит подогреватель и возвращается с установки в конденсатные сети предприятия для последующей утилизации.

Контур технологического пара и технологического конденсата

Пары, образующиеся в заключительном концентраторе, охлаждаются технологическим конденсатом и поступают в межтрубное пространство рибойлера концентратора второй ступени. Пары, образующиеся в концентраторе первой ступени, охлаждаются технологическим конденсатом и поступают в межтрубное пространство рибойлера концентратора второй ступени. Там они конденсируются, и конденсат поступает в конденсатор. Пары поступают в поверхностный конденсатор, где вода в виде конденсата отделяется от неконденсирующихся газов (воздух из раствора, воздух, подсасываемый вакуумом, и т. д.) Конденсат собирается и затем перекачивается насосом на стадию насыщения рассола.

Вакуумная система

Концентратор второй ступени выпарки работает под вакуумом для уменьшения температуры кипения раствора каустика. Неконденсирующиеся газы (воздух) отделяются от водяного пара в конденсаторе. Эти газы отсасываются из конденсатора жидкостно-кольцевым вакуум-насосом и выбрасываются в атмосферу.

Узел солевого теплоносителя

Для получения расплава едкого натра на установке концентрирования используется расплав солевого высокотемпературного теплоносителя (нитрит-нитратная смесь), поступающий из узла солевого теплоносителя, входящего в состав оборудования установки концентрирования. Оборудование узла солевого теплоносителя включает в себя емкость солевого расплава, насос циркуляции солевого высокотемпературного теплоносителя и подогреватель циркулирующего солевого теплоносителя. Емкость солевого расплава и трубопроводы расплава оборудованы системой обогрева для плавления солевого теплоносителя при пуске оборудования в работу и предотвращения его застывания. Подогреватель солевого теплоносителя состоит из трех секций. Горелка установлена в верхней части радиантной секции, из которой топочные газы поступают в конвекционную секцию и далее в следующую секцию, где они подогревают воздух, подаваемый в горелку. Мазут, используемый в подогревателе солевого теплоносителя в качества топлива, поступает в производство в ж/д-цистернах, выгружается в предусматриваемые емкости хранения топлива, откуда насосом подается в горелку подогревателя солевого

теплоносителя. Подача и сжигание топлива контролируются с местного щита подогревателя солевого теплоносителя.

Установка кристаллизации едкого натра

Расплав NaOH самотеком подается в установку кристаллизации, где продукт затвердевает на наружной поверхности барабана, который внутри охлаждается водой. Это оборудование состоит из каркаса из углеродистой стали и вращающегося никелевого барабана, который закрыт в верхней секции крышкой с смотровым окном. Барабан установки — никелевый цилиндр с винтовой канавкой с шагом 20 мм. Винтовая канавка осуществляет разделение пленки. Охлаждающая вода через трубу с распылителями орошает внутреннюю поверхность барабана на протяжении всей его длины. Барабан, расположенный на двух опорах, приводится во вращательное движение зубчатой передачей от электродвигателя с регулятором скорости, расположенного с краю установки выделения. Передаточное число регулятора скорости может регулироваться соответствующим маховиком. Поддон, содержащий жидкий продукт поле выделения, располагается в нижней части под барабаном. Поддон оснащен переливом избытка NaOH в приямок с разбавлением водой. Разбавленный NaOH возвращается в систему подачи. При вращении барабана жидкость собирается в поддон, а продукт при охлаждении принимает форму чешек. Чешуйки счищаются с барабана скребками, закрепленными на каркасе. Система регулирует зазор между барабаном и скребками. Скребки распределены по всей длине барабана. Под скребками находится бункер из нержавеющей стали, оттуда продукт транспортируется конвейером на упаковочную установку.

Упаковочная установка

Продукт взвешивается автоматически и отправляется на установку фасовки в мешки. Мешки формируются автоматически из полиэтиленового рулона, расположенного сзади упаковочной машины, наполняются автоматически и выгружаются на машину спайки швов и затем доставляются роликовым конвейером в отделение ручной палетизации.

Нагреватель расплавленной соли.

Установка состоит из следующих элементов:

1. Резервуар расплавленной нитрит-нитратной смеси, который необходим для сбора нитрит-нитратной смеси. Расплавленная нитрит-нитратная смесь циркулирует через радиационную зону подогревателя, поглощая тепло, которое будет передаваться на секцию концентрирования. Расплавленная смесь затем возвращается в резервуар хранения, чтобы потом повторно идти на нагреватель. В случае отключения нагревателя или производства все расплавленная смесь автоматически спускается в резервуар хранения через байпасный клапан. При запуске система трубопроводов расплава смеси и резервуар хранения будут подогреваться системой нагревания, чтобы обеспечить расплавление смеси перед циркуляцией и избежать затвердевания.

2. Нагреватель расплавленной нитрит-нитратной смеси. Нагреватель — компактная система из жаропрочных и тугоплавких металлов. Установка состоит из трех основных секций. Горелка подсоединена к верху радиационной зоны, и предварительно подогретый воздух для горения подается тангенциально к ней. В радиационной зоне трубы расплавленных солей не соприкасаются непосредственно пламенем, но они нагреваются радиационной теплоотдачей. Горячие дымовые газы затем вводят в следующую секцию, где конвективной теплопередачей они отдают большую часть своего тепла рас-

плавленным солям. В следующей секции дымовые газы направляются противотоком поступающему воздуху для горения, который подогревается до подачи на горелку. Как следствие, температура дымовых газов, выпускаемых в атмосферу, довольно низкая, что говорит об очень высоком КПД установки.

Дехлорирование обратного рассола (анолита) и разложение хлората

Анолит (обедненный рассол), поступающий из ячеек электролизера в емкость анолита, содержит растворенный хлор. Этот остаточный хлор, растворенный в анолите, удаляют, как правило, на установке (стадии) дехлорирования. Дехлорирование анолита осуществляют в две технологических стадии. Первая стадия — десорбция хлора под вакуумом. На второй стадии оставшийся в анолите хлор связывают химически. Перед поступлением в емкость анолита анолит подкисляют в емкости смешения рассола, смешивая с подкисленным рассолом из реактора хлората. Из емкости анолита анолит подают насосом в колонну дехлорирования рассола, где основное количество хлора десорбируется под вакуумом, создаваемым вакуумной установкой. Воду из десорбированного хлора удаляют в холодильнике влажного хлора. Перед последующим химическим дехлорированием рассол (анолит) подщелачивают.

Химизм реакции дехлорирования анолита описывается следующей реакцией:

$$Na_2SO_3 + H_2O + Cl_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Раствор сульфита натрия, приготавливаемый в емкости сульфита натрия, подают насосом сульфита натрия во всасывающую линию насоса дехлориванного рассола. В результате побочных электрохимических реакций в ячейках электролизера образуются хлораты. В связи с этим для предотвращения накопления $NaClO_3$ в циркулирующем рассоле необходим узел разложения хлоратов. Разложение хлоратов осуществляется с помощью соляной кислоты с образованием свободного хлора.

Химизм реакции разложения хлоратов описывается следующей реакцией:

$$NaClO_3 + 6HCl \rightarrow 3Cl_2 + NaCl + 3H_2O.$$

Для разложения хлоратов анолит подается в реактор смешения анолита и соляной кислоты. Из этого реактора (емкости) анолит перетекает в реактор разложения хлоратов. Хлорат разлагают соляной кислотой при повышенной температуре, обеспечиваемой подачей в реактор пара. Кислый обедненный рассол после разложения хлоратов используют для подкисления анолита. Дехлорированный обедненный рассол (анолит) подается в секцию насыщения рассола, а выделившийся хлор поступает в коллектор хлора.

Охлаждение и осушка электролитического хлора

Горячий, влажный электролитический хлор, выходящий из ячеек электролизера с температурой 86–88 °С, предварительно охлаждают и фильтруют. Хлор охлаждают в первом холодильнике хлора оборотной водой до 40 °С и затем во втором холодильнике хлора захоложенной водой до 12–15 °С. Конденсат, образующийся в теплообменниках, направляется в систему анолита. Давление хлора в ячейках электролизера контролируется автоматически. Если давление в ячейках чрезмерно возрастает, хлор сбрасывается на установку дехлорирования газовых выбросов (аварийного поглощения хлора). Затем охлажденный хлор проходит через фильтр влажного хлора, отделяющий водяные капли и аэрозоль NaCl. После фильтра влажный хлор поступает в колонну осушки хлора, в

которой при помощи концентрированной серной кислоты хлор сушат до остаточного содержания влаги в несколько десятков ppm. Колонна осушки обычно состоит из насадочной секции, туннельных тарелок и каплеотбойника в верхней части колонны. Кислота циркулирует через насадочную секцию с помощью насоса циркуляции разбавленной H_2SO_4. Выделяющуюся в процессе сушки теплоту разбавления отводят в холодильнике разбавленной H_2SO_4, поддерживающем температуру около 15 °С. Избыток кислоты, образующийся за счет абсорбции воды и добавления свежей кислоты, переливается из нижней части колонны осушки в емкость разбавленной H_2SO_4. Разбавленная кислота затем подается в колонну дехлоривания H_2SO_4, где растворенный хлор отдувается воздухом. Воздух, содержащий хлор, поступает в систему очистки газовых выбросов. Дехлорированная разбавленная кислота периодически откачивается в складскую емкость разбавленной H_2SO_4, откуда она дозировочным насосом подается на установку концентрирования (регенерации) H_2SO_4. Серная кислота после установки концентрирования (регенерации), содержащая 95–98% мас. H_2SO_4, возвращается в емкость хранения концентрированной H_2SO_4, а затем подается в компрессор хлора и насосом подачи свежей серной кислоты подается в холодильник концентрированной серной кислоты. Предусматривается возможность подачи отработанной серной кислоты на заполнение в ж/д-цистерны с помощью устройства налива серной кислоты для отгрузки потребителю или в контейнеры и автоцистерны для направления на обезвреживание или размещение.

Компримирование хлора

Сухой хлор поступает на всас жидкостно-кольцевого компрессора, в котором в качестве рабочей жидкости используется серная кислота. Сжатый хлор фильтруется в каплеуловителе для отделения аэрозоля серной кислоты. Кислота — рабочая жидкость кольца компрессора циркулирует по замкнутому контуру: она проходит через компрессор и выходит оттуда вместе со сжатым газом, после чего отделяется от газа в сепараторе. Затем она поступает в холодильник, где охлаждается до требуемой температуры и возвращается в компрессор. Время от времени, когда концентрация серной кислоты, циркулирующей в контуре компрессоре хлора, становится слишком низкой или когда уровень кислоты в каплеуловителе слишком высокий, кислота сливается в секцию осушки хлора. Хотя содержание водорода в хлоре, выходящем из электролизера очень низкое, предусматривается постоянный контроль и регистрация содержания водорода в хлоре с помощью газоанализатора, установленного на магистральном трубопроводе хлора после компрессора. Сжатый хлор подается на сжижение и установку получения соляной кислоты.

Сжижение хлора

После компримирования осушенный газообразный хлор поступает на установку сжижения хлора. Компримированный газообразный хлор поступает в трубное пространство конденсатора хлора, где охлаждается и ожижается за счет испарения хладагента — фреона в межтрубном пространстве конденсатора либо за счет контакта в теплообменнике с холодом с температурой (минус 29 ± 2) ºС. Хладагент поступает в конденсатор хлора из холодильного агрегата, входящего в состав оборудования установки сжижения хлора. Установка сжижения хлора состоит из:

– одного фреонового компрессора;

– одного конденсатора фреона: кожухотрубчатого теплообменника с циркулирующей в трубах охлаждающей водой; конденсатор оборудован ресивером фреона;

– одного фреонового экономайзера — кожухотрубчатого теплообменника;

– одного ожижителя (конденсатора) хлора — горизонтального кожухотрубчатого теплообменника, в котором хлор конденсируется за счет испарения фреона.

Принцип действия холодильного компрессора состоит в сжатии всасываемого пара хладагента, соответственно, с увеличением давления пара хладагента повышается температура его конденсации — до температуры выше температуры окружающей среды. Это позволяет конденсировать пары хладагента в конденсаторе с помощью охлаждающей оборотной водой. Жидкий хладагент поступает в испаритель, где хладагент испаряется при пониженном давлении, отводя тепло от конденсирующегося (сжижающегося) хлора. Компрессор поддерживает низкое давление в испарителе хладагента, отсасывая пары хладагента, образующиеся в испарителе. Пары фреона перед компрессором подогреваются в экономайзере фреона, охлаждая жидкий фреон перед конденсатором хлора. Конденсатор фреона — кожухотрубчатый теплообменник, в межтрубном пространстве которого сжижается сжатый газообразный фреон с помощью охлаждающей воды, подаваемой в трубное пространство. Сконденсированный фреон постоянно стекает в ресивер жидкого фреона, откуда он поступает в конденсатор хлора. Из конденсатора хлора жидкий хлор с давлением примерно 3,2 бар и температурой -10 °С поступает в резервуары (танки) жидкого хлора.

Абгазы конденсации хлора, включающие несконденсировавшуюся часть хлора и неконденсирующиеся газы — преимущественно кислород, водород и CO_2, после конденсатора хлора направляются в систему абсорбции хлора или на установку синтеза соляной кислоты. Низкое содержание водорода в хлоре, получаемом в мембранном электролизере, и предусматриваемые характеристики и режим работы установки сжижения хлора обеспечивают содержание водорода в абгазах сжижения хлора на уровне существенно ниже, чем НКПВ водорода в смеси с хлором (4% (об.)).

Охлаждение, осушка и компримирование водорода

Электролитический водород, выходящий из ячеек электролизера, последовательно охлаждается оборотной охлаждающей водой в холодильнике водорода и далее захоложенной водой в холодильнике водорода. Затем водород поступает в фильтр — влагоуловитель влажного водорода для отделения тумана и аэрозоля щелочи, после чего водород направляется на производство синтетической соляной кислоты, на производство пара (в парогенератор) или на производство винилхлорида-мономера. В случае отсутствия потребления водорода избыток водорода автоматически сбрасывается в атмосферу через свечу водорода, снабженную огнепреградителем. В случае повышения давления в электролизере водород также сбрасывается через свечу водорода.

Система получения деминерализованной воды и очистки воды

Сырую воду, которую фильтруют для удаления взвешенных частиц, подают в катионитные и анионитные колонны, затем вода проходит доочистку в ионообменных колоннах со смешанным слоем. Эта установка работает автоматически под управлением программируемого логического контроллера. Катионитные колонны регенерируются разбавленной соляной кислотой, анионитные колонны регенерируются разбавленным раствором NaOH. Получаемую на установке деминерализованную воду собирают в емкости хранения деминерализованной воды и затем подают с помощью насоса деминерализованной воды в распределительное кольцо, где давление поддерживается постоянным при различном потреблении воды, необходимом производству в различное время. Стоки от регенерации ионообменных смол установки собираются в емкости сто-

ков промывки и возвращаются в систему рассола с помощью насоса подачи стоков промывки. Стоки от регенерации ионообменных смол и концентрирования раствора едкого натра утилизируются внутри производства — подаются в рассольный цикл для получения насыщенного рассола. Все прочие стоки производства, преимущественно из системы оборотной воды (продувка системы), собираются в приямок сточной воды предусматриваемой системы очистки сточных вод производства. В приямке сточную воду нейтрализуют едким натром и соляной кислотой, а добавление сульфита натрия обеспечивает минимальное содержание в стоках свободного хлора. Очищенная вода переливается в приямок очищенной воды, откуда ее перекачивают с помощью насоса очищенной воды в существующую систему канализации предприятия.

Ниже в таблице 2.9 приведено описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза с указанием видов эмиссий на каждом этапе (подпроцессе) и каждой стадии технологического процесса.

Представленное в таблице 2.9 описание типичного технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза не следует рассматривать в качестве единственного описания процесса.

Таблица 2.9 — Описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

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
1. Соль каменная 2. Вода деминерализованная 3. Электроэнергия	Растворение соли и приготовление сырого рассола	Сырой рассол (раствор хлорида натрия)	Шлам растворения соли (отход)	Сатураторы (солерастворители); реакторы смешения; реакторы выдержки	
1. Обедненный (обратный) рассол с концентрацией NaCl 200 г/дм^3 2. Электроэнергия	Подземное растворение соли, перекачивание рассола в отделение очистки рассола	Сырой рассол с концентрацией NaCl 300 г/дм^3		Насосы высокого давления Приемные емкости сырого рассола	
1. Сырой рассол NaCl 2. Карбонат натрия или CO_2 3. Едкий натр 4. Полиакриламид 5. Обратный рассол	Содово-каустическая очистка рассола от кальция, магния и железа, осветление раствора хлорида натрия (рассола)	1. Подогретый осветленный рассол с концентрацией 290 г/дм^3 2. Шламовая суспензия содово-каустической очистки рассола	Шламовая суспензия (шлам) содово-каустической очистки рассола на размещение (захоронение)	Сборники (емкости) приема и хранения раствора NaCl. Отстойники Дорра. Осветлители кипящего слоя. Декантаторы	
1. Шламовая суспензия содово-каустической очистки рассола 2. Электроэнергия	Фильтрация шламовой суспензии содово-каустической очистки	1. Очищенный отфильтрованный рассол 2. Кек шлама содово-каустической очистки	Кек шлама содово-каустической очистки рассола на размещение (захоронение)	Фильтр-пресс	

Продолжение таблицы 2.9

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
Осветленный рассол	Фильтрация рассола на фильтрах с намывным слоем	Осветленный рассол, отфильтрованный от взвешенных частиц	Отработанный, загрязненный намывной слой фильтра (отход)	Фильтры с намывным слоем из α-целлюлозы	
1. Осветленный рассол 2. Электроэнергия	Фильтрация рассола на песчаных и/или антрацитовых фильтрах	Осветленный рассол, отфильтрованный от взвешенных частиц	Отработанный, загрязненный песок; отработанный антрацит	Песчаные фильтры Антрацитовые фильтры	
Обратный рассол (анолит)	Удаление сульфатов из обратного рассола	Рассол, очищенный от сульфатов	—	Установка удаления сульфатов	
1. Рассол с активным хлором (анолит) 2. Соляная кислота	Удаление хлоратов из обратного рассола (анолита)	Рассол (анолит), очищенный от хлоратов	Незначительные выбросы хлорида водорода	Установка удаления хлоратов; реактор подкисления анолита	
Обратный рассол (анолит), содержащий хлор	Удаление остаточного хлора из обратного рассола (анолита)	Обедненный рассол (анолит) обесхлорен-ный	Незначительные выбросы хлора	1. Колонна вакуумного дехлорирования 2. Вакуумные насосы	
Обедненный рассол (анолит), содержащий хлор	Удаление остаточного хлора из обратного рассола (анолита)	Рассол (анолит) обесхлоренный	Отработанный угольный фильтр с активированным углем	1. Фильтр с активированным углем 2. Сборник рассола	
1. Осветленный, отфильтрованный рассол 2. Ионообменная смола	Заключительная очистка рассола от примесей кальция и магния на установке ионообменной очистки	Отфильтрованный очищенный рассол для электролиза	Отработанная ионообменная смола	1. Ионообменные колонны (установки очистки) 2. Сборники (емкости) приема и хранения рассола для электролиза	

Продолжение таблицы 2.9

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Очищенный рассол для электролиза 2. Анолит 3. Деминерализованная вода 4. Соляная кислота 5. Электроэнергия 6. Энергия (пар)	Электролиз в биполярных мембранных электролизерах	1. Электролитический хлор влажный 2. Электролитический водород влажный 3. Католит — электро-щелока 31–33% NaOH 4. Анолит (с содержанием активного хлора)	Электромагнитное воздействие (загрязнение).	1. Напорный бак рассола 2. Биполярные электролизеры с мембраной 3. Электролизеры	
1. Электролитический водород влажный 2. Электроэнергия 3. Вода оборотная	Охлаждение и компримирование водорода	1. Электролитический водород сухой охлажденный 2. Водный конденсат	Водный конденсат в общезаводскую систему оборотного водоснабжения	1. Теплообменники кожу-хотрубные дляводорода ($F = 754$ м^2; $F = 249$ м^2) 2. Компрессоры 3. Промывочная башня 4. Установка комприми-рования водорода	

Продолжение таблицы 2.9

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Электролитический хлор влажный 2. Концентрированная серная кислота (92–98 %) или олеум 24 % 3. Электроэнергия 4. Вода на абсорбцию или раствор гидроксида натрия (щелочи) 5. Оборотная вода 6. Захоложенная вода	Охлаждение и осушка хлора	1. Электролитический хлор сухой 2. Отработанная серная кислота 3. Хлорная вода или гипохлорит натрия	1. Отработанная серная кислота на продажу, на регенерацию или на обезвреживание, или на захоронение. 2. Хлорная вода (вода с растворенным хлором) на дехлориро-вание или раствор гипохлорита натрия на утилизацию в контуре рассола 3. Отработанные фильтры сухого хлора	1. Теплообменники к/т 2. Фильтр влажного хлора 3. Башни (колонны) осушки хлора с насадкой из колец Рашига 4. Башни (колонны) сушки хлора с регулярной насадкой 5. Башня отбойная с насадкой из колец Рашига 6. Фильтр сухого хлора 7. Турбокомпрессор	
1. Католит — электро-щелока (31–33%) 2. Выпаренная вода (конденсат) или обессоленная вода 3. Тепловая энергия (4,2 кВт·ч/т 50%-ного едкого натра в пересчете на 100% NaOH) 4. Электроэнергия	Выпаривание католита (электрощелоков) — концентрирование раствора едкого натра с получением товарного продукта по ГОСТ Р 55064	1. Концентрированный раствор едкого натра технического 2. Конденсат от греющего пара 3. Выпаренная вода		1. Выпарные аппараты I, II и III корпусов на трех выпарных системах или двухкорпусная выпарная установка; испарители с падающей пленкой 2. Градирня с принудительной тягой 3. Бак-отстойник или емкости хранения каустика 4. Теплообменники 5. Вакуумный конденсатор	

Окончание таблицы 2.9

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Едкий натр технический (жидкий) 2. Электроэнергия	Хранение и отгрузка раствора натра едкого технического	Каустическая сода жидкая (раствор натра едкого технического)	Незначительные выбросы аэрозоля NaOHв атмосферу	1. Станция отгрузки каустической соды 50% 2. Емкости хранения щелочи 3. Насосы для щелочи	
1. Электролитический хлор сухой 2. Электроэнергия 3. Холод -20 °С	Компримирование и сжижение хлора	1. Жидкий хлор 2. Абгазы сжижения 3. Абгазы вакуумирования 4. Хлорная вода или гипохлорит натрия	Выбросы хлора в атмосферу	1. Установка компримирования хлора 2. Турбокомпрессор	
1. Хлорная вода 2. Соляная кислота 3. Пар 4. Электроэнергия	Дехлорирование хлорной воды	Обесхлоренная вода	Обесхлоренная вода (хлор растворенный, хлорид-анион) в канализацию или на БОС	1. Дехлоратор I ступени 2. Дехлоратор II ступени 3. Смеситель	

Основное технологическое оборудование, используемое в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза, приведено в таблице 2.10.

Таблица 2.10 — Основное технологическое оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Сатураторы (солерастворители)	Растворение соли	—
Емкости хранения рассола	Хранение рассола	—
Реакторы смешения	Очистка рассола содово-каустическим методом	—
Реакторы выдержки	Очистка рассола (протекание реакции)	—
Осветлители, декантаторы	Осветление рассола (отделение примесей)	Осветлители кипящего слоя
Отстойники Дорра с мешалкой	Очистка рассола методом разделения фаз (осаждения) в радиальных отстойниках	Аппарат цилиндрический вертикальный с коническим днищем; D = 15 000 мм; вместимость 1200 м^3
Теплообменники рассола	Подогрев осветленного рассола	Площадь теплопередачи 120 м^2
Фильтры механические	Для фильтрации осветленного рассола	Аппарат цилиндрический вертикальный со сферическим днищем и крышкой, заполнен мраморной крошкой; поверхность фильтрации 7,1 м^2; D = 3000 мм; H = 3667 мм
Фильтры механические	Для фильтрации осветленного рассола	Аппарат цилиндрический вертикальный с эллиптической крышкой и коническим днищем, с установленными фильтрующими элементами; поверхность фильтрации 9 м^2; D = 2400 мм; H = 3740 мм
Фильтр-пресс	Фильтрация шламовой суспензии из отстойников Дорра, осветлителей	Площадь поверхности фильтрации 7,1 м^2 или 40 м^2.
Фильтры с намывным слоем	Фильтрация рассола от примесей	Фильтры с намывным слоем из α-целлюлозы
Песчаные фильтры	Фильтрация рассола	—
Антрацитовые фильтры	Фильтрация рассола	—
Ионообменные колонны	Очистка рассола от примесей кальция и магния методом ионного обмена	Аппарат цилиндрический (колонна) заполнен слоем ионообменной смолы
Ионообменные фильтры	Очистка рассола методом ионного обмена и фильтрации	Аппарат цилиндрический с эллиптической крышкой и днищем, заполнен слоем ионообменной смолы; V = 7,06 м^3; D = 2500 мм; H = 3500 мм
Установка (реактор) удаления хлоратов	Удаление хлоратов из рассола (анолита)	Реактор подкисления анолита соляной кислотой
Установка удаления сульфатов	Удаление сульфатов из рассола (анолита)	—

Продолжение таблицы 2.10

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Колонна (башня) вакуумного дехлорирования анолита	Удаление хлора из рассола (анолита) — обесхлоривание анолита	Вертикальный цилиндрический аппарат с плоскими крышкой и днищем, со слоем насадки. D = 2200 мм; H = 6400 мм
Конденсатор парогазовой смеси	Для охлаждения парогазовой смеси при обесхлоривании анолита	Теплообменник пластинчатый; площадь теплообмена 62,9 м^2
Водокольцевые вакуумные насосы	Для создания разряжения в башне дехлорирования	Производительность 110 нм^3/ч
Фильтр с активированным углем	Удаление хлора из рассола (анолита)	—
Реакторы растворения и осаждения шлама	Преобразование и осаждение шлама	—
Емкость католита	Сбор католита	—
Емкость анолита	Сбор анолита	—
Емкость приготовления 20%-ного каустика	Приготовление 20%-ного раствора каустика	—
Емкости каустика Бак приема и хранения натра едкого	Для приема и хранения натра едкого технического	Цилиндрический бак сварной, с конической крышкой и плоским днищем; D = 12 500 мм; V = 3500 м^3
Электролизеры биполярные	Электролиз раствора хлорида натрия с получением водорода, хлора и едкого натра технического	1. Электролизеры; напряжение на электролизере 600–700 В; напряжение на единичной ячейке 3–3,5 В; количество ячеек — 198 (200). 2. Электролизеры, мембранный биполярный с двумя прижимными прессами; количество ячеек — 130–140. Площадь мембраны 2,7 м^2. Плотность тока макс. 6 кА. 3. Электролизеры. Напряжение на единичной ячейке до 3,6 В; количество ячеек — 150. Расчетный ток 16,2 кА; максимальное напряжение на электролизере 540 В
Установка концентрирования (выпаривания) католита	Концентрирование каустической соды с 31–33% до массовой доли гидроксида натрия 46–50%	1. Двухкорпусная выпарная установка (две стадии) 2. Трехступенчатая выпарная установка в противотоке, включая три испарителя с падающей пленкой и теплообменники
Выпарной аппарат	Выпаривание раствора гидроксида натрия	Площадь теплообмена — 250 м^2; D = 2200 мм; H = 14695 мм
Вакуумные конденсаторы	Конденсация сокового пара и создание вакуума в системе выпарки щелочи	Вместимость трубного пространства — 2,2 м^3; межтрубного — 3 м^3
Градирня с принудительной тягой	Оборотное водоснабжение отделения выпарки	Вентиляторная градирня
Газопромывочная башня 1	Для охлаждения электролитического хлора (хлоргаза)	Аппарат вертикальный с плоским днищем и сферической крышкой со слоем насадки из поливинилхлорида (ПВХ) и с каплеотбойником; D = 2200 мм; H = 13800 мм
Теплообменники (холодильники) хлора	Охлаждение электролитического хлора	Теплообменник кожухотрубный; площадь теплопередачи 120 м^2

Окончание таблицы 2.10

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Фильтр влажного хлора	Фильтрация влажного хлора от влаги	Фильтр влажного хлора
Колонны или башня осушки хлора	Осушка электролитического хлора	Аппарат вертикальный с плоским днищем и сферической крышкой с насадкой из колец Рашига
Газопромывочная башня 2 или башня осушки хлора	Осушка электролитического хлора	Аппарат вертикальный с плоским днищем и сферической крышкой со слоем насыпной насадки из ПВХ и с каплеотбойником; D = 1800 мм; H = 17600 мм
Установка комприми-рования хлора. Турбокомпрессоры	Компримирование осушенного хлора	Центробежный компрессор шестеренчатого типа; производительность 2100 нм^3/ч
Емкости раствора каустика и гипохлорита	Сбор раствора каустика и гипохлорита натрия	—
Промышленный охладитель воды	Для охлаждения хлорной воды в системе циркуляции первой газопромывочной башни	Чиллеры-охладители; производительность 42000 ккал/ч каждый
Промывочная башня для водорода	Для охлаждения электролитического водорода	Вертикальный аппарат с эллиптическим днищем и крышкой с двумя слоями насадки и каплеотбойником; D = 2000 мм; H = 13900 мм
Теплообменник (холодильник) водорода	Охлаждение водорода	Темплообменник с оборотной водой с насадкой и каплеотбойником
Установка комприми-рования водорода	Компримирование водорода	—
Водокольцевой компрессор	Компримирование водорода	Компрессор; P = 0,175 МПа, Q = 1980 м^3/ч
Центробежные насосы	Для залива натра едкого технического в ж/д- и автомобильные цистерны	Насосы, объемная подача насоса 90 м^3/ч; давление, развиваемое насосом, — 0,36 МПа

В таблице 2.11 представлено в качестве примера природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза от загрязняющих веществ. Представленный в таблице 2.11 перечень природоохранного оборудования не может рассматриваться как исчерпывающий, поскольку возможно применение иного природоохранного оборудования, позволяющего достичь установленных технологических показателей НДТ (см. приложение А).

Таблица 2.11 — Природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Санитарная колонна (колонна абсорбции хлора)	Очистка выбросов (газовоздушной смеси — ГВС) от хлора	Вертикальный аппарат с крышкой; разрежение от минус 0,6 до минус 1,2 кПа, вместимость 82 м^3; расход ГВС — 0,0199 м^3/с; температура ГВС 30 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы — 22 м
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов на участке склада и станции испарения жидкого хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат; расход ГВС — 0,074 м^3/с; температура ГВС 22,0 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы — 17 м
Установка регенерации (концентрирования) серной кислоты	Регенерация отработанной серной кислоты	—

2.2.2.4 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза, являются:

– удельное потребление электроэнергии и тепловой энергии;

– удельное потребление хлорида натрия на производство продукции;

– удельное потребление и эмиссия серной кислоты при получении хлора;

– наличие и эффективность утилизации (использования) отходов производства, содержащих серную кислоту и шламы очистки рассола, в том числе в других отраслях экономики;

– наличие и эффективность очистки или повторного использования сточных вод производства, содержащих сульфат и хлорид натрия;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха (хлор, хлорид водорода, гидроксид натрия).

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза, являются:

– наличие и близость расположения месторождений по добыче раствора хлорида натрия (рассола) или каменной (поваренной) соли с целью обеспечения производства сырьем и сохранения запасов в течение 20–40 лет;

– обеспеченность производства электроэнергией;

– обеспеченность стабильного и сбалансированного сбыта и/или использования (переработки) всех трех продуктов производства.

2.2.3 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы, основное и природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза.

2.2.3.1 Общие сведения о производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

В ряду электрохимических методов производства водорода, хора и гидроксида натрия ртутный метод электролиза позволяет получать самый чистый хлор (см. таблицу 6) и самый чистый каустик (если не считать незначительную примесь растворенной ртути).

Установка для ртутного электролиза состоит из электролизера, разлагателя амальгамы натрия и ртутного насоса, объединенных между собой соответствующими коммуникациями. Катодом электролизера служит жидкая ртуть, прокачиваемая специальным насосом. Аноды — малоизнашивающиеся. Вместе со ртутью через электролизер непрерывно проходит поток питающего раствора хлорида натрия (рассола).

На аноде происходит окисление ионов хлора из электролита, и выделяется электролитический хлор. Электролитический хлор и анолит отводятся из электролизера. Анолит, выходящий из электролизера, донасыщают свежей, очищенной солью, удаляют из него примеси, внесенные с солью, а также вымываемые из анодов и конструкционных материалов электролизеров, и возвращают на электролиз. Перед донасыщением из анолита удаляют большую часть растворенного в нем хлора (обесхлоривание анолита).

Растущие требования к экологической безопасности производств и, в частности, положения Минаматской конвенции по ртути ведут к постепенному и неизбежному вытеснению ртутного метода методами электролиза с твердым катодом, в частности энергетически более эффективным и экологически более безопасным мембранным методом электролиза.

Раствор гидроксида натрия высокого качества и высокой концентрации, получаемый данным методом электролиза, характеризуется высокой чистотой и используется в различных отраслях промышленности, в том числе при производстве твердого (гранулированного или чешуированного едкого натра), гипохлорита натрия технического, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве моющих и чистящих средств, в фармацевтической отрасли. Основные области применения гидроксида натрия приведены в таблице 2.1.

Получаемый в данном технологическом процессе электролитический хлор после охлаждения, осушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для получения дихлорэтана и винилхлорида-мономера в производстве ПВХ, для производства гипохлорита натрия, производства хлорированных парафинов различных марок (хлорпарафинов), хлорметанов, а также для получения товарного жидкого хлора, реализуемого различным потребителям. Основные области применения хлора были приведены в таблице 2.2.

Получаемый в результате производства электролитический водород после очистки, сушки и компримирования, как правило, используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты, для производства винилхлорида-мономера в производстве ПВХ, а также для получения тепловой энергии (пара) методом сжигания водорода в избытке воздуха. Основные области применения водорода приведены в таблице 2.3.

2.2.3.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Технология производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза заключается в последовательной и/или одновременной (параллельной) реализации следующих технологических стадий, состав которых определяется видом (маркой) целевых продуктов: водорода, хлора и гидроксида натрия (каустика):

– прием, хранение и растворение исходной поваренной или выпаренной соли или прием и подготовка сырого рассола;

– очистка сырого рассола от примесей содово-каустическим методом с последующим отстаиванием (осветлением) и фильтрацией от примесей;

– электролиз очищенного рассола в электролизерах с ртутным катодом с последующим разложением амальгамы натрия в разлагателях;

– обесхлоривание и донасыщение анолита;

– охлаждение, фильтрация и перекачка раствора едкого натра;

– охлаждение, осушка и компримирование электролитического хлора;

– охлаждение, очистка и перекачка водорода к месту переработки;

– конденсация, фасовка, хранение и отгрузка жидкого хлора;

– очистка абгазов от хлора;

– очистка и водоотведение ртутьсодержащих сточных вод;

– термическая переработка (обезвреживание) ртутьсодержащих отходов;

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового едкого натра.

Общая принципиальная схема технологического процесса получения водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза представлена на рисунке 2.4.

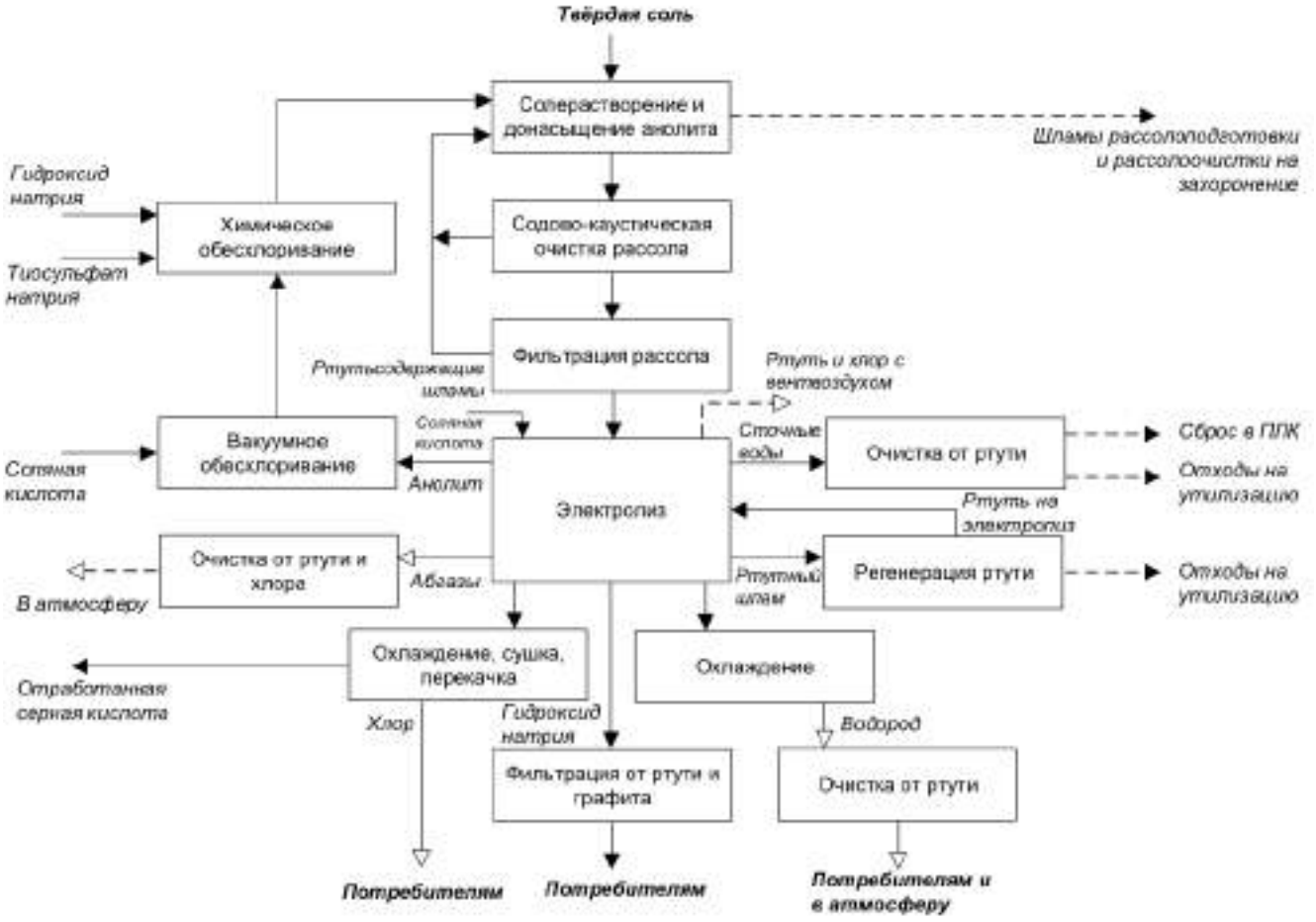

Рисунок 2.4 — Схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза с использованием твердой соли

Представленную на рисунке 2.4 общую принципиальную схему технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза никоим образом не следует рассматривать в качестве единственной схемы.

Ниже в качестве типичного примера приведено наиболее общее описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза, которое никоим образом не может рассматриваться как единственное и исчерпывающее описание процесса.

2.2.3.3 Описание стадий технологического процесса ртутным методом электролиза

Содово-каустическая очистка рассола

Рассол после предварительного подогрева подается в реактор, в который из делителя подается раствор кальцинированной соды и самотеком раствор едкого натра из напорной емкости. В реакторе происходит образование взвешенных частиц нежелательных примесей по реакциям:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na^+,$$

$$Mg^{2+} + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+,$$

$$Fe^{2+} + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Na^+,$$

$$Fe^{3+} + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3Na^+,$$

$$Me^{n+} + nNaOH \rightarrow Me(OH)_n + nNa^+.$$

Реакционная смесь из реактора откачивается в делитель, откуда непрерывно поступает в осветлитель. Рассол в осветлителе освобождается от взвешенных частиц и, осветленный, через дренажную решетку поступает в сборный желоб, затем в карман осветлителя, откуда самотеком направляется в емкость осветленного рассола.

Осветлитель представляет собой вертикальный аппарат с конической нижней частью. Шламоуплотнитель осветлителя занимает центральную цилиндрическую часть. По периметру шламоуплотнителя расположены три ряда шламозаборных окон. Продолжением шламоуплотнителя является часть осветлителя — шламонакопитель.

Взвешенный в рассоле осадок поднимается с рассолом вверх. За счет увеличения рабочей зоны осветлителя скорость подъема снижается, вертикально установленные жалюзи способствуют прекращению вращательного движения рассола. На уровне шламозаборных окон в движении рассола преобладает одно направление — вертикально вверх. В этой зоне создаются условия для равновесия двух сил: силы тяжести частиц осадка и подъемной силы рассола. Частицы осадка в зоне образования шламового фильтра находятся в динамическом равновесии, постепенно скапливаются, укрупняются и образуют шламовый фильтр. Укрупнению частиц шлама способствует раствор гидролизованного полиакриламида (ПАА), который подается из емкости непосредственно в зону шламового фильтра. Оптимальное соотношение ПАА и рассола составляет от 1,5 до 2,5 г ПАА на 1 м^3 очищенного рассола. После образования устойчивой области со взвешенным шламовым фильтром с течением времени происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению потенциальной энергии частиц и структурным изменениям, называемым старением осадка. Для нормальной работы шламового фильтра необходимо обеспечить регулирование поступления рассола в шламоуплотнитель через шламозаборные окна путем так называемой «отсечки» рассола, для этого производится настройка интенсивности перетока рабочей среды через верхний отводной штуцер шламоуплотнителя. Это обеспечивает равномерную ротацию флокулированных частиц в шламовом фильтре, уменьшает диапазон колебаний верхней границы шламового фильтра и предотвращает возможность смещения ее в зону осветленного объема перед сборным желобом.

Осветленный рассол из емкости откачивается на фильтрацию в механический фильтр и затем в баки очищенного рассола. Механический фильтр представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат. Дренажное устройство фильтра состоит из четырех платформенных титановых коллекторов. Фильтрующим материалом является кварцевый песок или мраморная крошка.

Выпаривание рассола

Выпаривание рассола, как правило, осуществляется в двух или трех выпарных установках. Каждая установка включает в себя три или четыре выпарных аппарата, вакуум-систему, три или четыре самоиспарителя, конденсатные насосы, насосы для перекачки пульпы, отстойники пульпы, центрифуги.

Центрифугирование суспензии соли

Упаренный рассол (суспензия соли) с повышенным содержанием сульфатов и массовой долей твердой фазы от 15% до 20% непрерывно выводится из конусной части сепаратора выпарного аппарата. Через переливное устройство (смотровой бак) суспензия направляется в отстойник. В отстойниках суспензия соли оседает в конусе, а декантированный рассол по переливной линии поступает в питающую емкость.

Сгущенная суспензия соли из конусов отстойников непрерывно подается на центрифуги. Отстойники установлены на тензовесы для контроля массы суспензии соли, подаваемой на центрифуги. Для отмывки соли от сульфатов и промывки центрифуг подведена линия «соленого» конденсата и очищенного рассола.

Промывка отстойников осуществляется «соленым» конденсатом. Одновременно с подачей конденсата производят барботаж отстойника путем подачи технологического воздуха в зону промывки. Из центрифуг промытая соль сбрасывается в гидротранспорт, куда для транспортировки подается анолит. Из гидротранспорта насосом суспензия соли откачивается в распределительный коллектор, откуда поступает в любой из пяти сатураторов, где кристаллическая соль осаждается, а транспортный рассол самотеком по переливной линии подается в баки рассола. Маточный рассол с центрифуг подается в отстойник и далее поступает в емкость.

При ведении процесса выпаривания по непрерывной схеме содержание сульфатов в замкнутом объеме выпарного цикла постоянно увеличивается. Для поддержания сульфатного баланса на уровне массовой концентрации от 10 до 50 мг/дм^3 растворенного вещества необходимо отводить часть упаренного сульфатного рассола с целью уменьшения концентрации сульфатов в общем цикле. Упаренный сульфатный рассол при необходимости подается потребителям.

Обесхлоривание и донасыщение анолита, фильтрация рассола

Обесхлоривание анолита

Анолит со стадии электролиза, подкисленный до значения показателя активности водородных ионов от 1,8 до 2,8 единиц pH, с температурой в пределах 80–85 °С непрерывно подается в десорбционные вакуум-колонны для вакуумного обесхлоривания. Выделившийся из анолита влажный хлор через конденсатор отсасывается вакуум-насосом и, пройдя через влагоотделитель, поступает в отделение сушки хлора. Анолит после вакуумной десорбции через гидрозатвор поступает в емкость. Для нейтрализации остаточного свободного хлора в анолите в линию перед этой емкостью подается раствор едкого натра.

Донасыщение анолита

Для донасыщения обедненный анолит со стадии обесхлоривания поступает в сатураторы, где происходит повышение концентрации хлорида натрия NaCl при растворении предварительно осажденной выпаренной соли. Из приемной емкости анолит перекачивается в сатураторы. Сатуратор представляет собой цилиндрический аппарат с конусным днищем. Внутри аппарат футерован кислотоупорным кирпичом. Вверху конусной части установлена решетка (ложное днище). На решетку насыпан слой гравия, поверх него при прохождении солевой суспензии формируется осадочный слой кристаллической соли, подаваемой в сатураторы со стадии центрифугирования через гидротранспорт насосом.

Транспортировка выпаренной соли в сатураторы производится по коллектору, имеющему разводку на каждый сатуратор. Подача анолита производится в узкую часть

конуса сатуратора под ложное днище. Равномерно распределяясь по сечению и высоте аппарата, поток анолита непрерывно растворяет заготовленный осадок соли. Насыщенный рассол через переливной штуцер сатуратора по титановому коллектору поступает в бак насыщенного рассола. Регулирование значения массовой концентрации хлорида натрия в рассоле после насыщения в сатураторах осуществляется автоматически прибором путем разбавления рассола обедненным анолитом, поступающим со стадии обесхлоривания. Часть анолита отводится на гидротранспорт соли для стадии центрифугирования.

Фильтрация рассола

Насыщенный рассол с массовой концентрацией основного вещества от 300 до 310 г/дм^3 проходит через стадию механической очистки — тонкой фильтрации.

Рассол из баков насосами подается на первую ступень предварительной фильтрации в механические фильтры. Фильтрующим материалом в фильтрах является кварцевый песок или мраморная крошка, которые должны быть насыпаны равномерным слоем на решетку с дренажными коллекторами, предотвращающими унос песка или крошки с фильтрованным рассолом.

Рассол вводится в верхнюю часть фильтра, проходит через фильтрующий слой и из нижней части фильтра поступает в бак предварительно очищенного рассола, откуда насосами подается на вторую ступень очистки в механические фильтры. Из этих фильтров рассол поступает в баки очищенного рассола, откуда затем при помощи насоса подается в приемный бак, установленный на стадии электролиза.

Стадия электролиза ртутным методом

Раствор поваренной соли (рассол), предварительно очищенный от примесей и насыщенный до массовой концентрации хлорида натрия 300–310 г/дм^3, непрерывно подается по одной или двум линиям через кожухотрубный титановый теплообменник и в титановый напорный бак. В теплообменнике рассол подогревается до температуры 50–75 °С, контролируемой автоматически. В баке рассола поддерживается необходимый уровень рассола. Перед подачей в электролизеры, рассол подкисляется соляной кислотой, которая поступает из напорных емкостей. Рассол, подкисленный до значения водородного показателя 2,5–4,5 ед. pH, распределяется по коллекторам, расположенным вдоль каждого ряда электролизеров. При прохождении электрического тока происходит частичное обеднение рассола, т. е. уменьшение массовой концентрации натрия хлорида на 25–50 г/дм^3.

Процесс электролиза водного раствора поваренной соли для получения газообразного хлора, водорода и натра едкого осуществляется в горизонтальных электролизерах с ртутным катодом. Суммарное уравнение электрохимического процесса описывается следующей схемой реакции:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2.$$

Этот процесс протекает в две стадии в двух взаимосвязанных аппаратах, из которых состоит ртутная ванна: непосредственно в самом электролизере и в разлагателе амальгамы. В электролизере на первой стадии процесса происходит электрохимическое разложение хлорида натрия с образованием хлора и амальгамы натрия:

$$2NaCl + 2nHq \rightarrow Cl_2 + 2NaHqn.$$

Вторая стадия процесса — разложение амальгамы натрия — происходит в разлагателе амальгамы с получением концентрированного раствора натра едкого и газообразного водорода, а ртуть при этом регенерируется:

$$2NaHgn + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + 2nHq.$$

В водном растворе молекулы поваренной соли диссоциируют на ионы:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-.$$

Молекулы воды диссоциируют на ионы:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-.$$

Катодный процесс

При прохождении постоянного электрического тока через электролит катионы Na^+, H^+ движутся к катоду, которым является ртуть, и практически на жидком катоде выделяется только натрий, хотя нормальный потенциал выделения натрия гораздо больше, чем потенциал выделения водорода:

$$E_{Na^+} = –2,714 \text{ В},$$

$$E_{H_2^+} = –0,414 \text{ В}.$$

Это становится возможным из-за большого перенапряжения выделения водорода на ртути и низкого потенциала выделения натрия из-за высокой энергии образования амальгамы натрия. Водород также выделяется на ртутном катоде, однако при нормальных условиях процесса электролиза (прежде всего при минимальном содержании примесей тяжелых металлов) количество выделяющегося при этом водорода относительно невелико.

Таким образом, основным процессом на ртутном катоде является разряд ионов натрия — Na^+:

$$Na^+ + \bar{e} + nHg \rightarrow NaHgn.$$

Помимо основного процесса, на ртутном катоде возможно выделение водорода при участии ионов H^+, при участии молекул H_2O — с образованием щелочи:

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow,$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-.$$

По мере протекания электролиза содержание натрия в амальгаме увеличивается и увеличивается ее вязкость, что приводит к нарушению циркуляции амальгамы и резкому увеличению скорости выделения водорода. Чтобы предотвратить уменьшение текучести амальгамы, среднее значение массовой доли натрия в ней на выходе из электролизера (крепкая амальгама) поддерживается не более 0,35–0,5%. Обедненный рассол (анолит) вместе с образовавшимся хлоргазом выводится из электролизера через хлоранолитный штуцер в коллектор и поступает через фазоразделитель в сборники анолита.

Для лучшего отделения хлора анолит подкисляется до значения водородного показателя pH 1,8–2,8 синтетической соляной кислотой, поступающей из напорного бака. Из сборников анолит непрерывно откачивается на стадию обесхлорирования и донасы-

щения. Обессоленная вода, используемая для разложения амальгамы натрия, поступает в напорные баки. Из напорных баков обессоленная вода распределяется по коллекторам, расположенным вдоль каждого ряда электролизеров. Из коллектора обессоленная вода под постоянным напором поступает в разлагатели и во входные карманы электролизеров.

Разложение амальгамы натрия осуществляется в разлагателях. В электролизерах установлены разлагатели вертикального типа с кусковой графитовой насадкой, а другие электролизеры снабжены горизонтальными разлагателями с насадкой из графитовых блоков.

Водород, образовавшийся в разлагателях, охлаждается оборотной или захоложенной водой в теплообменниках, установленных на люках разлагателей, и поступает в отделение охлаждения и очистки водорода. Раствор едкого натра из разлагателей поступает в рядовые коллекторы, затем в сборники на стадию фильтрации и баки готовой продукции. В хлорной системе электролиза поддерживается небольшой вакуум. Влажный хлор из отделения электролиза и абгазы из отделения обесхлорирования анолита поступают в отделение осушки хлора. Осушка хлора производится в двух параллельных системах (система^{I}, система^{II}), которые состоят из:

– титановых кожухотрубных теплообменников, расположенных горизонтально;

– титановых кожухотрубных теплообменников, расположенных вертикально;

– фильтров влажного хлора, футерованных диабазовой плиткой, с четырьмя цилиндрическими титановыми кассетами, заполненными стекловолокном;

– насадочных колонн осушки.

В межтрубное пространство теплообменников подается оборотная или захоложенная вода. Охлажденный хлор, температура которого контролируется автоматически, из теплообменников вместе с конденсатом поступает в нижнюю часть фильтров влажного хлора. В фильтре влажного хлора установлены по четыре самоочищающиеся фильтр-кассеты для отбоя капель воды и аэрозолей хлористого натрия, уносимых хлором. Мокрый режим очистки обеспечивается за счет улавливания капель рассола и влаги поступающего хлора. Из верхней части фильтра хлор поступает в три последовательно соединенные колонны осушки и в фильтры сухого хлора, орошаемые крепкой серной кислотой. Система осушки хлора рассчитана так, что при отключении одной колонны две другие обеспечивают полную осушку. Осушенный хлоргаз, очищенный от серной кислоты и аэрозолей солей, направляется на хлорные турбокомпрессоры (ХТК). ХТК имеет четыре ступени сжатия. После каждой ступени сжатия хлор охлаждается в аппаратах воздушного охлаждения. Охлаждение хлоргаза происходит за счет передачи его теплоты через ребристые поверхности аппарата, воздухом, нагнетаемым снизу вентиляторами.

На компрессоре установлены эффективные аппараты воздушного охлаждения. Аппараты воздушного охлаждения 1, 2, 3-й ступеней сжатия охлаждаются одним вентилятором, аппарат воздушного охлаждения 4-й ступени сжатия охлаждается двумя вентиляторами. Для дополнительного охлаждения хлоргаза предусмотрено капельное орошение аппаратов оборотной водой из общего коллектора через распылители, расположенные над воздушными вентиляторами, капли воды потоком воздуха орошают теплообменники, испаряются, снимая тепло с поверхности теплообменников. Далее хлор направляется потребителям.

Водород из зала электролиза поступает на охлаждение в кожухотрубные теплообменники, в которых хладоагентом служит оборотная или захоложенная вода.

Очистка водорода от ртути ведется в двух параллельных системах, каждая из которых состоит из трех последовательно соединенных колонн, орошаемых: первая по ходу водорода — хлорной водой, вторая — раствором едкого натра, третья — оборотной водой. Колонны заполнены керамическими кольцами Рашига. Очистка водорода от ртути основана на взаимодействии ртути с активным хлором с образованием сулемы и каломели:

$$Hg + Cl_2 \rightarrow HgCl_2,$$

$$2Hg + Cl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2.$$

После очистки от ртути в колоннах водород поступает в нижнюю часть насадочных колонн, предназначенных для нейтрализации хлора, уносимого из колонн. Химическая реакция процесса, протекающего в насадочных колоннах:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O.$$

После очистки от хлора водород направляется в насадочные гуммированные колонны на промывку оборотной водой от едкого натра.

После очистки от щелочи водород поступает на всас компрессоров. Рабочей жидкостью является обессоленная вода, которая подается в компрессоры из напорного бака. Водород, содержащий пары ртути, от компрессоров поступает последовательно в холодильники, где охлаждается до температуры 0–5 °С. Охлаждение холодильников осуществляется холодом с температурой (минус 29 ± 2) °С.

Охлажденный и частично очищенный водород поступает в подогреватель, где нагревается паром до температуры не более 40 °С, поступающим в межтрубное пространство подогревателя с целью перегрева оставшейся в нем влаги. Далее водород поступает на адсорбционную очистку в адсорберы, работающие последовательно или параллельно, заполненные активированным углем. Очищенный водород направляется потребителю.

Натр едкий из зала электролиза поступает на фильтры первой ступени. Пройдя первую ступень фильтрации, натр едкий поступает на вторую ступень фильтрации в другие фильтры. Фильтрующим материалом служит фильтровальная ткань с нанесенным на нее слоем осадка из хризотилового асбеста в смеси с графитовой пылью. Возможна работа по одноступенчатой схеме фильтрации, когда натр едкий подается на все фильтры.

После второй ступени фильтрации натр едкий поступает в бак. Далее натр едкий направляется на собственное потребление или налив в ЖДЦ или тару потребителя.

Стадия получения жидкого хлора

Сжижение электролитического хлоргаза технического

Величина давления при компримировании хлора определяется исходя из марки компрессорного оборудования и особенностей ведения технологического режима конкретного производства. Например, на одном производстве хлоргаз подается с давлением от 0,15 до 0,28 МПа в буфер, откуда направляется в конденсаторы, которые представляют собой горизонтальные кожухотрубные элементные теплообменники. В трубное пространство подается хлор, в межтрубное — холод или фреон.

Из конденсаторов жидкий хлор вместе с абгазами, образовавшимися в результате неполного сжижения хлора, поступает в абгазоотделитель, в котором происходит отделение жидкого хлора от абгазов. Жидкий хлор сливается через жидкостной затвор в емкости для жидкого хлора — танки. Каждый танк расположен в отдельном, герметично изолированном отсеке и представляет собой стационарную горизонтальную цилиндрическую емкость с эллиптическим днищем и люком.

Один из нескольких танков является резервным и заполняется только в аварийных случаях. Из танков жидкий хлор под давлением не более 1,2 МПа по линиям жидкого хлора подается потребителям. На линиях жидкого хлора установлены отсекающие клапаны с дистанционным управлением.

Абгазы из абгазоотделителя направляются на производство синтетической соляной кислоты и (или) на гребенку подачи хлоргаза на производство гипохлорита натрия и концентрата белизны. Значение объемной доли водорода в абгазах конденсации из конденсаторов не более 4,0% поддерживается путем автоматического регулирования или в ручном режиме путем изменения объемного расхода хладоносителя, поступающего в конденсаторы.

При достижении объемной доли водорода в абгазах конденсации более 4,0% необходимо снизить степень сжижения за счет уменьшения значения давления конденсации или повышения температуры конденсации.

Описание технологического процесса определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом имеющегося оборудования и принятых технических решений проектной организацией и разработчиком процесса. Ниже в таблице 2.12 приведено типичное описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза с указанием видов эмиссий на каждом этапе (подпроцессе) и каждой стадии технологического процесса.

Приведенное в таблице 2.12 описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза не следует рассматривать как единственное и исчерпывающее описание.

Таблица 2.12 — Описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

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
1. Галит (соль) 2. Вода 3. Электроэнергия	Стадия растворения поваренной соли и приготовление сырого рассола	1. Сырой рассол 2. Шлам от растворения соли (осадок)	Шлам от растворения соли (осадок) на объект размещения отходов	1. Бак-растворитель 2. Бак-накопитель	
Сырой рассол со стадии растворения соли или рассолопромысла	Стадия приема и подготовки сырого рассола	Сырой рассол (водный раствор хлорида натрия)	—	Бак-накопитель (емкости хранения рассола)	
1. Сырой рассол 2. Обратный рассол 3. Промывные воды шламовой суспензии 4. Кальцинированная сода или карбонизированные электрощелока 5. Соляная кислота 6. Гидролизованный раствор полиакриламида 7. Электроэнергия 8. Пар	Стадия содово-каустической очистки рассола от примесей	1. Очищенный рассол 2. Шламовая суспензия из осветлителя (отстойника)	Шламовая суспензия на очистку	1. Осветлитель или отстойник Дорра 2. Бак осветленного рассола 3. Бак осветленного рассола 4. Реактор для растворения соды 5. Гидролизер ПАА 5. Смеситель-нейтрализатор 6. Бак нейтрализованного рассола 7. Теплообменник к/т	

Продолжение таблицы 2.12

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Шламовая суспензия из осветлителя 2. Вода (конденсат греющего пара) 3. Электроэнергия	Прием и промывка шламовой суспензии	1. Шламовая суспензия 2. Промывные воды	Хлорид-анион, карбо-нат кальция, гидроксид магния, суспензия (шлам) на станцию нейтрализации заводских кислых стоков	Мерник-реактор	
Шламовая суспензия из осветлителя (или отстойника Дорра) Электроэнергия	Стадия фильтрации рассола от шламовой суспензии	1. Очищенный рассол 2. Многофункциональный наполнитель МФН (в отдельных процессах)	Шлам очистки рассола Песок перлитовый отработанный	Фильтр-пресс, песчаный фильтр	
1. Обратный рассол 2. Раствор хлористого кальция 3. Гидролизованный раствор ПАА 4. Электроэнергия	Очистка обратного рассола от сульфатов (вывод сульфатов)	1. Обратный рассол 2. Гипс влажный	Хлорид-анион, сульфат кальция, твердый отход на объект размещения	1. Реактор-смеситель 2. Барабанный вакуум-фильтр	
1. Очищенный рассол 2. Электроэнергия постоянного тока 3. Обессоленная вода	Ртутный электролиз	1. Едкий натр технический марки РР 2. Электролитический хлор влажный 3. Электролитический водород влажный	Электромагнитное воздействие (загрязнение)	1. Напорный бак рассола 2. Электролизеры с вертикальным разлагателем амальгамы 3. Электролизеры с горизонтальным разлагателем амальгамы	

Продолжение таблицы 2.12

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Электролитический хлор влажный 2. Серная кислота концентрированная 3. Электроэнергия	Охлаждение, осушка и компримирование хлора	1. Электролитический хлор сухой 2. Отработанная серная кислота 3. Хлорная вода	1. Отработанная серная кислота на продажу, регенерацию или на обезвреживание 2. Хлорная вода (хлор растворенный) на дехлорирование	1. Теплообменник к/т 2. Фильтр влажного хлора 3. Башни (колонны) сушки хлора с насадкой из колец Рашига 4. Башни (колонны) сушки хлора с регулярной насадкой 5. Башня отбойная с насадкой из колец Рашига 6. Фильтр сухого хлора 7. Реактор для укрепления серной кислоты 8. Турбокомпрессор	
1. Хлорная вода 2. Соляная кислота 3. Пар 4. Электроэнергия	Дехлорирование хлорной воды	Обесхлоренная вода	Обесхлоренная вода (хлор растворенный, хлорид-анион)	1. Дехлоратор I ступени 2. Дехлоратор II ступени 3. Смеситель, титан, 1 шт.	

Окончание таблицы 2.12

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Электролитический водород 2. Электроэнергия	Охлаждение, компримирование водорода	1. Электролитический водород сухой 2. Водный конденсат	Водный конденсат в общезаводскую систему оборотного водоснабжения	1. Компрессор 2. Теплообменники к/т (F = 754 м^2, F = 249 м^2)	
1. Электролитический хлор 2. Электроэнергия 3. Холод –20 °С	Сжижение хлора	1. Жидкий хлор 2. Абгазы сжижения 3. Абгазы вакуумирования	Хлор в абгазах сжижения и вакуумирования используется в производстве гипохлорита натрия для хлорной очистки стоков предприятия. Хлор в атмосферу — не более ПДК в воздухе рабочей зоны	1. Рекуператор к/т 2. Конденсатор к/т 3. Конденсатор-испаритель 4. Холодильная машина 5. Танк хлора	
1. Абгазы сжижения 2. Абгазы вакуумирования 3. Каустическая сода 4. Вода	Получение гипохлорита натрия из абгазов хлора	1. Гипохлорит натрия из абгазов хлора	Хлор в атмосферу не более ПДК в воздухе рабочей зоны	Хлоратор	

Основное технологическое оборудование данного производства определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом его мощности и принятых проектной организацией и разработчиком процесса технических решений.

Основное технологическое оборудование, обычно используемое в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза, приведено в таблице 2.13.

Таблица 2.13 — Основное технологическое оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Реактор содово-каустической очистки рассола	Смешение рассола со щелочью, содой кальцинированной, полиакриламидом (ПАА)	Температура 55–65 °С; эллипс 3340·2230 мм; высота 1500 мм; количество мешалок — 2 шт. Вместимость 9 м^3, среда — раствор натрия хлорида, раствор соды кальцинированной, гидролизованный ПАА, раствор едкого натра, ретурный шлам
Осветлитель	Очистка рассола от ионов Ca, Mg, Fe	Температура 55–60 °С; давление 0,30–0,40 МПа; вместимость 225 м^3; среда — рассол, гидролизованный полиакриламид, шламовая суспензия, раствор соды кальцинированной, раствор едкого натра
Отстойник-сгуститель (Дорра)	Очистка рассола от ионов Ca, Mg, Fe	Состоит из бетонной чаши и металлического чана, купола, стен. Днище коническое, давление в аппарате – атмосферное; производительность 160 м^3/ч; D = 18000 мм; H = 5150 мм; вместимость = 1600 м^3
Выпарной аппарат	Выпаривание соли на кристалл	Температура не более 105 °С; среда — раствор поваренной соли
Греющая камера	Подогрев рассола	Количество трубок 439 шт.; диаметр трубок 38,2 мм; высота 7000 мм; площадь поверхности теплообмена 367 м^2; среда: межтрубное пространство — пар, пар с примесью хлорида натрия. Трубное пространство — раствор соли
Циркуляционный насос	Подача рассола	Давление 0,25–0,35 МПа; объемная производительность 3600 м^3/ч; среда — раствор хлорида натрия
Сепаратор	Отделение (сепарация) твердой фазы от жидкой фазы рассола	D = (3000-4650) мм; H = (10 500 -18 450) мм, вместимость (50 – 220) м^3; среда — перенасыщенный раствор хлорида натрия
Выпарной аппарат	Выпаривание соли на кристалл	Температура не более 105 °С; среда — раствор хлорида натрия
Греющая камера	Подогрев рассола	H = (7000-9407) мм; площадь поверхности теплообмена — (367–1062) м^2; среда: межтрубное пространство — пар, пар с примесью поваренной соли; трубное пространство — раствор поваренной соли
Сепаратор	Отделение (сепарация) твердой фазы (соли) от жидкой фазы рассола	Температура 50 °С — 75 °С; давление 0,02–0,06 МПа D = 3000 мм; H = 10250 мм, вместимость 40 м^3; среда — перенасыщенный раствор хлорида натрия
Циркуляционный насос	Подача рассола	Температура 80 °С — 100 °С; давление 0,25–0,35 МПа; объемная производительность 1600–1800 м^3/ч; среда — рассол

Продолжение таблицы 2.13

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Отстойник	Осаждение соли	Температура 70–80 °С, D = 3000 мм, H = 6800 мм; вместимость 40 м^3; среда — маточный рассол, суспензия
Отстойник	Осаждение соли	Температура 70–80 °С; D = 3000 мм, H = 6600 мм; вместимость 30 м^3; среда — маточный рассол, суспензия соли
Центрифуга	Разделение маточного рассола и соли	Температура 70–80 °С, массовый расход осадка 15 т/ч, среда — суспензия соли
Центрифуга	Разделение маточного рассола и соли	Температура 70–80 °С; массовый расход осадка 7,5 т/ч; среда — суспензия соли
Сатуратор	Насыщение анолита до концентрации 300–310 г/дм^3	Температура до 85 °С; D = (5000-8530) мм, H = (8940-10650) мм; вместимость (200-500) м^3 среда — рассол, суспензия соли, анолит, соль
Фильтр механический	Фильтрация рассола	Температура 55–80 °С, D = 3000 мм L = 9700 мм; площадь поверхности ложного днища 24 м^2; вместимость 63 м^3; среда — декантированный рассол, оборотная вода
Фильтр механический	Фильтрация рассола	Температура 70 °С — 80 °С, D = 3000 мм, L = 9700 мм; площадь поверхности ложного днища 24 м^2; вместимость 63 м^3; среда — рассол
Фильтр механический	Фильтрация рассола	Температура 70–80 °С; диаметр 3300 мм; длина 9700 мм; решетка с дренажным титановым устройством; площадь поверхности ложного днища 24 м^2; вместимость — 63 м^3, среда — рассол
Емкость	Прием насыщенного анолита	Вертикальный цилиндрический, давление – атмосферное; температура среды – до 75 °С; D = 8500 мм; H = 8510 мм; вместимость – 445 м^3
Бак напорный	Бак напорный накопительный рассола для электролиза	Материал — титан; вместимость 100 м^3; диаметр 3000 мм; длина 13 400 мм; температура рабочая 50–5 °С; давление атмосферное; среда — рассол
Теплообменник кожухотрубный	Теплообменник для поддерживания температуры рассола на электролиз	Материал: титан. В трубах: площадь поверхности теплообмена 365 м^2; давление 0,1–0,3 Мпа; температура 50–75 °С; диаметр 1200 мм; высота 7000 мм; среда — рассол; межтрубное пространство: вода — давление не менее 0,35 МПа; пар — давление не более 0,07 МПа
Теплообменник подогрева рассола на электролиз	Подогрева рассола на электролиз	Горизонтальный цилиндрический кожухотрубный аппарат; межтрубное пространство: пароконденсат; температура – до 131°С; давление – до 0,65 МПа; трубное пространство: рассол; температура – до 105 °С; давление – 0,5 МПа; D = (443-635) мм; H = (4710-5885) мм; площадь поверхности теплообмена – (44,3-119) м^2
Электролизер	Электролизер для проведения электролиза	Материал — сталь гуммированная; электролизер: вакуум 0–100 Па; токовая нагрузка не более 200 кА; температура на входе 70–75 °С, на выходе 84 °С — 90 °С; L = 17 000 мм; H = 1150 мм; площадь катода 20 м^2; среда — рассол. Разлагатель вертикальный: сталь, D = 700 мм; H = 3800 мм; $H_{нас}$ = 2600 мм; температура до 100 °С

Продолжение таблицы 2.13

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Электролизер	Электролизер для проведения электролиза	Материал: днище — сталь, боковые стенки — сталь гуммированная или телен; крышка — сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена (телен); электролизер: токовая нагрузка не более 350 кА; длина = 11 400 мм; ширина = 2100 мм; среда — рассол. Разлагатель вертикальный: сталь; система регулирования — автоматическое регулирование напряжения
Электролизер	Электролизер для проведения электролиза	Материал — сталь 3. Электролизер: вакуум 0–100 Па; токовая нагрузка не более 120 кА; температура 80–85 °С; длина — 14 500 мм; ширина — 2400 мм; среда — рассол; разлагатель горизонтальный: давление не более 400 Па; температура до 100 °С; длина — 14 500 мм; ширина — 400 мм; среда — едкий натр; электродвигатель ртутного насоса: номинальная мощность — 0,9 кВт; напряжение 42 В; частота вращения электродвигателя 450 $мин^{-1}$; нормальное исполнение; система регулирования — автоматическое регулирование напряжения
Электролизер модернизированный	Электролизер для проведения электролиза	Материал: днище — сталь 3, карманы, боковые стенки, перегородка — телен (термореактивный пластик), крышки — сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена; электролизер: вакуум 0–100 Па; токовая нагрузка не более 120 кА; температура 80–85 °С; длина — 14 866 мм; ширина — 1582 мм; ширина общая — 2400 мм; среда — рассол. Разлагатель горизонтальный: давление не более 400 Па; температура 65–100 °С; длина — 14 500 мм; ширина — 400 мм; среда — едкий натр. Электродвигатель ртутного насоса: номинальная мощность 0,9 кВт; напряжение 42 В; частота вращения электро-двигателя 450 $мин^{-1}$. Нормальное исполнение; система регулирования — автоматическое регулирование напряжения
Сборник анолита	Сборник анолита после электролиза	Материал: сталь 3, гуммированный, футерованный диабазовой плиткой. Вместимость 16 $м^3$; диаметр 2012 мм; длина 5305 мм; разрежение не менее 100 Па; температура 80–85 °С; среда — рассол
Насос центробежный	Насосы центробежные для откачки анолита	Материал: титан (ВТ1-0), объемная производительность 280 $м^3$/ч; давление насоса 0,29 МПа; электродвигатель взрывозащищенного исполнения; мощность электродвигателя 32 кВт; частота вращения электродвигателя 1470 $мин^{-1}$; среда — рассол

Продолжение таблицы 2.13

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Бак напорный	Напорный бак обессоленной воды на электролиз	Материал: сталь 3, гуммированный; вместимость 12,5 м^3; D = 1800 мм; L = 5205 мм; давление атмосферное; температура окружающей среды; среда — обессоленная вода
Теплообменник	Теплообменник для охлаждения и конденсации влаги из влажного хлора от электролиза	Материал: титан (ВТ-1-0); среда — влажный хлоргаз; в трубках: разрежение не менее 200 Па; площадь поверхности теплообмена 317 м^2; диаметр 1000 мм; длина 6080 мм
Теплообменник кожухотрубный	Теплообменник для охлаждения и конденсации влаги из влажного хлора	Материал: титан (ВТ-1-0); среда — влажный хлоргаз; в трубках: разрежение не менее 200 Па; площадь поверхности теплообмена 240 м^2; длина 5000 мм; диаметр 800 мм
Фильтр влажного хлора	Отчистка влажного хлора из электролиза от капель воды и аэрозолей хлористого натра	Материал: сталь 3, гуммированная, футерованная диабазовой плиткой, вместимость 16 м^3; высота 6360 мм; диаметр — 1800 мм; температура 10–18 °С; разрежение не менее 200 Па; среда — влажный хлоргаз; внутри установлены четыре самоочищающиеся фильтр-кассеты; материал: опорной конструкции — титан; фильтрующего элемента — стекловолокно TGW15. Расход газа через один элемент 625 Нм^3/ч. Эффективность улавливания частиц: 100 % размером более 1 микрона; 98 % размером более 0,5 микрона
Колонна насадочная	Осушка кислотой серной влажного хлора последовательными тремя колоннами по двум параллельным ниткам	Материал: сталь 3, гуммированная кислотоупорным кирпичом. Насадка — керамические кольца Рашига размерами 50 · 50, 80 · 80, 100 · 100. Разрежение 200–700 Па; температура кислоты не более 45 °С; диаметр 2000 мм; высота 9000 мм; вместимость 28 м^3; среда — хлор, серная кислота
Фильтр кассетный	Параллельная очистка хлора после осушки от уносимых аэрозолей и тумана серной кислоты	Сталь 3, стекловолокно; площадь фильтрующей поверхности 24 м^2. Разрежение — не более 2,4 кПа; температура 20–45 °С; D = 2000 мм; H = 4160 мм; среда — сухой хлор
Компрессор центробежный	Создание вакуума, на электролизе, сушки и очистке хлора, и давления, в линии хлора на нагнетании потребителям	Материал: сборный; объемная производительность 2500 м^3/ч; частота вращения вала компрессора 186,6 с$^{-1}$ (11 200 мин$^{-1}$); давление на нагнетательном патрубке 0,35 МПа. Давление газа на всасывающем патрубке 0,09–0,098 МПа, частота вращения электродвигателя 3000 мин$^{-1}$; среда — сухой хлор
Теплообменник кожухотрубный	Охлаждение водорода для конденсации влаги и уносимой ртути	Материал: титан (ВТ-1-0), в межтрубном пространстве: температура 50 °С; давление 150–400 Па; площадь поверхности теплообмена 226 м^2; диаметр 1000 мм; длина 5374 мм; среда — водород. В трубах: давление 0,35–0,55 МПа; температура — 25 °С; среда — вода

Продолжение таблицы 2.13

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Теплообменник кожухотрубный	Охлаждение водорода для конденсации влаги и уносимой ртути	Материал: кожух — сталь 20, трубки — титан (ВТ-1-0). В трубках: площадь поверхности теплообмена 100 м^2; диаметр 630 мм; длина 6890 мм; давление 150–400 Па; температура не более 30 °С; среда — водород. В межтрубном пространстве: давление 0,35–0,55 МПа; температура 7–25 °С; среда — вода
Теплообменник кожухотрубный	Охлаждение водорода для конденсации влаги и уносимой ртути	Материал: титан (ВТ-1–0) в трубках; площадь поверхности теплообмена 140 м^2; D = 1250 мм; L = 5490 мм. В трубках: давление 150–400 Па; температура не более 30 °С; среда — водород. В корпусе: давление 0,35–0,55 МПа; температура 25 °С; среда — вода
Колонна насадочная	Отчистка водорода от ртути в двух параллельных колоннах	Материал: сталь 3, гуммированная. Объем насадки 17,3 м^3; давление 150–400 Па, температура не более 30 °С, D = 2000 мм; Н = 10000 мм; среда — водород
Колонна насадочная	Отмывка водорода от уносимого хлора	Материал: сталь 3, гуммированная. Объем насадки 17,3 м^3; давление 150–400 Па; температура не более 30 °С; D = 2000 мм; Н = 10 000 мм; среда — водород
Колонна насадочная	Отмывка водорода от уносимого натра едкого	Материал: сталь 3, гуммированная. Объем насадки 17,3 м^3; давление 150–400 Па; температура не более 30 °С; D = 2000 мм; Н = 10 000 мм; среда — водород
Компрессор	Перекачка водорода потребителю	Материал: сборный; объемная производительность 33 м^3/мин; частота вращения электродвигателя 1500 мин$^{-1}$; среда — водород
Компрессор	Перекачка водорода потребителю	Материал: сборный; объемная производительность 25 м^3/мин; частота вращения электродвигателя 740 мин$^{-1}$; среда — водород
Холодильник	Охлаждение водорода до температуры 0–5 °С для очистки водорода от ртути и влаги	Материал: сталь углеродистая; вместимость 1,236 м^3; Н = 4274 мм; площадь поверхности теплообмена 176 м^2; температура рабочая 0–5 °С; давление 0,050–0,175 МПа; среда — водород
Подогреватель	Нагрев водорода паром до температуры не более 40 °С с целью перегрева в нем влаги	Материал: Сталь 12Х18Н10; длина 5070 мм; диаметр 600 мм; площадь поверхности теплообмена — 0,81 м^3; среда — водород; межтрубное пространство: вместимость 0,912 м^3
Адсорбер	Адсорбционная очистка водорода от ртути в адсорберах, заполненных активированным углем	Материал: ВСт3 сп5, насадка — активированный уголь; вместимость 23,5 м^3; Н = 7785 мм; D = 5400 мм; давление 0,050–0,175 МПа; температура рабочей среды 35–40 °С; среда — водород
Фильтр рамный	Фильтрация натра едкого от ртути механических примесей	Материал: двухслойная сталь ВМСт3 сп-Х18Н10Т. Площадь поверхности фильтрации 50 м^2; фильтрующий материал — фильтровальная ткань с нанесенным покрытием из хризотилового асбеста в смеси с графитовой пылью; D = 1500 мм; L = 1840 мм; давление не более 0,2 МПа; температура минус 50–80 °С; среда — едкий натр

Окончание таблицы 2.13

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Бак едкого натра	Бак для сбора, хранения и выдачи готовой продукции — натр едкий	Материал: сталь 3, плакированная, вместимость 1000 м^3; D = 12 000 мм, H = 9600 мм; давление атмосферное; температура 50–80 °С; среда — едкий натр
Бак едкого натра	Бак для сбора, хранения и выдачи готовой продукции — натр едкий	Материал: сталь 3, гуммированная. Вместимость 1000 м^3; D = 12 000 мм; H = 9600 мм; давление атмосферное; температура 50–80 °С; среда — едкий натр
Буфер электролитического хлора	Прием и распределение электролитического хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат; вместимость 10 м^3; температура минус 20–50 °С; H = 5680 мм; D = 1600 мм; давление рабочее 0,15–0,28 МПа
Конденсатор хлора	Конденсация (сжижение) электролитического хлора	Горизонтальный трехсекционный аппарат. Площадь поверхности теплообмена 80 м^2; давление рабочее в трубном пространстве — 1,5 МПа; давление рабочее в межтрубном пространстве — 1,0 МПа; температура в корпусе минус 30 °С; температура в трубной части минус 20 °С; хладоноситель — рассол (в межтрубном пространстве); среда — хлор (в трубном пространстве)
Абгазоотделитель	Отделение жидкого хлора от абгазного	Вертикальный цилиндрический аппарат. Вместимость 0,82 м^3; H = 1630 мм; D = 800 мм; давление 1,6 МПа; температура минус 50 °С; среда — хлор
Танк жидкого хлора	Прием, хранение и выдача жидкого хлора потребителю	Горизонтальный цилиндрический аппарат. Вместимость 40 м^3; D = 2200 мм; H = 9778 мм; температура минус 40 °С; среда — хлор жидкий
Испаритель горизонтальный погружной	Испарение жидкого хлора с последующей передачей испаренного хлора потребителю	Горизонтальный аппарат; площадь поверхности теплообмена 53 м^2; давление в змеевике 1,5 МПа; температура в ванне 70 °С; температура в змеевике 150 °С; среда — хлор, вода
Буфер испаренного хлора	Предотвращение проскока жидкого хлора к потребителю	Вертикальный цилиндрический аппарат. Вместимость 0,8 м^3; H = 2180 мм; D = 813 мм; давление 1,2 МПа; среда — хлор

Применение природоохранного оборудования в данном производстве обусловлено необходимостью очистки промышленных выбросов (абгазов) от хлора и ртути, содержащих в выбросах, с целью снижения эмиссии хлора и ртути в атмосферный воздух и снижения потерь целевого продукта с выбросами, а также необходимо для сокращения общей эмиссии ртути в окружающую среду с отходами и сточными водами производства, включая сокращение общего количества образующихся ртутьсодержащих отходов, обезвреживание или утилизацию этих отходов с целью выделения из них металлической ртути и ее возврата в технологический цикл. Кроме того, очистка ртутьсодержащих сточных вод от ртути также ставит своей целью либо возврат ртути в технологический цикл, либо перевод токсичных форм ртути (ионной или металлической ртути) в нетоксичную и неопасную форму сульфида ртути — HgS, который является веществом 4-го класса опасности в соответствии с классификацией по ГОСТ 12.1.007.

В таблице 2.14 представлено основное природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза от загрязняющих веществ.

Приведенный в таблице 2.14 перечень основного природоохранного оборудования производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза не следует рассматривать как исчерпывающий перечень оборудования.

Таблица 2.14 — Природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Вентилятор абгазный	Транспортировка абгазов из карманов электролизеров и буферных емкостей	Титан, Q = 5000 м^3/ч, H = 300 мм вод. ст.
Холодильник абгазный	Охлаждение абгазов из щелочных карманов	Титан F = 197 м^2, L = 6000 мм, D = 800 мм
Скруббер абгазный	Очистка абгазов из карманов и буферных емкостей электролизеров от хлора и ртути	Титан, D = 1400 мм, H = 5120 мм, кольца Рашига — 50 × 50 мм, 80 × 80 мм
Сборник	Для сбора щелочного раствора гипохлорита, циркулирую-щего через скруббер	Сталь гуммиров. D = 1200 мм, H = 1600 мм, V = 1,5 м^3
Насосы	Для циркуляции щелочного раствора гипохлорита натрия через скруббер	Титан, Q = 45 м^3, N = 17 кВт, n = 3000 об./мин
Адсорбер угольный	Для очистки водорода от ртути	Сталь гуммиров., D = 3000 мм, H = 5770 мм, V = 32 м^3, насадка ХПР-3П, УПР
Фильтр аэрозольный	Для улавливания графитовой пыли из водорода после адсорбера	Сталь гуммиров., D = 2800 мм, H = 5225 мм, V = 22,5 м^3, $H_{нас}$ = 1370 мм, стекловолокно 2 мкм
Паровой подогреватель	Для подогрева водорода перед подачей в адсорбер	Сталь, F = 7,5 м^2, D = 325 мм, $L_{тр}$ = 1500 мм
Хлоратор	Для поглощения хлора из аб-газов от продувки оборудования, разбавленного хлоргаза при пуске-остановке	Титан, D = 2000 мм, H = 6000 мм, V = 18 м^3, $P_{раб}$ = 0,5 кгс/см^2
Колонна насадочная (санитарная колонна)	Для доочистки абгазов от хлора после хлораторов	Сталь гуммиров., футеров. или титан D = 1800 мм, H = 8000 мм, $H_{нас}$ = 3200 мм, насадка — кольца Рашига из Ф-4 50 × 50 мм
Бак циркуляционный	Для сбора щелочного раствора, циркулирующего через колонну	Титан, D = 2400 мм, H = 4000 мм, V = 18 м^3
Нейтрализаторы	Для нейтрализации ртутных стоков с полов зала электролиза соляной кислотой	Сталь гуммиров. D = 1800 мм, H = 5220 мм, V = 6,3 м^3
Емкость буферная	Для сбора сточных вод и усреднение состава	Сталь с защитой фторлаком D = 7000 мм, H = 4480 мм, V = 170 м^3
Приемные баки сточных вод	Для приема сточных вод из буферной емкости	Сталь, эпоксидная смола, V = 200 м^3, D = 7000 мм, H = 8300 мм
Напорный бак	Для подачи сточных вод на очистку в каскад реакторов	Сталь, V = 1 м^3, D = 1000 мм, H = 1250 мм

Продолжение таблицы 2.14

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Бак напорный для раствора гидросульфида натрия	Подача гидросульфида натрия в бак-реактор для осаждения ртути и нейтрализации гипохлорита натрия	Сталь, V = 1 м^3, D = 1000 мм, H = 1250 мм
Бак напорный для раствора сульфата железа	Для подачи сульфата железа в бак-реактор для связывания избытка гидросульфида	Сталь гуммиров., V = 1,4 м^3, D = 1200 мм, H = 1265 мм
Бак напорный для раствора щелочи	Для подачи раствора щелочи в бак-реактор для нейтрализации избытка сульфата железа	Сталь, V = 1 м^3, D = 1000 мм, H = 1250 мм
Баки-реакторы	Для осаждения ртути, связывания избытка сульфида натрия и сульфата железа	Сталь гуммиров.,V = 3,2 м^3, D = 1600 мм, H = 1600 мм, $N_{меш}$ = 13 кВт, $n_{меш}$ = 64 об./мин
Бак стоков с мешалкой	Для приема сточных вод из баков-реакторов и фильтро-вспомогателя (перлита)	Сталь гуммиров., футеров., V = 32 м^3, D = 3000 мм, H = 4500 мм, $N_{меш}$ = 5,5 кВт, $n_{меш}$ = 160 об/мин
Фильтр-пресс	Для фильтрации осадков из химочищенных сточных вод на ткани ТТФ, ТЛФ	Фильтр-пресс; 08Х22Н6Т, F = 25 м^2, 3780 × 2150 × 4240 мм
Бак (емкость) для сбора фильтрата	Для сбора фильтрата сточных вод с фильтров	Сталь, V = 10 м^3, D = 2400 мм, H = 2200 мм
Фильтр насадочный	Для дополнительной фильтрации фильтрата сточных вод с фильтров	Сталь гуммиров., V = 10 м^3, D = 2000 мм, H = 3700 мм, насадка — кварцевый песок 0,5–2 мм
Фильтр ионообменный	Для доочистки сточных вод от ртути на смоле	Сталь эпоксид., V = 25 м^3, D = 2600 мм, H = 4885 мм, $H_{нас}$ = 2000 мм
Колонна с ионообменной смолой	Для очистки избыточного анолита от ртути	—
Скруббер	Для отмывки от механических примесей абгазов из печи прокалки загрязненного ртутью оборудования	Сталь 20, H = 3000 мм, D = 600 мм, V = 0,7 м^3. Насадка — фарфоровые кольца
Буферная емкость	Для сбора циркуляционной воды со скруббера отмывки абгазов	Сталь, H = 1240 мм, D = 800 мм, V = 1 м^3
Газодувка	Для отсоса паров ртути из печей отжига и прокалки оборудования	Чугун, Q = 4230 м^3/ч, N = 11 кВт, n = 3000 об./мин
Адсорбер	Для очистки воздуха с системы прокалки шламов и оборудования от ртути после газодувки	Сталь, горизонтальный цилиндрический аппарат с колосниковой решеткой, на которой насыпан слой УПР или ХПР-3П высотой 1 м, D = 2000 мм, L = 4000 мм, V = 12 м^3
Абсорбер полочный	Нейтрализация абгазов от хлора	Вместимость 21,2 м^3, насадка — керамические кольца Рашига, орошение раствором натра едкого 10–20%, температура 20–60 °С
Абсорбер	Нейтрализация абгазов от хлористого водорода	Поверхность теплообмена 12,5 м^2
Адсорбер	Очистка промышленных выбросов от ртути	Вместимость 10,2 м^3, поглотитель химических паров ртути марки ХПР-3П или углеродный ртути марки УПР-Г

Окончание таблицы 2.14

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Адсорбер	Очистка промышленных выбросов от ртути	Вместимость 22,1 м^3, поглотитель химических паров ртути марки ХПР-3П или углеродный поглотитель ртути, марки УПР-Г
Аварийная колонна	Нейтрализация хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат, H = 7780 мм D = 800 мм, среда — щелочь, гипохлорит натрия
Сборник-нейтрализатор	Нейтрализация сточных вод, содержащих гипохлорит натрия	Вместимость 14,11 м^3, D = 2100 мм, L = 4470 мм, температура окружающей среды, среда — сточные воды

2.2.3.4 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды и ресурсосбережение при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза, являются:

– удельное потребление электроэнергии и тепловой энергии;

– удельное потребление металлической ртути и ее эмиссия в окружающую среду;

– удельное потребление и эмиссия серной кислоты при получении хлора;

– наличие и эффективность утилизации (использования) отходов производства, содержащих серную кислоту и шламы очистки рассола, в том числе в других отраслях экономики;

– наличие и эффективность обезвреживания или утилизации (использования) отходов производства, содержащих ртуть;

– наличие и эффективность очистки ртутьсодержащих сточных вод и/или использования сточных вод производства, содержащих сульфат и хлорид натрия;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха по веществам хлор, хлорид водорода, ртуть, гидроксид натрия.

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза, являются:

– наличие и близость расположения месторождений по добыче раствора хлорида натрия (рассола) или каменной (поваренной) соли с целью обеспечения производства сырьем и сохранения запасов в течение ближайших 10–17 лет;

– обеспечение производства электроэнергией;

– обеспечение стабильного и сбалансированного сбыта, использования, в том числе более глубокой переработки всех трех продуктов производства.

Однако в настоящее время положениями пункта 2 статьи 5 и приложением B (часть I) Минаматской конвенции по ртути, подписанной Российской Федерацией на основании Распоряжения Правительства РФ № 1242-р от 7 июля 2014 г., установлен срок поэтапного вывода из обращения хлорно-щелочного производства ртутным методом электролиза — 2025 год. Согласно пунктам 1–6 статьи 6 Минаматской конвенции любое

государство или региональная организация экономической интеграции может зарегистрировать одно или несколько исключений в отношении сроков поэтапного вывода из обращения, указанных в приложении Б Минаматской конвенции, общей продолжительностью не более 10 лет, т. е. максимально продлить срок эксплуатации хлор-щелочного производства ртутным методом до 2035 года.

В связи с указанным выше технология производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза может рассматриваться в качестве НДТ только вплоть до периода 2025–2030 гг., т. е. на срок действия настоящего справочника НДТ. После этого периода данная технология не может рассматриваться как наилучшая доступная технология и должна быть выведена из обращения, в том числе путем замены на энергетически более эффективную и экологически безопасную технологию производства водорода, хлора и каустика мембранным методом электролиза.

2.2.4 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

При производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра) основным сырьевым материалом является раствор едкого натра с массовой концентрацией NaOH не менее 45%.

Основным видом энергетических ресурсов, используемым в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра), является тепловая энергия, генерируемая сжиганием природного газа и/или водорода.

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы производства твердого гидроксида натрия.

2.2.4.1 Общие сведения о производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Товарный твердый гидроксид натрия (едкий натр, каустик), содержащий не менее 98,5% NaOH, используется в различных отраслях промышленности, в том числе в химической отрасли промышленности. Основные области применения твердого гидроксида натрия приведены в таблице 2.1.

2.2.4.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Технология производства твердого гидроксида натрия (едкого натра) заключается в последовательной реализации следующих технологических стадий:

– нагрев и циркуляция органического теплоносителя – дифенилоксида (динила);

-– нагрев и циркуляция расплава неорганического теплоносителя — нитрит-нитратной смеси (при наличии данной стадии);

– выпаривание влаги из натра едкого очищенного с использованием контура или пара высокотемпературного органического теплоносителя (динила);

– выпаривание влаги из раствора едкого натра при непосредственном контакте раствора каустика с продуктами сгорания водорода в кислороде или с использованием контура расплава неорганического теплоносителя;

– кристаллизация и чешуирование или гранулирование продукта;

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового продукта.

Пример общей принципиальной схемы технологического процесса производства гидроксида натрия (твердого натра), включающей две ступени выпаривания, представлен ниже на рисунке 2.5. Данный пример никоим образом не может рассматриваться как единственный и исчерпывающий вариант схемы технологического процесса.

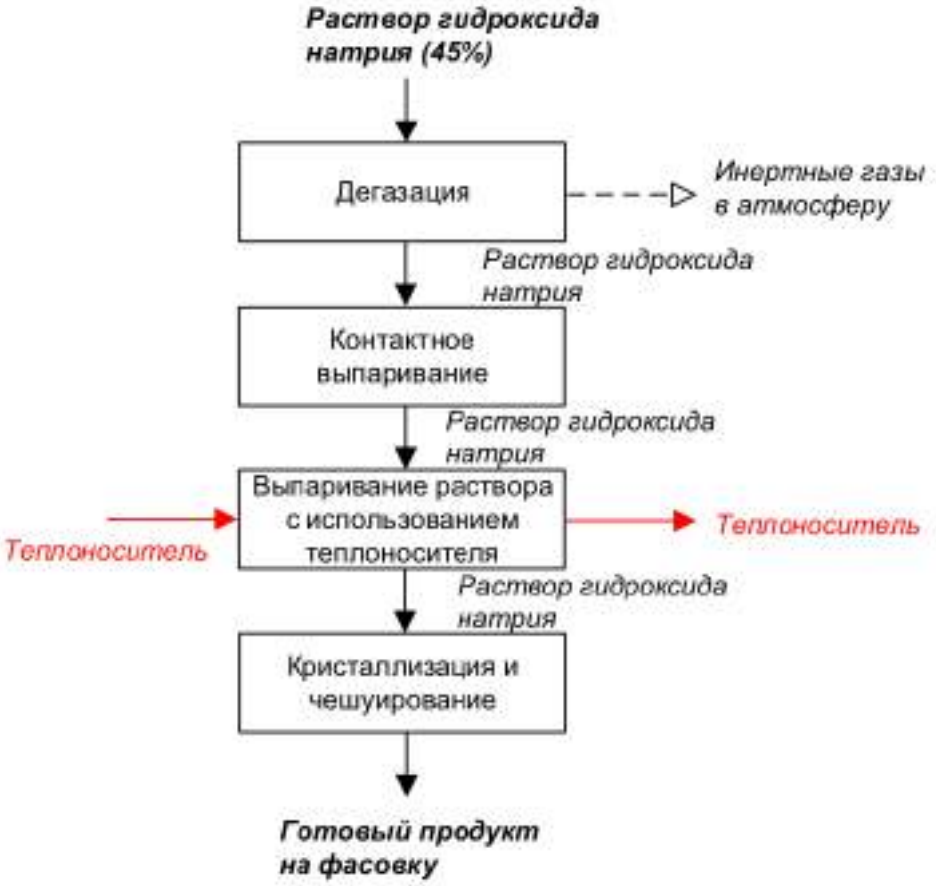

Рисунок 2.5 — Пример принципиальной технологической схемы производства твердого едкого натра (чешуированного)

Ниже представлен типичный пример описания технологического процесса производства твердого гидроксида натрия (едкого натра), который никоим образом не может рассматриваться как единственное и исчерпывающее описание технологического процесса.

2.2.4.3 Описание производства твердого едкого натра с использованием органического теплоносителя, природного газа, водорода и кислорода (пример)

Исходным сырьем для получения твердого едкого натра является натр едкий очищенный ртутного электролиза с массовой долей основного вещества не менее 45%, например, раствор марки РР, или натр едкий марки РМ, произведенный методом мембранного электролиза, который поступает в приемные емкости. На случай аварийного слива каустика из системы предусмотрен слив в приемные емкости.

Расход принятого раствора едкого натра контролируется по контуру, температура в приемных емкостях контролируется и регистрируется с помощью специальных контуров в пределах (20–60) °С. Минимальное значение температуры 20 °С фиксируется сигнализацией (свет, звук).

Уровень едкого натра в приемных емкостях контролируется двумя независимыми датчиками уровня с помощью специальных контуров в пределах (150–2700) мм или (5–90)% с сигнализацией (свет, звук) минимального 150 мм, предминимального — 500 мм, предмаксимального — 2600 мм и максимального — 2700 мм значений и регистрируется. При максимальном значении уровня автоматически закрывается отсечной клапан для предотвращения перелива каустика из приемных емкостей со световой и звуковой сигнализацией. После снижения уровня в приемных емкостях менее 2400 мм отсечной клапан открывается и производится продувка трубопровода приема каустика в отдельную емкость азотом для исключения кристаллизации едкого натра в трубопроводе.

На линии воздушки приемных емкостей установлен влагоотделитель для разделения продувочного азота от уносимых капель раствора едкого натра. После влагоотделителя азот через воздушку сбрасывается в атмосферу, а уловленные капли раствора едкого натра сливаются в приемную или отдельную емкость.

Из приемных емкостей едкий натр насосами подается в колонну дегазации с расходом в пределах (0,5–5,0) м^3/ч, где смешивается с соковым паром, поступающим в верхнюю часть колонны из сепаратора. Расход едкого натра в колонну дегазации контролируется контуром и регулируется клапаном. Раствор едкого натра на выходе из колонны дегазации поступает в бак с температурой не более 200 ºС.

Колонна дегазации работает под вакуумом, вакуум в данной системе создается вакуум-насосами и регулируется клапаном. Пары с инертными газами из колонны дегазации отсасываются через каплеотбойник и барометрический конденсатор, орошаемый оборотной водой, и сбрасываются в атмосферу. В барометрическом конденсаторе пары конденсируются за счет смешивания с оборотной водой и по барометрической трубе сливаются в гидрозатвор.

Температура оборотной воды на выходе из барометрического конденсатора не более 50 °С регулируется клапаном, установленным на трубопроводе подачи оборотной воды в барометрический конденсатор.

Раствор едкого натра из колонны дегазации и каплеотбойника сливается в бак. Сепаратор, колонна дегазации, каплеотбойник работают под вакуумом в пределах (42–63) кПа (0,42–0,63 кгс/см^2), создаваемым вакуум-насосами через барометрический конденсатор.

Температура сокового пара на выходе из каплеотбойника составляет в пределах (100–210) ºС.

Едкий натр насосами параллельно подается в нижнюю часть выпарного аппарата с расходом в пределах (5,0–10,0) м^3/ч. Вторичный пар из сепаратора с температурой в пределах (180–250) ºС и давлением не более 0,07 МПа (0,7 кгс/см²) подается в верхнюю часть межтрубного пространства выпарного аппарата.

Подача раствора едкого натра в выпарной аппарат регулируется регулятором уровня в пределах (650–1170) мм (50–90)%, установленным на баке и клапаном, который размещен на трубопроводе подачи раствора едкого натра от насосов в выпарной аппарат.

Раствор едкого натра из выпарного аппарата снизу вверх по трубкам поступает в сепаратор, где под вакуумом в пределах (68–95) кПа (0,68–0,95) кгс/см^2 выпариваются водяные пары из раствора едкого натра.

Температура едкого натра на выходе из сепаратора составляет не более 130 ºС. Водяные пары из сепаратора отсасываются вакуум-насосами в барометрический конденсатор, где орошаются оборотной водой.

Температура оборотной воды на выходе из конденсатора не более 50 °С регулируется клапаном, установленным на трубопроводе подачи оборотной воды в конденсатор.

Вторичный пар после конденсации в выпарном аппарате поступает в гидрозатвор. На выходе из гидрозатвора контролируется водородный показатель оборотной воды в пределах (6,0–9,0) pH с помощью контура. Подогретый раствор едкого натра из сепаратора с температурой не более 130 ºС сливается в бак, а также предусмотрен перелив едкого натра по переливной линии в бак.

В баке потоки едкого натра из аппаратов смешиваются и насосом подаются в контактный выпарной аппарат. Из контактного выпарного аппарата через гидрозатвор выпаренный едкий натр с концентрацией не менее 60 мас.% поступает в бак.

Едкий натр из бака погружным насосом подается в выпарной аппарат с температурой не более 250 ºС.

В выпарном аппарате раствор едкого натра нагревается парами дифенильной смеси и поступает в сепаратор, где происходит выпаривание водяных паров из раствора едкого натра. Водяные пары из сепаратора поступают в межтрубное пространство выпарного аппарата, а раствор едкого натра после сепаратора разделяется на два потока. Первый поток самотеком поступает в тройник, где смешивается с раствором едкого натра, подаваемым от насоса. Второй поток самотеком поступает в выпарной аппарат, где нагревается парами дифенильной смеси и далее поступает в сепаратор. Температура раствора едкого натра в сепараторе составляет в пределах 340–365 ºС.

Сепаратор работает под давлением не более 0,07 МПа (0,7 кгс/см²), сепаратор — под вакуумом в пределах 42–63 кПа (0,42–0,63 кгс/ см²).

В выпарных аппаратах раствор едкого натра нагревается парами дифенильной смеси, поступающими из сепаратора. В выпарных аппаратах пары дифенильной смеси конденсируются и возвращаются обратно в нижнюю часть сепаратора. Температура дифенильной смеси на выходе из выпарного аппарата и на выходе из выпарного аппарата— не более 340 ºС.

Разность температуры раствора едкого натра и конденсата сокового пара в пределах (80–160) ºС в выпарных аппаратах регулируется при помощи клапана, установленного на выходе конденсата дифенильной смеси из выпарного аппарата.

Расплав едкого натра из сепаратора через гидрозатвор поступает в распределительную емкость и разделяется на три потока.

Стадия кристаллизации и чешуирования (гранулировния)

Кристаллизация и чешуирование расплава едкого натра производится в чешуировочных машинах, представляющих собой кристаллизатор барабанного типа.

Кристаллизация и гранулирование расплава едкого натра производится в специальных грануляторах.

Расплав каустика по трубопроводу подается в корыто чешуировочной машины, в которое частично погружен барабан кристаллизатора. На холодной поверхности вращающегося над корытом барабана происходит кристаллизации едкого натра. Скристаллизовавшийся каустик с поверхности барабана срезается ножами и поступает на транспортер и далее узел расфасовки и упаковки.

Барабан кристаллизатора представляет собой полый цилиндр, стенки которого охлаждаются циркулирующей внутри цилиндра оборотной водой. Вход и выход воды осуществляется с торцов по валу барабана. Оборотная вода распыляется внутри барабана через форсунки.

Стадия фасовки

Чешуированный или гранулированный твердый едкий натр направляют на раздельные линии фасовки, в том числе с использованием весов автоматических и машин фасовочных автоматических:

– в мешки по 25 кг или по 50 кг;

– в биг-беги (мягкие контейнеры) по 600–1000 кг;

– в барабаны (по заявкам отдельных потребителей).

Основное технологическое оборудование данного производства определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом его мощности и принятых проектной организацией и разработчиком процесса технических решений.

Примеры основного технологического оборудования, используемого в производстве твердого гидроксида натрия, приведены в таблице 2.15.

Таблица 2.15 — Основное технологическое оборудование производства твердого гидроксида натрия (гранулированного или чешуированного едкого натра)

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Котел	Нагрев органического теплоносителя (даутерма)	Вертикальный цилиндрический аппарат со змеевиками; S = 275 м²; среда в трубках — даутерм; среда в топочном пространстве — природный газ; мощность котла - 20,65 МДж/ч; D = 3900 мм; H = 7800 мм; T = 380 ºС
Выпарные аппараты	Выпаривание влаги из раствора едкого натра	Вертикальный цилиндрический аппарат с кожухотрубчатым теплообменником; площадь теплообмена = 70 м²; D = 3900 мм, H = 7800 мм, $T_{раб}$ = 380 ºС
Контактно-выпарной аппарат	Выпаривание влаги при непосредственном контакте раствора каустика с продуктами сгорания водорода в кислороде	Вертикальный аппарат со сферическим днищем; на верхнем штуцере установлен парогенератор Вместимость аппарата – 2,46 м^3; H = 3272 мм; D = 1240 мм; среда — раствор едкого натра

Продолжение таблицы 2.15

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Предварительный концентратор раствора едкого натра	Предварительное концентрирование (упаривание) раствора едкого натра) — первая ступень выпаривания	H = 9738 мм, D = 950 мм; площадь поверхности теплообмена – 168 м^2, давление в трубном пространстве – атмосферное; давление в межтрубном пространстве – 6,8 кПа; температура в трубном пространстве — 100 ºС; температура в межтрубном пространстве — 300 ºС; среда в трубном пространстве — раствор натра едкого; среда в межтрубном пространстве — пар, соковый пар
Концентратор	Концентрирование (упаривание) раствора едкого натра) с использованием неорганического теплоносителя— вторая ступень выпаривания	Аппарат, состоящий из 28 отдельных, вертикально установленных в два ряда трубных элементов, с рубашкой и пароспутником; производительность — 7252,6 кг/ч; давление в трубных элементах — атмосферное; D трубного элемента = 112 мм. L = 6630 мм; рабочая среда: внутри трубного элемента — натр едкий; в рубашке — высокотемпературный неорганический теплоноситель
Емкость расплава едкого натра	Концентрирование (упаривание) раствора едкого натра) с использованием неорганического теплоносителя	Горизонтальный цилиндрический сосуд, разделенный перегородкой на два рабочих пространства, с наружным комбинированным змеевиком; рабочая среда: в емкости — расплав натра едкого, T = 390 ºС; в змеевике – высокотемпературный неорганический теплоноситель, пар высокого давления; D = 1500 мм, L = 12760 мм, V = 20,8 м^3.
Испаритель	Выпаривание раствора едкого натра с использованием неорганического теплоносителя (третья ступень выпаривания)	Аппарат, состоящий из двух подъемных и одной опускной вертикальных труб, присоединенных вверху к сепаратору; трубы снабжены комбинированным теплоспутником, сепаратор — наружным змеевиком; производительность — 7137 кг/ч; вакуум — минус (93,9–92,6) кПа; рабочая среда: в аппарате — расплав натра едкого, соковый пар; в теплоспутнике — высокотемпе-ратурный неорганический теплоноситель, пар высокого давления; в змеевике — теплоноситель «даутерм»; диаметр труб — 76 мм, длина труб — 6550 мм
Разбрызгиватель леечный	Разбрызгивание расплава едкого натра	Вертикальное цилиндрическое устройство со встроенным сетчатым фильтром; среда — расплав натра едкого; давление — не более 200 кПа; диаметр пластины — 190 мм
Башня грануляции	Кристаллизация и гранулирование едкого натра	Вертикальный металлический цилиндрический аппарат, полый внутри. Пропускная способность — 6810 кг/ч; D = 5600 мм; H = 27560 мм

Продолжение таблицы 2.15

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Скруббер мокрой очистки абгазов	Очистка промышлен-ных выбросов (абгазов) от аэрозоля и пыли едкого натра	Аппарат переменного сечения, в комплекте с распылительным устройством воды и каплеотбойником; рабочая среда – раствор натра едкого с массовой долей натра едкого не более 2%. В плане: 2400 × 42500 мм, H = 3280 мм
Бункер едкого натра	Прием гранулированного едкого натра	Вертикальный, конусообразный аппарат с наружными змеевиками. Среда: в аппарате — гранулы натра едкого; в змеевике — водяной пар; D = 500/5500 мм, H = 4530 мм
Холодильник барабанный	Охлаждение гранулированного едкого натра	Горизонтальный цилиндрический аппарат со встроенными теплообменными элементами; рабочая среда: в аппарате — натр едкий гранулированный; в теплообменных элементах — охлаждающая вода; D = 2500 мм; L = 14500 мм
Бункер	Прием охлажденного гранулированного едкого натра	Вертикальный цилиндрический сосуд с коническим днищем. Среда — натр едкий гранулированный; давление — атмосферное; D = 5000 мм; H = 14326 мм; V = 200 м^3
Весы автоматические (ручная фасовка)	Фасовка (ручная) едкого натра	Производительность — 150 мешков в час; среда — натр едкий гранулированный
Машина фасовочная автоматическая	Автоматическая фасовка (упаковка) едкого натра	Производительность: 650 мешков в час по 25 кг, 500 мешков в час по 50 кг
Питатель шлюзовой	Узел загрузки гранулированного едкого натра в МКР	Массовая производительность — 3500 кг/ч; частота вращения ротора — 25 мин$^{-1}$; среда — натр едкий гранулированный; электродвигатель — редукторный, нормального исполнения
Печь	Нагрев и циркуляция неорганического теплоносителя с использованием тепловой энергии от сжигания природного газа	Теплопроизводительность — 5,7× 10^6 ккал/ч; скорость циркуляции теплоносителя — 2,2 м/с; КПД = 0,82; D = 3120 мм; габаритная высота — 10 020 мм
Горелка		Теплопроизводительность — (1,75–6,9)×10^6 ккал/ч; топливо: природный газ
Емкость неорганического теплоносителя		Горизонтальный цилиндрический сосуд с рубашкой и двумя погружными змеевиками; давление в сосуде — атмосферное; рабочая среда: в сосуде — нитрит-нитратная смесь; в рубашке и змеевиках — пар высокого давления. D = 1000 мм, L = 6276 мм, V = 15,77 м^3
Емкость высокотемпаратурного органического теплоносителя (даутерма)	Получение (нагрев) высокотемпературного органического теплоносителя	Вертикальный цилиндрический сосуд со встроенным змеевиком; давление в сосуде — атмосферное; рабочая среда: в сосуде — органический теплоноситель «даутерм»; в змеевике — водяной пар. D = 1300 мм, L = 2450 мм, V = 2,97 м^3

Окончание таблицы 2.15

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Печь электрическая		Количество нагревательных элементов — 12.; нагреваемая среда: теплоноситель «даутерм»
Чешуировочные машины (кристаллизатор)	Кристаллизация расплава каустика и чешуирование	Агрегат с вращающимся барабаном и дробилкой; частота вращения барабана — от 0 до 45 об/мин; производительность — 4,33 т/ч
Выпарной аппарат	Предварительный нагрев и выпаривание каустика	Вертикальный цилиндрический кожухотрубчатый теплообменник; D = 900 мм; H 6800 мм; В трубном пространстве: Вакуум (68–95) кПа; температура (90–130) ºС; площадь поверхности теплообмена — 47,6 м²
Насос	Циркуляция высокотемпературного органического теплоносителя	Центробежный насос с торцевым уплотнением; подача — 450 м³/ч; напор — 104 м; температура (350–380) ºС; мощность электродвигателя — 55 кВт
Ёмкость	Хранение высокотемпаратурного органического теплоносителя	Горизонтальный, цилиндрический аппарат; вместимость — 25 м³; D = 1900 мм; H = 9250 мм; температура — 100 ºС; давление — атмосферное
Сепаратор	Разделение высокотемпаратурного органического теплоносителя на паровую и жидкую фазу	Вертикальный цилиндрический аппарат; вместимость — 13,5 м³; D = 2000 мм; H = 5150 мм; давление — 0,7 МПа; температура (350–380) °С
Насос погружной	Подача каустика в выпарные аппараты	Вертикальный, центробежный, одноступенчатый насос, подача — 30 м³/ч; напор — 0,3 МПа Мощность электродвигателя — 12 кВт
Насос погружной	Подпитка системы высокотемпаратурным органическим теплоносителем	Вертикальный, пятиступенчатый; подача — 35 м³/ч; напор — 126 м; температура — (80–90) °С; мощность электродвигателя — 30 кВт
Насос центробежный	Подача исходного каустика	Центробежный, горизонтальный насос; подача — 12,5 м³/ч; напор — 80 м; мощность электродвигателя — 22 кВт
Скребковый конвейер	Траспортировка готового продукта к узлу затарки	Производительность — 6÷8 м³/ч; длина конвейера — 14,624 м; привод — мотор-редуктор; мощность электродвигателя — 3,0 кВт
Дозатор	Полуавтоматическая фасовка (упаковка) едкого натра	Производительность: 240 мешков в час по 25 кг

2.2.4.4 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства твердого гидроксида натрия

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды при производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра), являются:

– удельное потребление тепловой энергии (водорода и кислорода, природного газа);

– удельное потребление раствора гидроксида натрия на производство продукции и эмиссия гидроксида натрия в окружающую среду;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха аэрозолем гидроксида натрия и дымовыми газами.

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства твердого гидроксида натрия, являются:

– наличие производства раствора гидроксида натрия (каустика) ртутным (марка РР), диафрагменным (РД) или мембранным методом (марка РМ);

– обеспеченность производства тепловой энергией, в том числе природным газом или водородом.

2.2.5 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

При производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза основными сырьевыми материалами являются:

– рассол хлорида калия или твердый хлорид калия KCl — сильвин;

– концентрированная серная кислота, используемая для осушки хлора.

Основным видом энергетических ресурсов, используемым в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза, является электроэнергия постоянного тока, а также тепловая энергия (пар) на стадии выпарки католита (электролитического едкого кали).

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы, основное и природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза.

2.2.5.1 Общие сведения о производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

В настоящее время в Российской Федерации в промышленном масштабе реализован мембранный метод производства водорода, хлора и гидроксида калия, который является энергетически наиболее эффективным среди всех электрохимических методов, однако на текущий период этот метод производства остается наиболее сложным в организации и эксплуатации, а также требует более высоких капитальных затрат на создание и эксплуатацию производства.

С точки зрения электрохимических процессов мембранный метод производства гидроксида калия подобен аналогичному методу производства гидроксида натрия.

В анодное пространство поступает поток насыщенного раствора хлорида калия, а в катодное пространство — деионизированная вода. Из анодного пространства вытекает поток обедненного анолита, содержащего также примеси гипохлорит- и хлорат-ионов, и выходит влажный электролитический хлор, а из катодного пространства — электролитический водород и электрощелока (католит), практически не содержащие примеси и более близкие к товарной концентрации калиевой щелочи (31–33% КОН), что

уменьшает расход тепловой энергии на их упаривание и очистку. Однако питающий раствор хлорида калия (как свежий, так и оборотный раствор) и вода предварительно максимально очищаются от любых нежелательных примесей. Необходимость такой тщательной очистки исходного рассола определяется высокой стоимостью полимерных катионообменных мембран и их высокой чувствительностью к примесям в исходном растворе хлорида калия.

Получаемый в результате производства электролитический водород после охлаждения используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты.

Получаемый в данном технологическом процессе электролитический хлор после охлаждения используется на том же предприятии для получения хлорида водорода и соляной кислоты.

Товарный раствор гидроксида калия (едкое кали, калиевая щелочь, гидрат окиси калия), получаемый мембранным методом электролиза и содержащий не менее 46% KOH, используется в различных отраслях промышленности, в том числе в химической отрасли промышленности при производстве твердого чешуированного гидрата окиси калия, при производстве карбоната калия (поташа), в нефте- и газодобывающей отрасли, в производстве синтетических каучуков и катализаторов, в производстве моющих и чистящих средств, а также в энергетике и в фармацевтической отрасли.

Основные области применения гидроксида калия приведены в таблице 2.4.

2.2.5.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Технология производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза заключается в одновременной (параллельной) и/или последовательной реализации следующих технологических стадий, состав которых определяется направлением использования и видом (маркой) целевых продуктов — водорода, хлора и гидроксида калия (едкого кали):

– прием, хранение и растворение исходной соли калия хлористого (хлорида калия) и подготовка сырого рассола;

– очистка сырого раствора KCl содово-каустическим методом очистки;

– осветление обработанного рассола в осветлителях и отстойниках Дорра;

– фильтрация рассола от механических примесей на механических фильтрах;

– ионообменная очистка рассола от примесей ионов кальция и магния;

– электролиз очищенного раствора хлорида калия в электролизерах, снабженных специальной биполярной ионообменной мембраной;

– вакуумное обесхлоривание анолита;

– очистка анолита от хлоратов (на установке разрушения хлоратов);

– концентрирование электролитического едкого кали (выпарка электрощелоков) с получением товарного гидрата окиси калия (50%-ного раствора KOH);

– охлаждение электролитического хлора;

– охлаждение водорода с последующим направлением на синтез хлорида водорода;

– очистка промышленных выбросов (абгазов) от хлора;

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового продукта.

Общая принципиальная схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза представлена ниже на рисунке 2.6 (полностью аналогична производству водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза).

В таблице 2.16 представлен пример описания технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза, которое никоим образом не может рассматриваться как единственное и исчерпывающее описание.

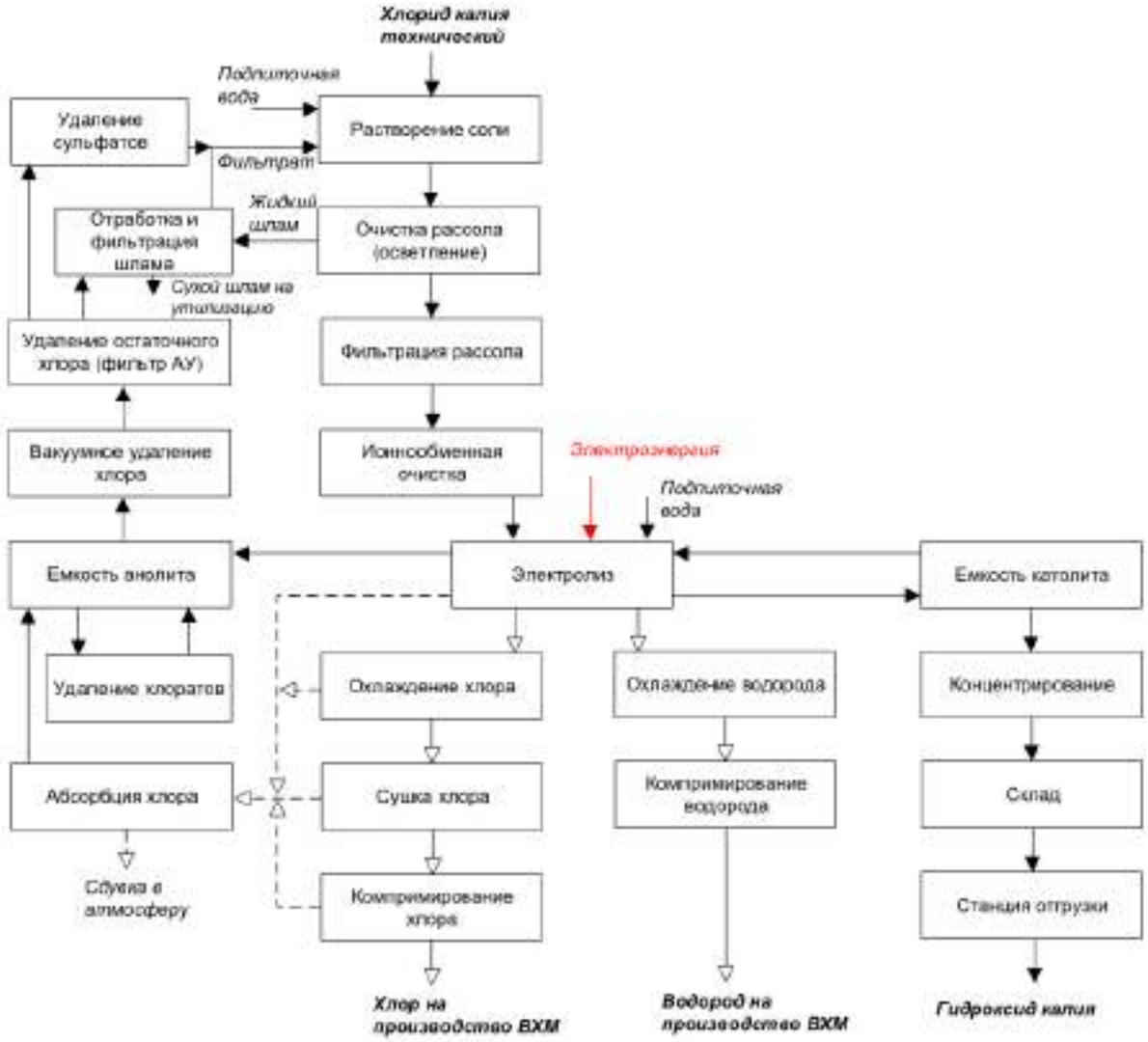

Рисунок 2.6 — Принципиальная схема технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида калия (гидроксида натрия) мембранным методом

Таблица 2.16 — Описание технологического процесса производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

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
1. Хлорид калия технический 2. Вода деминерализованная	Растворение хлорида калия и приготовление сырого рассола	Сырой рассол (раствор хлорида калия)	Шлам растворения соли (отход)	Сатураторы (солерастворители); реакторы смешения; реакторы выдержки	
Обедненный (обратный) рассол с концентрацией KCl 200 г/дм^3	Подземное растворение соли, перекачивание рассола в отделение очистки рассола	Сырой рассол с концентрацией KCl 300 г/дм^3		Насосы высокого давления Приемные емкости сырого рассола	
1. Сырой рассол KCl 2. Карбонат калия 3. Едкое кали 4. Полиакриламид 5. Обратный рассол	Содово-каустическая очистка рассола от кальция, магния и железа, осветление раствора хлорида калия	1. Подогретый осветленный рассол с концентрацией 290 г/дм^3 2. Шламовая суспензия содово-каустической очистки рассола	Шламовая суспензия (шлам) содово-каустической очистки рассола на размещение (захоронение)	Сборники (емкости) приема и хранения раствора KCl. Отстойники Дорра. Осветлители кипящего слоя. Декантаторы	
Шламовая суспензия содово-каустической очистки рассола	Фильтрация шламовой суспензии содово-каустической очистки	1. Очищенный отфильтрованный рассол 2. Кек шлама содово-каустической очистки	Кек шлама содово-каустической очистки рассола на размещение (захоронение)	Фильтр-пресс	

Продолжение таблицы 2.16

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
Осветленный рассол	Фильтрация рассола на фильтрах с намывным слоем	Осветленный рассол, отфильтрованный от взвешенных частиц	Отработанный, загрязненный намывной слой фильтра (отход)	Фильтры с намывным слоем из альфа-целлюлозы	
Осветленный рассол	Фильтрация рассола на песчаных и/или антрацитовых фильтрах	Осветленный рассол, отфильтрованный от взвешенных частиц	Отработанный, загрязненный песок; отработанный антрацит	Песчаные фильтры Антрацитовые фильтры	
Обратный рассол (анолит)	Удаление сульфатов из обратного рассола	Рассол, очищенный от сульфатов	—	Установка удаления сульфатов	
1. Рассол с активным хлором (анолит) 2. Соляная кислота	Удаление хлоратов из обратного рассола (анолита)	Рассол (анолит), очищенный от хлоратов	Незначительные выбросы хлорида водорода	Установка удаления хлоратов; реактор подкисления анолита	
Обратный рассол (анолит), содержащий хлор	Удаление остаточного хлора из обратного рассола (анолита)	Обедненный рассол (анолит) обесхлоренный	Незначительные выбросы хлора	1. Колонна вакуумного дехлорирования 2. Вакуумные насосы	
1. Обедненный рассол (анолит), содержащий хлор	Удаление остаточного хлора из обратного рассола (анолита)	Рассол (анолит) обесхлоренный	Отработанный угольный фильтр с активированным углем	1. Фильтр с активированным углем 2. Сборник рассола	
1. Осветленный, отфильтрованный рассол 2. Ионообменная смола ТР-208	Заключительная очистка рассола от примесей кальция и магния на установке ионообменной очистки	Отфильтрованный очищенный рассол для электролиза	Отработанная ионообменная смола	1. Ионообменные колонны (установки очистки) 2. Сборники (емкости) приема и хранения рассола для электролиза	

Продолжение таблицы 2.16

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Очищенный рассол для электролиза 2. Анолит 3. Деминерализованная вода 4. Соляная кислота 5. Электроэнергия 6. Энергия (пар)	Электролиз в биполярных мембранных электролизерах	1. Электролитический хлор влажный 2. Электролитический водород влажный 3. Католит — электро-щелока 31–33% КОН 4. Анолит (с содержанием активного хлора)	Электромагнитное воздействие (загрязнение).	1. Напорный бак рассола 2. Биполярный электролизер с 1 прижимным прессом. Количество ячеек — 84 шт.	
1. Электролитический водород влажный 2. Электроэнергия 3. Вода оборотная	Охлаждение и компримирование водорода	1. Электролитический водород сухой охлажденный 2. Водный конденсат	Водный конденсат в общезаводскую систему оборотного водоснабжения	1. Теплообменники кожухотрубные для водорода ($F = 754$ м^2; $F = 249$ м^2) 2. Компрессоры 3. Промывочная башня 4. Установка комприми-рования водорода	

Продолжение таблицы 2.16

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Электролитический хлор влажный 2. Концентрированная серная кислота (92–98%) или олеум 24% 3. Электроэнергия 4. Вода на абсорбцию или раствор гидроксида калия 5. Оборотная вода 6. Захоложенная вода	Охлаждение и осушка хлора	1. Электролитический хлор сухой 2. Отработанная серная кислота 3. Хлорная вода или гипохлорит натрия	1. Отработанная серная кислота на продажу, на регенерацию, или на обезвреживание, или на захоронение 2. Хлорная вода (вода с растворенным хлором) на дехлорирование или раствор гипохлорита натрия на утилизацию в контуре рассола 3. Отработанные фильтры сухого хлора	1. Теплообменники к/т 2. Фильтр влажного хлора 3. Башни (колонны) осушки хлора с насадкой из колец Рашига 4. Башни (колонны) сушки хлора с регулярной насадкой 5. Башня отбойная с насадкой из колец Рашига 6. Фильтр сухого хлора 7. Турбокомпрессор	
1. Католит — электро-щелока (31–33%) 2. Выпаренная вода (конденсат) или обессоленная вода 3. Тепловая энергия	Выпаривание католита (электрощелоков) — концентрирование раствора едкого кали с получением товарного продукта по ГОСТ 9285-78	1. Концентрированный раствор едкого кали технического по ГОСТ 9285-78 2. Конденсат от греющего пара 3. Выпаренная вода		1. Выпарные аппараты I, II и III корпусов на трех выпарных системах или двухкорпусная выпарная установка; испарители с падающей пленкой 2. Градирня с принудительной тягой 3. Бак-отстойник или емкости хранения каустика 4. Теплообменники 5. Вакуумный конденсатор	

Окончание таблицы 2.16

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1. Едкое кали техническое (жидкое)	Хранение и отгрузка раствора натра едкого технического	Раствор гидрата окиси калия	Незначительные выбросы аэрозоля КОН в атмосферу	1. Станция отгрузки едкого кали 46–50% 2. Емкости хранения щелочи 3. Насосы для щелочи	
1. Электролитический хлор сухой 2. Электроэнергия 3. Холод –20 °С	Компримирование и сжижение хлора	1. Жидкий хлор 2. Абгазы сжижения 3. Абгазы вакуумирования 4. Хлорная вода или гипохлорит натрия	Выбросы хлора в атмосферу	1. Установка компримирования хлора 2. Турбокомпрессор	
1. Хлорная вода 2. Соляная кислота 3. Пар	Дехлорирование хлорной воды	Обесхлоренная вода	Обесхлоренная вода (хлор растворенный, хлорид-анион) в канализацию или на БОС	1. Дехлоратор I ступени 2. Дехлоратор II ступени 3. Смеситель	

В таблице 2.17 приведено основное технологическое оборудование производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза.

Таблица 2.17 — Основное технологическое оборудование производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Сатураторы (солерастворители)	Растворение хлорида калия	—
Емкости хранения раствора KCl	Хранение раствора хлорида калия	—
Реакторы смешения	Очистка рассола содово-каустическим методом	—
Реакторы выдержки	Очистка раствора KCl (протекание реакции)	—
Осветлители	Осветление раствора KCl (отделение примесей)	Осветлители кипящего слоя
Отстойники Дорра с мешалкой	Очистка раствора KCl методом разделения фаз (осаждения) в радиальных отстойниках	Аппарат цилиндрический вертикальный с коническим днищем; D = 15 000 мм; вместимость 1200 м^3
Фильтры механические	Для фильтрации осветленного раствора KCl	Аппарат цилиндрический вертикальный со сферическим днищем и крышкой, заполнен мраморной крошкой; поверхность фильтрации 7,1 м^2, D = 3000 мм; H = 3667 мм
Фильтры механические	Фильтрация осветленного раствора KCl от механических примесей	Аппарат цилиндрический вертикальный с эллиптической крышкой и коническим днищем, с установленными фильтрующими элементами; поверхность фильтрации 9 м^2, D = 2400 мм; H = 3740 мм
Фильтр-пресс	Фильтрация шламовой суспензии из отстойников Дорра	Поверхность фильтрации 7,1 м^2 или 40 м^2,
Фильтры с намывным слоем	Фильтрация рассола от примесей	Фильтры с намывным слоем из α-целлюлозы
Ионообменные колонны	Очистка рассола от примесей кальция и магния	Колонна с катионообменной смолой
Ионообменные фильтры	Очистка рассола методом ионного обмена и фильтрации	Аппарат цилиндрический с эллиптической крышкой и днищем, заполнен слоем ионообменной смолы; V = 7,06 м^3; D = 2500 мм; H = 3500 мм
Установка удаления хлоратов из анолита	Удаление хлоратов из рассола (анолита)	Реактор подкисления анолита
Колонна (башня) вакуумного дехлорирования	Удаление хлора из раствора (анолита) — обесхлоривание анолита	Вертикальный цилиндрический аппарат с плоскими крышкой и днищем со слоем насадки; D = 2200 мм; H = 6400 мм
Конденсатор парогазовой смеси	Для охлаждения парогазовой смеси при обесхлоривании анолита	Теплообменник пластинчатый; площадь теплообмена 62,9 м^2

Окончание таблицы 2.17

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Фильтр с активированным углем	Удаление хлора из раствора KCl (анолита)	—
Емкости раствора KCl	Сбор раствора KCl	—
Емкость католита	Сбор католита	—
Емкости едкого кали; бак приема и хранения едкого кали	Для приема и хранения едкого кали технического	Цилиндрический бак, сварной, с конической крышкой и плоским днищем; D = 12500 мм; V = 3500 м^3
Электролизеры биполярные	Электролиз раствора хлорида калия с получением водорода, хлора и раствора гидроксида калия (30% КОН)	Биполярный электролизер, одностороннее исполнение с 1 прижимным прессом. Количество ячеек — 84 шт. Сила тока 14,045–16 кА; плотность тока 4,278 кА/м^2; напряжение 300 В; эффективная поверхность мембраны 3,276 м^2
Установка концентрирования (выпаривания) калиевой щелочи	Концентрирование жидкого едкого кали с 30% КОН до массовой доли гидроксида калия 46–50%	Двухкорпусная выпарная установка (две стадии); двухступенчатая выпарная установка. Испарители с падающей пленкой, представляющие собой нержавеющий аппарат из греющей камеры и сепаратора; теплообменники
Выпарной аппарат	Упаривание раствора гидроксида калия	Площадь теплообмена — 250 м^2; D = 2200 мм; H = 14695 мм
Вакуумные конденсаторы	Конденсация сокового пара и создание вакуума в системе	Вместимость трубного пространства — 2,2 м^3; межтрубного — 3 м^3
Градирня с принудительной тягой	Для системы оборотного водоснабжения отделения выпарки	Вентиляторная градирня
Газопромывочная башня	Для охлаждения электролитического хлора (хлоргаза)	Аппарат вертикальный с плоским днищем и сферической крышкой со слоем насадки из ПВХ и каплеотбойником; D = 2200 мм; H = 13800 мм
Теплообменники (холодильники) хлора	Охлаждение электролитического хлора	Теплообменник кожухотрубный; площадь теплообмена 120 м^2
Промышленный охладитель воды	Для охлаждения хлорной воды в системе циркуляции газопромывочной башни	Чиллеры-охладители; производительность 42 000 кКал/ч каждый
Теплообменник (холодильник) водорода	Охлаждение водорода	Темплообменник с оборотной водой

Представленный в таблице 2.17 перечень основного технологического оборудования не может рассматриваться как исчерпывающий.

В таблице 2.18 представлено основное природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза от загрязняющих веществ. Представленный в таблице 2.18 перечень природоохранного оборудования не может рассматриваться как исчерпывающий, поскольку возможно применение иного природоохранного оборудования.

Таблица 2.18 — Природоохранное оборудование производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Санитарная колонна (колонна абсорбции хлора)	Очистка выбросов (газовоздушной смеси — ГВС) от хлора	Вертикальный аппарат с крышкой; разрежение от минус 0,6 до минус 1,2 кПа, вместимость 82 м^3; расход ГВС — 0,0199 м^3/с; температура ГВС 30 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы — 22 м
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов на участке склада и станции испарения жидкого хлора	Вертикальный цилиндрический аппарат; расход ГВС — 0,074 м^3/с; температура ГВС 22,0 °С; эффективность очистки — до 100%; высота трубы — 17 м

2.2.5.3 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды при производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза, являются:

– удельное потребление электроэнергии и тепловой энергии;

– удельное потребление и эмиссия серной кислоты при получении хлора;

– наличие и эффективность утилизации (использования) отходов производства, содержащих серную кислоту и шламы очистки рассола, в том числе в других отраслях экономики;

– наличие и эффективность очистки или повторного использования сточных вод производства, содержащих сульфат и хлорид калия;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха (хлор, серная кислота).

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза, являются:

– наличие и близость расположения месторождений по добыче раствора хлорида калия или твердого хлорида калия — сильвина KCl с целью обеспечения производства сырьем и сохранения запасов в течение 20–40 лет;

– обеспеченность производства электроэнергией;

– обеспеченность стабильного и сбалансированного сбыта или использования (переработки) всех трех продуктов производства.

2.2.6 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве синтетической соляной кислоты

В настоящем разделе рассматриваются технологические процессы, основное и природоохранное оборудование производства синтетической соляной кислоты методом синтеза хлорида водорода с последующей абсорбцией водой.

Технология производства синтетической соляной кислоты заключается в последовательной реализации следующих технологических стадий:

– синтез хлорида водорода из хлора и водорода;

– абсорбция хлорида водорода водой с получением соляной кислоты;

– очистка или нейтрализация абгазов производства от хлорида водорода;

– получение ингибированной соляной кислоты (при необходимости);

– фасовка, хранение (складирование) и отгрузка готового продукта.

Химизм процесса производства соляной кислоты описывается следующей экзотермической химической реакцией:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 184{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

2.2.6.1 Общие сведения о производстве соляной кислоты

В настоящее время в Российской Федерации в промышленном масштабе реализованы два метода (способа) производства соляной кислоты:

– метод взаимодействия хлора и водорода с образованием хлорида водорода с последующей его абсорбцией водой с получением синтетической соляной кислоты;

– метод абсорбции водой абгазного хлорида водорода, образующегося при хлорировании органических соединений газообразным хлором, либо при окислении (сжигании) хлорорганических соединений, с получением абгазной соляной кислоты.

Основным методом производства соляной кислоты является взаимодействие хлора и водорода с образованием хлорида водорода с последующей его абсорбцией водой с получением высококачественной синтетической соляной кислоты. Данный метод позволяет получать высокочистую соляную кислоту с массовой долей HCl до 35–38%.

В отличие от первого метода получения метод абсорбции водой абгазного хлорида водорода, образующегося при хлорировании различных органических соединений газообразным хлором, характеризуется получением менее чистой, так называемой абгазной, соляной кислоты, содержащей органические примеси и активный хлор. Кроме того, в абгазной соляной кислоте массовая доля хлорида водорода составляет 20–28%, т. е. ниже, чем в синтетической соляной кислоте. Данный метод производства соляной кислоты следует рассматривать как метод получения попутной продукции — абгазной соляной кислоты в производствах хлорметанов, хлорированных парафинов, гексахлорпара-ксилола, хлорбензола, хлорированного полиэтилена и других хлорированных углеводородов.

Основные области применения соляной кислоты приведены в таблице 2.5.

В настоящем справочнике НДТ представлены сведения и технологические показатели производства синтетической соляной кислоты методом взаимодействия хлора и водорода с последующей абсорбцией образующегося хлорида водорода водой.

2.2.6.2 Описание процесса получения синтетической соляной кислоты

Технологический процесс получения синтетической соляной кислоты включает в себя следующие стадии:

– синтез хлорида водорода взаимодействием хлора и водорода в специальных печах синтеза, снабженных горелкой;

– абсорбцию хлорида водорода в абсорбционных колоннах с получением кислоты соляной синтетической технической;

– очистку и/или нейтрализацию абгазов производства;

– хранение и отгрузку соляной кислоты потребителю.

На рисунке 2.7 приведена принципиальная схема производства кислоты соляной синтетической технической, которую никоим образом не следует рассматривать как единственную схему производства кислоты соляной синтетической.

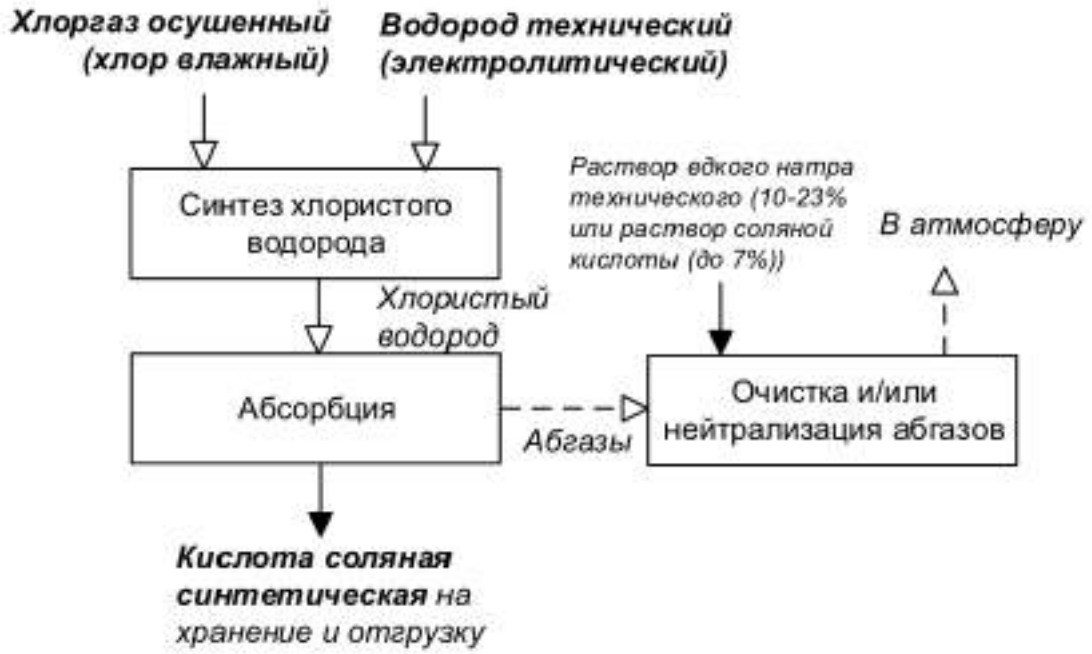

Рисунок 2.7 — Принципиальная схема производства кислоты соляной синтетической технической

Ниже в таблице 2.19 приведено основное технологическое оборудование производства синтетической соляной кислоты методом синтеза хлорида водорода из водорода и хлора с последующей абсорбцией хлорида водорода водой.

Таблица 2.19 — Основное технологическое оборудование производства синтетической соляной кислоты

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Буфер	Прием и распределение абгазного и/или электролитического хлора	Вместимость 10 м^3; Н = 2500 (4430) мм; D = 2000 мм; давление рабочее 0,6–1,5 МПа; среда — хлор
Ресивер электролитического хлора	Прием, очистка и распределение электролитического хлора	Сталь; Вертикальный цилиндрический аппарат с сифоном для отвода серной кислоты и с рубашкой, в которую подается конденсат. Диаметр – 2000 мм, высота – 4100 мм, вместимость – 10,3 м3, вместимость рубашки – 0,43 м^3

Продолжение таблицы 2.19

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Печь синтеза	Получение хлорида водорода путем синтеза хлорида водорода из абгазного хлора и/или хлора технического и водорода электролитического	1. Вертикальный цилиндрический аппарат из двух усеченных конусов, верхний конус: высота 3800 мм; диаметр верха 1100 мм; диаметр низа 1700 мм. Нижний конус: H = 1600 мм; диаметр верха 1700 мм; диаметр низа 900 мм; температура 450–580 °С; среда — хлор, водород 2. Вертикальные цилиндрические цельносварные аппараты с коническим днищем и крышкой: D = 1800 мм, H = 9660 мм; D = 1400 мм, H = 9000 мм; D = 1600 мм, H = 9000 мм; снабжены горелкой. 3. Аппарат с рубашкой D = 600 мм, H = 7500 мм, горелка состоит из двух кварцевых труб: диаметр наружный 100 мм; диаметр внутренний 50 мм 4. Цилиндрический аппарат, вместимость 25 м^3, D = 2000 мм, $P_{раб}$ — 0,06 МПа, температура 450 °С. Горелка диаметром 100 мм. Среда: хлор, водород, хлористый водород
Печь синтеза	Предназначена для синтеза хлористого водорода	Сталь15К или 20К Х18Н12М3Т, Х18Н12М2Т Вертикальный цилиндрический аппарат с толщиной стенки 12 мм. Печь имеет запальный люк, взрывную мембрану, смотровое окно, штуцер для вывода газа. Диаметр — 2000 мм. Высота — 7920 мм
Печь синтеза	Предназначена для синтеза хлористого водорода с получением особо чистой соляной кислоты.	Графитовая печь «Три в одном» состоит в том числе: синтетическая печь, кварцевая горелка, взрывная мембрана, смотровые стекла). Рабочая температура в печи синтезе: В трубном пространстве – не более 180 °С; В межтрубном — 32 ÷ 60 °С. Рабочее давление: В рубашке печи 0,4 МПа. В трубном пространстве не более 0,1 МПа. Внутренний диаметр печи — 1062 мм, высота — 11233 мм
Абсорбер	Абсорбция хлорида водорода водой	Площадь поверхности теплообмена 12,5 м^2; температура до 200 °С; среда — хлористый водород
Холодильник-абсорбер	Предназначен для получения соляной кислоты	Графит; теплообменник из пропитанного графита прямоугольной формы. Поверхность охлаждения — 29 м^2
Холодильник-абсорбер	Предназначен для получения соляной кислоты особой чистоты	Графит, сталь; редназначен для получения соляной кислоты особой чистоты. Внутренний диаметр — 1024 мм, высота — 3987 мм
Холодильник-абсорбер санитарной очистки газа	Предназначен для окончательной очистки выхлопных газов от хлористого водорода	Графит; теплообменник из пропитанного графита прямоугольной формы с поверхностью охлаждения — 29 м^2

Окончание таблицы 2.19

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Холодильник абсорбер санитарной очистки газа	Предназначен для окончательной очистки выхлопных газов от хлористого водорода	Графит, сталь; диаметр — 1200 мм, высота — 4270 мм
Хранилище соляной кислоты	Предназначено для приема, хранения и выдачи соляной кислоты технической	Стеклопластик; диаметр — 3030 мм, длина — 11150 мм, вместимость — 80 м³
Хранилище соляной кислоты	Предназначено для приема, хранения и выдачи соляной кислоты технической	Стеклопластик; Диаметр – 3030 мм, длина – 14450 мм, вместимость – 100 м³
Емкость хранения кислоты	Прием, хранение и выдача кислоты соляной синтетической технической	Стеклопластик или гуммиров. емкость; вместимость 100 м^3; L = 14 500 (14 895) мм, D = 3000 мм; среда — соляная кислота
Абсорбер	Абсорбция хлорида водорода водой	Площадь поверхности теплообмена 16 м^2, среда — соляная кислота, хлористый водород
Абсорбер	Абсорбция хлорида водорода водой	Площадь поверхности теплообмена 368 м^2; D = 1380 мм; H = 7900 мм. В трубном пространстве: температура минус 40–60 °С, давление 0,07 МПа. Среда: хлористый водород, кислота соляная. В межтрубном пространстве: давление 0,45 МПа; среда — вода оборотная
Абсорбер	Абсорбция хлорида водорода водой	Площадь поверхности теплообмена 370 м^2; D = 1480 мм; H = 6607 мм. В трубном пространстве: давление рабочее 0,07 МПа, температура рабочая минус 40–60 °С. Среда — хлористый водород, кислота соляная. В межтрубном пространстве: давление рабочее 0,30–0,45 МПа, температура рабочая 27 °С. Среда — вода оборотная
Колонна	Абсорбция хлорида водорода водой	Вместимость 2,4 м^3; давление — от атмосферного до 0,07 МПа. Температура 40–60 °С. Внутренний диаметр 600–800 мм. Высота 6012 мм. Насадка: фторопластовые кольца Рашига 50 × 50 мм. Высота насадки 3500 мм. Среда — кислота соляная
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 70 м^3, L = 8800 мм, D = 3200 мм; среда — соляная кислота
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 50 м^3, D = 2400 мм, среда — соляная кислота
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 40 м^3, D = 3000 мм, L = 5460 мм; среда — соляная кислота
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 20 м^3; L = 5500 мм; D = 2500 мм; среда — соляная кислота
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 80 м^3; среда — соляная кислота
Емкость	Прием, хранение и отгрузка кислоты соляной	Вместимость 105 м^3; давление 0,3 МПа; температура 90 °С. D = 3200 мм; L = 12000 мм. Среда — кислота соляная

Ниже приведено описание технологического процесса производства кислоты соляной синтетической, которое никоим образом не следует рассматривать как единственное и исчерпывающее описание процесса, соответствующего критеиям и показателям НДТ.

2.2.6.3 Описание стадий производства соляной кислоты

Синтез хлорида водорода

В основе синтеза хлорида водорода лежит экзотермическая химическая реакция взаимодействия технического хлора (хлоргаза) с электролитическим водородом:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 184{,}7 \text{ кДж/моль.}$$

При нагревании смеси хлора и водорода или под действием яркого света молекула хлора диссоциирует на атомы (фотохимическая диссоциация), при этом образуются два радикала хлора ($Cl_2 + hv = 2Cl^{\cdot}$), которые затем вступают в реакцию с молекулами водорода, образуя хлористый водород и радикал водорода:

$$H_2 + Cl^{\cdot} = HCl + H.^{\cdot}$$

Последний, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора, образуя хлористый водород и радикал хлора:

$$H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, образуется как бы цепь последовательных реакций, причем за счет каждой первоначально распавшейся молекулы хлора образуется в среднем сто тысяч молекул хлорида водорода, и реакция протекает с большой скоростью. Реакции подобного типа называются цепными.

В производственных условиях синтез осуществляется в специальных установках (печах синтеза), в которых водород непрерывно сгорает ровным пламенем в токе хлора, смешиваясь с ним непосредственно в факеле горелки.

Абсорбция хлорида водорода водой и получение кислоты соляной синтетической технической

Кислота соляная синтетическая техническая образуется при абсорбции (поглощении) синтезированного хлористого водорода обессоленной или иной технической водой. При абсорбции газ переходит из газообразной фазы (газовой смеси) во внутренние слои абсорбента, образуя раствор газа в жидкости. При изотермической абсорбции тепло отводится путем непосредственного охлаждения абсорбера водой.

Получение кислоты соляной синтетической технической осуществляется в последовательно установленных абсорберах или абсорбционных колоннах. Каждый абсорбер представляет собой пластинчатый теплообменник типа «Коробон» или иной аппарат для абсорбции — абсорбционную колонну. В абсорбер через трубку с боковыми отверстиями подается обессоленная или речная отстоянная вода или слабая соляная кислота, которые, поглощая хлористый водород, образуют соляную кислоту.

Хранение и отгрузка соляной кислоты

Стадия предназначена для хранения и отгрузки готового продукта потребителю, в том числе в гуммированные железнодорожные цистерны, танк-контейнеры, полимерные контейнеры объемом 1 $м^3$ или иным объемом.

Данная стадия характеризуется относительно низким удельным потреблением электроэнергии, умеренным потреблением оборотной воды, применяемой для охлаждения полученного продукта, незначительным уровнем эмиссии хлора и хлорида водорода в атмосферный воздух. Сточные воды и производственные потери на данной стадии отсутствуют.

В таблице 2.20 представлено основное природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства синтетической соляной кислоты.

Таблица 2.20— Природоохранное оборудование производства синтетической соляной кислоты

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Санитарная колонна	Очистка выбросов от хлорида водорода	Вертикальный цилиндрический аппарат с насадкой — кольцами Рашига 50 × 50 мм; D = 600–1115 мм, H = 5500–6650 мм; расход ГВС — 0,036 м^3/с; эффективность — до 100% (95–99%)
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	Высота трубы — 15 м, диаметр устья — 0,160 м, объем (расход) ГВС — 0,036 м^3/с, температура ГВС — 21,3 °С, эффективность ГОУ — до 100%
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	D = 600 мм, H = 9700 мм, высота насадки — 5000 мм, эффективность 95–99%
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	D = 800 мм, H = 4540 мм; насадка — фторопластовые кольца
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	D = 1000 мм, H = 4590 мм; насадка — фторопластовые кольца
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	D = 900 мм, H = 3500 мм; насадка — фторопластовые кольца 32 × 32 мм, 50 × 50 мм, 80 × 80 мм
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	D = 600 мм, H = 3600 мм; насадка — фторопластовые кольца 50 × 50 мм
Санитарная колонна	Очистка выбросов методом абсорбции хлорида водорода	Площадь поверхности теплообмена 12,5 м^2. Среда — соляная кислота, HCl
Санитарная колонна	Очистка выбросов методом абсорбции хлорида водорода	Площадь поверхности теплообмена 5 м^2. Среда — соляная кислота, хлористый водород
Санитарная колонна	Очистка газовых выбросов от хлорида водорода	Вместимость 7,7 м^3. Насадка — кольца Рашига 50 × 50 мм; давление 0,45 МПа; температура 40 °С. D = 1050 мм; H = 9100 мм Среда — раствор едкого натра
Санитарная колонна	Очистка выбросов от хлористого водорода	Стеклопластик; Диаметр — 0,6 м; высота — 0,4 м; высота насып. — 1,5 м

Данное производство характеризуется практически полным отсутствием отходов производства и крайне низким уровнем образования промышленных сточных вод, а общая эмиссия хлора и хлорида водорода в окружающую среду весьма незначительна. Хозяйственно-бытовые сточные воды, образующиеся в результате деятельности персонала производства, направляются на биологические очистные сооружения организации, осуществляющей водоотведение и очистку сточных вод.

2.2.6.4 Основные факторы, характеризующие охрану окружающей среды и устойчивое развитие производства соляной кислоты

Основными факторами, характеризующими охрану окружающей среды при производстве соляной кислоты, являются:

– наличие и эффективность системы улавливания отходящих газов производства (газовых выбросов) с возвратом хлорида водорода в технологический цикл;

– рекуперация тепловой энергии, выделяющейся при производстве;

– контроль загрязнения атмосферного воздуха (хлор, хлорид водорода);

– практическое отсутствие отходов производства и промышленных сточных вод.

Основными факторами, характеризующими устойчивое развитие производства соляной кислоты, являются:

– обеспеченность производства водородом и хлором;

– обеспечение стабильного сбыта и/или использования (переработки) производимой соляной кислоты.

Как правило, получаемая синтетическая соляная кислота в значительном объеме используется непосредственно самим предприятием-производителем или соседними предприятиями для производства различных хлоридов металлов:

– хлорида кальция;

– хлорида бария;

– хлорида алюминия;

– оксихлорида и полиоксихлорида алюминия,

– также для получения хлористого метила и ингибированной соляной кислоты.

2.2.7 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производства магния-сырца

Технологический процесс производства жидкого хлора включает следующие основные технологические стадии:

- очистка анодного хлоргаза от возгонов и влаги;
- компримирование анодного хлоргаза;
- сжижение анодного хлоргаза;
- наполнение контейнеров, железнодорожных цистерн жидким хлором.

Общая принципиальная схема технологического процесса производства жидкого хлора представлена на рисунке 2.8.

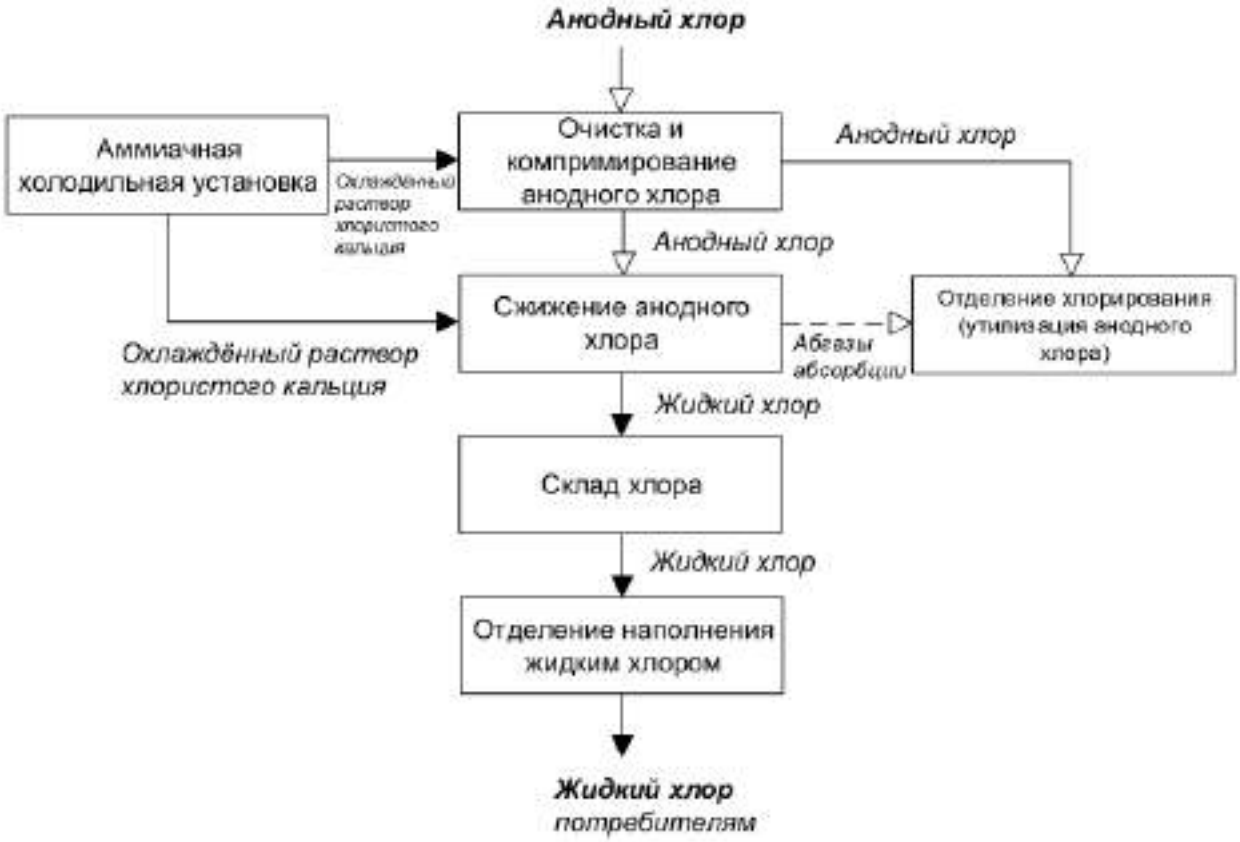

Рисунок 2.8 — Принципиальная схема производства жидкого хлора из анодного хлоргаза производства магния-сырца

Очистка анодного хлоргаза от возгонов и влаги и компримирование хлоргаза

Сырьем для производства жидкого хлора является анодный хлоргаз, получаемый при производстве магния методом электролиза.

Перед подачей на сжижение анодный хлоргаз подвергается очистке от возгонов и осушке в хлорной компрессорной. Очистка осуществляется в двух рукавных фильтрах с поверхностью фильтрации 120 кв. метра. Рукава выполнены из материала стойкого к кислой среде. Установлено 5 рукавных фильтров. Два находятся в работе, остальные на чистке или в резерве. О работоспособности фильтров судят по сопротивлению. При чистке возгоны ссыпаются в конус фильтра, откуда выпускаются через смывной коллектор в кислотную канализацию.

Осушка анодного хлоргаза осуществляется за счет поглощения влаги рабочей жидкостью компрессора - концентрированной серной кислотой.

Анодный хлоргаз после очистки и осушки по нагнетательному коллектору с давлением 0,1-0,15 МПа подается на станцию сжижения. Сжатие анодного хлоргаза осуществляется ротационным жидкостным компрессором.

Сжижение анодного хлоргаза

На станции сжижения анодный хлоргаз подвергается очистки от аэрозолей серной кислоты на стекломатах в двух последовательно установленных кассетных фильтрах.

Растворение хлора осуществляют в абсорбере. Абсорбцию ведут предварительно охлажденным до 30°С и менее тетрахлоридом титана. Хладоагентом на установке является раствор хлористого кальция, охлаждаемый на аммиачной холодильной установке

Абгазы абсорбции после очистки в специальной ловушке от аэрозолей тетрахлорида титана направляются на производство хлористого кальция в отделение хлорирования. Полученный в результате абсорбции раствор хлора в тетрахлориде титана из кубовой части абсорбера циркуляционным насосом типа через систему теплообменников подается в ректификационную колонну на разделение. Раствор хлора взаимодействует на тарелках ректификационной колонны с поступающим из кипятильников паром и стекающей флегмой. Образующийся в результате ректификации высококонцентрированный хлор частично конденсируется в дефлегматоре и стекает в виде флегмы в колонну. Несконденсировавшаяся часть хлора поступает в конденсатор, где полностью конденсируется и сливается в мерники. После их заполнения давлением осушенного воздуха жидкий хлор передавливается на склад в танки.

Наполнение контейнеров, железнодорожных цистерн жидким хлором

Жидкий хлор подается на установку розлива от одного из четырех установленных танков. Контейнеры и железнодорожные цистерны перед заполнением подвергаются специальной подготовке, предусмотренной ФНП. Передавливание жидкого хлора из танка на розлив, продувку контейнеров и железнодорожных цистерн осуществляют сжатым осушенным воздухом. На линии сжатого осушенного воздуха установлен обратный клапан, предназначенный для предотвращения поступление хлора в линию сжатого воздуха. Наполнение контейнеров и железнодорожных цистерн осуществляют при помощи тензометрических весоизмерительных устройств.

В таблице 2.21 представлено описание технологического процесса производства жидкого хлора из анодного хлоргаза производства магния-сырца.

Таблица 2.21 — Описание технологического процесса производства жидкого хлора из анодного хлоргаза производства магния-сырца

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Анодный хлоргаз	Очистка анодного хлоргаза от возгонов и влаги	Очищенный анодный хлор			Рукавный фильтр
Очищенный анодный хлор	Компримирование анодного хлоргаза	Очищенный анодный хлор		Компрессор, кассетнй фильтр	
Очищенный анодный хлор	Сжижение анодного хлоргаза	Жидкий хлор	Хлор	Абсорбер, ректификационная колонна, конденсатор	

В таблице 2.22 представлено основное технологическое оборудование, используемое в производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производства магния-сырца.

Таблица 2.22— Основное технологическое оборудование производства жидкого хлора из анодного хлоргаза проивзодства магния-сырца

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Хлорный компрессор	Сжатие анодного хлоргаза	Производительность — 30 $м^3$/мин. Напор — 1,75 $кгс/см^2$
Циркуляционный насос	Перекачивание раствора хлора	ЦГ 50/5015-1К
Ректификационная колонна	Разделение раствора хлора	Цилиндрический аппарат с массообменными тарелками
Сборник-кипятильник	Сбор раствора	Мощность нагревателей — 320 кВт
Компрессор	Сжатие газа	Холодопроизводительность — 1100 тыс. ккал/час Число степеней сжатия — 2

Таблица 2.23 – Природоохранное оборудование производства жидкого хлора из анодного хлоргаза проивзодства магния-сырца

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Рукавный фильтр	Очистка анодного хлоргаза	Поверхность фильтрации — 120 $м^2$

2.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Основными видами воздействия на окружающую среду, связанными с производством водорода, хлора и гидроксида натрия (гидроксида калия), являются потребление электроэнергии, тепловой энергии и загрязнение атмосферного воздуха загрязняющими веществами.

Стадия электролиза насыщенного раствора хлорида натрия или хлорида калия связана с существенным потреблением электроэнергии и является основным источником электромагнитного излучения и воздействия на рабочую зону производства.

Основными видами воздействия на окружающую среду, связанными с производством хлорида водорода и соляной кислоты, являются незначительное загрязнение атмосферного воздуха загрязняющими веществами на стадии синтеза хлорида водорода

К промышленным источникам эмиссий в окружающую среду или объектам негативного воздействия на окружающую среду относятся любые предприятие, установка, технологический процесс, производственный объект, потребляющие электрическую и/или тепловую энергию и выделяющие в окружающую среду загрязняющие вещества в виде выбросов в атмосферный воздух, сбросов сточных вод в водные объекты или

в виде отходов производства и потребления, которые подлежат обработке, размещению, утилизации или обезвреживанию. Конкретные источники эмиссий — это предприятия, осуществляющие инвентаризацию выбросов и/или сбросов загрязняющих веществ, отходов и специальный учет эмиссий (производственный экологический контроль) от источников негативного или любого техногенного воздействия. На основании указанного учета эмиссий по предприятиям отрасли и была выполнена оценка текущих уровней эмиссий в окружающую среду и потребления ресурсов.

2.3.1 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

2.3.1.1 Характеристика используемого сырья, материалов и образующихся продуктов производства

В качестве основных видов исходного сырья в производстве используются:

– твердая каменная (поваренная) соль (галит) различных месторождений, например, привозная каменная соль Соль-Илецкого месторождения, каменная соль Яр-Бишкадакского месторождения или Камская поваренная соль;

– раствор хлорида натрия или так называемый сырой рассол, получаемый методом подземного выщелачивания каменной соли и содержащий 280–315 г/дм^3 NaCl, например раствор натрия хлорида (каменной соли), выпускаемый по стандарту организации.

Выход продуктов по току электролиза находится в пределах 95–98%.

В результате электролиза раствора хлорида натрия получаются полупродукты:

– электролитическая щелочь (электрощелока) с массовой долей NaOH в пределах 11–13%, или 115–140 г/дм^3;

– электролитический хлор или хлоргаз, содержащий хлор, — 52,52% (об.); воду — 46,17% (об.), кислород — 0,5% (об.), азот — 0,11% (об.) и водород — 0,11% (об.);

– электролитический водород, содержащий 72,83% водорода, 27,17% воды и 0,4–0,5% (об.) кислорода.

В результате всего хлорщелочного производственного процесса получаются следующие товарные продукты или продукты, используемые на самом предприятии в смежных производствах:

– едкий натр технический марки РД (раствор диафрагменный);

– электролитический хлор или хлоргаз осушенный;

– жидкий хлор;

– электролитический водород осушенный.

2.3.1.2 Потребление сырья, материалов и энергоресурсов в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

В таблице 2.24 приведен расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза (едкого натра технического марки РД) с учетом одновременного получения (производства) 875–

890 кг охлажденного, осушенного и компримированного (или жидкого) хлора и 25–30 кг (или 270–290 нм^3) охлажденного и осушенного водорода.

Таблица 2.24— Показатели сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или раствор 310 г/дм^3 NaCl в пересчете на 100% NaCl	кг/т	1485	1720
Натр едкий технический или электрощелока в пересчете на 100% NaOH	кг/т	0,8	28,9
Сода кальцинированная или карбонизированная электрощелока на 100%	кг/т	15,0	40,0
Полиакриламид в пересчете на сухой	кг/т	0,03	0,05
Кальций хлористый технический	кг/т	21,0	25
Кислота соляная техническая в пересчете на 100% HCl	кг/т	3,8	47,1
Вода обессоленная	м^3/т	0,8	1,8
Вода для растворения соли (вода речная отстоянная или питьевая)	кг/т	4454	16800
Асбест хризотиловый (хризотил)	кг/т	0,10	0,244
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100%	кг/т	11,0	28,9
Песок перлитовый	кг/т	0	0,15
Никель сернокислый 100% или никель хлорид (II) 6-водный, марка ч	кг/т	0,003	0,0038
	кг/т	0,0007	0,009
Рутений 100%	г/т	0,025	0,03
Иридий 100%	г/т	0,047	0,06
Натрия тиосульфат на 100%	кг/т	0,30	0,60
Натрия сульфит на 100%	кг/т	0,092	0,15
Натрия гидросульфид на 100%	кг/т	0,56	0,728
Вода оборотная или захоложенная	м^3/т	30	301
	м^3/т	20	150
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч/т	2200	2500
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч/т	13,3	500
Тепловая энергия в паре	ГДж/т	8,7	187
Воздух осушенный технологический	м^3/т	44	270
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж/т	335	670
Холод с температурой минус (29 ± 2) °С	МДж/т	25	
Азот газообразный технический	м^3/т	6,5	11,0

Производство водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза характеризуется относительно низким или умеренным сырьевым индексом, находящимся в пределах 1537–1891 кг/т 100% NaOH (без учета воды на растворение соли и выпаривание электрощелоков).

2.3.1.3 Выход основных и попутных продуктов при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

В таблице 2.25 приведены выходы полупродуктов, основных и попутных продуктов при производстве 1 т едкого натра технического марки РД (в пересчете на 100%) диафрагменным методом электролиза.

Таблица 2.25— Выход основных и попутных продуктов при производстве 1 т 100%-ного гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Продукция, полупродукты, попутные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единицы измерений	Выход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Едкий натр жидкий	т	1,00	1,00
Хлор электролитический или хлоргаз осушенный в пересчете на 100%	т	0,880	0,913
Водород электролитический (технический) марки А	т	0,025	0,031
Кислота серная для регенерации и нейтрализации на 100% H_2SO_4	кг	11,0	28,85
Рассол обратный 310 г/дм^3 NaCl	кг	94	124
Синтетический сырьевой материал МФН	т	0,36	0,49

2.3.1.4 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблицах 2.26–2.28.

Основные выбросы загрязняющих веществ, включая хлор и серную кислоту, образуются на стадии охлаждения, осушки, компримирования или сжижения хлора. Образующиеся промышленные выбросы подвергаются очистке от хлора с применением абсорбционных санитарных колонн.

Таблица 2.26 — Выбросы загрязняющих веществ веществ в атмосферный воздух в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Колонны сушки хлора; хлорный компрессор; стационарные источники	Хлор (производство хлора)	Хемосорбция, абсорбция щелочным раствором	0,001	0,04	0,0205

Окончание таблицы 2.26

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Электролизер выпарные аппараты; стационарные источники	Гидроксид натрия (производство едкого натра, каустика)	—	0,005	0,1023	0,054
Стадия сушки хлора; установка регенерации серной кислоты	Серная кислота (производство хлора)	—	0,002	0,051	0,026

Таблица 2.27 — Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Колонна отпарки хлорной воды	Хлор активный	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения или в гидротехническое сооружение	Нейтрализация тиосульфатом натрия или NaHS	0	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$	–
Стадия очистки рассола	Хлорид-анион (хлориды)		Использование для получения рассола	2,4	250	126
Промывка центрифуг и оборудования	Сульфат-анион (сульфаты)		—	0,15	115	57,6

Таблица 2.28— Отходы производства и потребления в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Шлам растворения поваренной соли	4	Приготовление рассола	—	10	64	–
Шлам очистки рассола	4	Очистка рассола	—	35	53	–
Шлам от зачистки емкостей от поваренной соли	4	Емкости приготовления рассола	—		38,74	38,74
Шлам от зачистки оборудования производства кальцинированной соды	4	Зачистка оборудования отделения рассолоочистки	—		0,3	–
Шлам гипсовый со стадии вывода сульфат-ионов	4	Очистка обратного рассола от сульфатов	—		28,65	28,65
Асбест хризоти-ловый, загрязненный хлористым натрием	4	Замена асбополимерной диафрагмы	—	0,1	0,31	–
Шлам асбестовый, незагрязненный опасными веществами	4	Ремонт электролизеров	—	0,1	0,2	0,15
Отходы асбеста в кусковой форме	4	Замена асбестовой диафрагмы	—	0,085	0,1	0,09
Кислота серная отработанная при осушке хлора в производстве хлора	2	Стадия осушки хлора	Регенерация (выпаривание)	0,01	25	–
Кольца Рашига, загрязненные сульфат-ионами	5	Стадия охлаждения и осушки	—		0,19	–
Отходы зачистки емкостей хранения щелоков в производстве гидроксида натрия	3	Чистка емкостного парка от электро-щелоков и каустика	Использование для нейтрализации	0,144	0,7	0,445
Отходы антикоррозионной резины при обслуживании оборудования для хранения химических коррозионно-активных продуктов	4	Ремонт крышек электролизеров	—		0,051	0,026

2.3.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

В качестве основных видов исходного сырья в производстве используются:

– твердая каменная (поваренная) соль (галит, хлорид натрия), выпускаемая по техническим условиям;

– сырой рассол хлорида натрия, получаемый подземным выщелачиванием каменной соли и содержащий 280–315 г/дм^3 NaCl.

В качестве ионообменной смолы на стадии ионообменной очистки раствора хлорида натрия от ионов кальция и магния используется катионная ионообменная.

Выход хлора по току электролиза находится в пределах 93–98%.

Выход водорода по току электролиза составляет 98–99%.

В результате электролиза раствора хлорида натрия получаются полупродукты:

– электролитическая щелочь (католит) с массовой долей NaOH в пределах 31–33% или едкий натр технический марки РМ-В, который находит только ограниченное применение как товарный продукт;

– электролитический хлор, или хлоргаз, содержащий хлор, — не менее 52,52% (об.); воду — 46,17% (об.), кислород — 1,09% (об.), азот — 0,11% (об.) и водород — 0,11% (об.);

– электролитический водород, содержащий 72,83% водорода и 27,17% воды.

В результате всего хлорщелочного производственного процесса получаются следующие товарные продукты или продукты, используемые на самом предприятии в смежных производствах:

– едкий натр технический марок РМ-А, РМ-Б или РМ-В (раствор мембранный) или по иным техническим условиям (стандартам);

– электролитический хлор или хлоргаз осушенный;

– жидкий хлор;

– электролитический водород осушенный.

2.3.2.1 Потребление сырья, материалов и энергоресурсов производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Расход сырья, материалов и энергоресурсов производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза на 1 тонну едкого натра марки РМ в перечете на 100% NaOH приведен в таблице 2.29.

Таблица 2.29— Показатели потребления сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т раствора едкого натра марки РМ (на 100 % NaOH) мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или рассол хлорида натрия в пересчете на 100% NaCl	кг	1485	1860

Окончание таблицы 2.29

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Натр едкий технический или электрощелока в пересчете на 100% NaOH	кг	2,0	170
Сода кальцинированная или карбонизированная электрощелока на 100%	кг	15,0	89
Полиакриламид в пересчете на сухой	кг	0,0205	0,05
Кислота соляная техническая в пересчете на 100% HCl	кг	14,2	54,3
Вода для растворения соли (вода речная отстоянная)	т	4,454	5,90
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100%	кг	–	29
Вода обессоленная	$м^3$	0,8	1,5
Натрия тиосульфат на 100%	кг	0,50	0,60
Вода оборотная	$м^3$	10 ГДж	10,9 ГДж
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч	2200	2500
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч	13,3	15,0
Тепловая энергия в паре	МДж	921	2250
Воздух осушенный технологический	$м^3$	60	270
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж	15	25
Азот газообразный технический	$м^3$	-	-
Диоксид углерода	кг	45	52
Деминерализованная вода	$м^3$	2,5	2,55
Хелатная смола	л	0,010	0,02
Ионообменная мембрана	$м^2$	0,006	0,0085
Сульфит натрия технический 95%	кг	2	4
Мраморная крошка	т	0,00138	0,00145

Производство водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза характеризуется низким сырьевым индексом — в пределах 1516–1973 кг/т (без учета воды на растворение каменной соли и на выпарку католита).

2.3.2.2 Выход основных и попутных продуктов, энергоресурсов в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

В таблице 2.30 приведены выходы основных, попутных продуктов и полупродуктов в производстве 1 т едкого натра технического марки РМ (в пересчете на 100% NaOH) мембранным методом электролиза.

Таблица 2.30— Выход основных и попутных продуктов при производстве 1 т раствора едкого натра марки РМ (на 100% NaOH) мембранным методом

Продукция, полупродукты, попутные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единицы измерений	Выход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Едкий натр жидкий марки РМ	т	–	1,00
Хлор электролитический или хлоргаз в пересчете на 100% Cl_2	т	0,885	0,896
Водород электролитический или технический в пересчете на 100% H_2	т	0,0236	0,031
Серная кислота отработанная	кг	–	29

2.3.2.3 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблицах 2.31–2.33.

Основные выбросы загрязняющих веществ, включая хлор и серную кислоту, образуются на стадии охлаждения, осушки, компримирования или сжижения хлора. Образующиеся промышленные выбросы от организованных стационарных источников выбросов, как правило, подвергаются очистке от хлора с применением абсорбционных санитарных колонн.

В тех случаях, когда электролитический хлор не подвергают сушке с использованием концентрированной серной кислоты или олеума, выбросы серной кислоты отсутствуют как таковые.

Таблица 2.31 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Труба рассеивания, аэрационный фонарь	Хлор (производство хлора)	Абсорбция раствором щелочи	0,001	0,04	–
Стадия сушки хлора	Серная кислота (производство хлора)	—	0, 01	0,02	–
Емкости хранения щелочи	Натрий гидроксид NaOH (производство едкого натра)	—	0,02	0,08	0,05

Таблица 2.32— Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Колонна отпарки хлорной воды	Хлор активный	В централизованную систему отведения и на биологические очистные сооружения	–	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$	–
Стадия очистки рассола	Хлорид-анион (хлориды)	В централизованную систему отведения и на биологические очистные сооружения	1,4	245,4	123,9
Промывка центрифуг и оборудования	Сульфат-анион (сульфаты)	В централизованную систему отведения и на биологические очистные сооружения	0,1	113,2	56,7

Таблица 2.33— Отходы производства и потребления в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Серная кислота, отработанная при осушке хлора	2	Стадия сушки хлора, газопромывочная башня	—	0,024	0,20	0,03
Шлам фильтр-пресса	5	Фильтр-пресс стадии рассолоочистки	—	–	55,7	55,7

2.3.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Производство водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза характеризуется умеренным уровнем эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду, относительно низким сырьевым индексом технологии и крайне высоким уровнем потребления электроэнергии, что связано со спецификой электрохимического метода получения едкого натра.

2.3.3.1 Потребление сырья, материалов и энергоресурсов в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

В качестве основных сырьевых компонентов в производстве используется твердая каменная соль (галит) различных месторождений, например, привозная каменная соль Соль-Илецкого месторождения, каменная соль Яр-Бишкадакского месторождения, или рассол хлорида натрия, получаемый методом подземного выщелачивания каменной соли, например, раствор натрия хлорида, выпускаемый по стандарту организации.

В качестве ртути металлической на стадии электролиза с ртутным катодом используется ртуть металлическая марок $Р_1$, $Р_2$ или $Р_3$ или регенерированная ртуть.

Выход продуктов по току электролиза составляет не менее 95%.

В результате электролиза раствора хлорида натрия получаются продукты:

– электролитический хлор или хлоргаз, содержащий 98,3% хлора, 1% воды и 0,7% кислорода, и который после охлаждения, осушки и компримирования превращается в товарный хлор жидкий;

– электролитический водород, содержащий 75% водорода и около 25% воды;

– натр едкий технический марки РР или натр едкий очищенный с массовой долей NaOH до 50%, которые используются в том числе для производства твердого едкого натра марки РР или твердого едкого натра по стандартам организаций.

Расход основных видов сырья, материалов и энергоресурсов производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза на 1 тонну гидроксида натрия (100%) приведен в таблице 2.34.

Таблица 2.34 — Потребление сырья, материалов, энергоресурсов на производство 1 т едкого натра марки РР в пересчете на 100% NaOH ртутным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или сырой рассол хлорида натрия на 100% NaCl	кг	1485	2388
Едкий натр технический в пересчете на 100% NaOH	кг	7,8	43,1
Кислота соляная синтетическая в пересчете на 100% HCl	кг	6,3	38
Сода кальцинированная в пересчете на 100% Na_2CO_3	кг	0,31	22,1
Полиакриламид (флокулянт) 100%	кг	0,15	0,9
Хлорид кальция 32%-ный $CaCl_2$	кг	8,1	32,1

Окончание таблицы 2.34

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Натрия гидросульфид NaHS или натрия тиосульфат $Na_2S_2O_3$	кг	0,038	0,045
		0,3	3,1
Ртуть металлическая P_1, P_2, P_3	г	4,9	55
Вода обессоленная	$м^3$	0,8	2,63
Кислота серная концентрированная или олеум на 100% H_2SO_4	кг	14,5	50,0
Песок кварцевый фракционированный ГК, ГКФ крупный 1,6–1,0	кг	–	0,32
Поглотители химические паров ртути или углеродный поглотитель	кг	–	0,15
Вода производственная	$м^3$	0,31	12,1
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч/МДж	2800/10080	3293/11855
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч/МДж	55/198	140/223
Тепловая энергия в паре	МДж	837	9650
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж	778	800
Холод с температ. минус (29 ± 2) °С	МДж	12	30
Вода оборотная	$м^3$	36,8	914
Воздух осушенный (сжатый)	$нм^3$	44	170
Азот газообразный	$нм^3$	2,9	64,2

Производство водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза характеризуется относительно низким сырьевым индексом, находящимся в пределах 1522,5–2574,1 кг/т (без учета воды, необходимой для растворения соли, приготовления рассола и разложения амальгамы натрия).

2.3.3.2 Выход основных и попутных продуктов, энергоресурсов в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Производство водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза связано с высоким уровнем потребления электроэнергии, что обусловлено спецификой электрохимического процесса производства, а также связано с умеренным потреблением оборотной воды и холода, что обусловлено необходимостью охлаждения и компримирования хлора на стадии получения жидкого хлора.

2.3.3.3 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблицах 2.35–2.37.

Основные выбросы загрязняющих веществ, включая хлор и серную кислоту, образуются на стадии охлаждения, осушки, компримирования или сжижения хлора. Образующиеся промышленные выбросы подвергаются очистке от хлора с применением абсорбционных санитарных колонн.

В тех случаях, когда электролитический хлор не подвергают сушке с использованием концентрированной серной кислоты или олеума, выбросы серной кислоты в атмосферный воздух отсутствуют как таковые.

Таблица 2.35— Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% NaOH продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Основное оборудование; турбокомпрессоры	Хлор (производство хлора)	Абсорбция щелочным раствором	0,005	0,15	0,05
Колонны сушки хлора; установка регенерации отработанной серной кислоты	Серная кислота (производство хлора)	Абсорбция щелочным раствором	0,0014	0,008	0,0047
Основное оборудование	Ртуть (производство едкого натра)	Абсорбция на угле	0,0002	0,03	0,006
Основное оборудование	Натрий гидроксид, NaOH (производство едкого натра, каустика)	—	0,001	0,071	0,036

Таблица 2.36 — Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Колонна отпарки хлорной воды	Хлор активный	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения или в гидротехническое сооружение	Нейтрализация тиосульфатом натрия или NaHS	–	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$	–

Окончание таблицы 2.36

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Стадия выпарки соли	Хлорид-анион (хлориды)	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения или в гидротехническое сооружение	Использование для получения рассола	–	1300	645
Стадия выпарки соли	Сульфат-анион (сульфаты)		Очистка от сульфатов и возврат в цикл	–	1,0	0,86
Сборник сточных вод	Ртуть		—	–	0,0002	0,0001

Таблица 2.37— Отходы производства и потребления в производстве водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Серная кислота, отработанная при осушке хлора	2	Стадия сушки хлора	Концентрирование кислоты	–	21,2	—
Шлам солераст-ворения и рассолоочистки (в том числе анолита)	4	Стадии очистки рассола и очистки анолита	—	–	48,5	41,5
Насадка графитовая отработанная после демеркуризации	4	Демеркуризация графитовой насадки разлагателей	Промывка водой	0,02	0,10	0,1
Песок отработанный от песчаных фильтров	4	Стадия очистки сточных вод (фильтрации)	—	–	1,20	1,0
Шлам с установки реагентной очистки сточных вод от ртути	4	Фильтрация суспензии сточных вод реагентной очистки	Демеркуризация, промывка водой	–	1,0	1,0
Резина, отработанная из производства хлора и едкого натра	4	Замена отработанных резиновых материалов	Промывка водой	–	0,6	0,6

Продолжение таблицы 2.37

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Резиноасбестовые отходы (изделия отработанные)	4	Замена уплотнительных материалов	Промывка водой	–	0,06	0,06
Ткань фильтровальная отработанная	4	Замена фильтровальной ткани	Демерку-ризация, промывка водой	–	0,1	0,1
Углеродный поглотитель ртути отработанный производства хлора и едкого натра	4	Очистка водорода от паров ртути в адсорберах, очистка абгазов печей прокалки шлама	—	–	0,04	0,04
Смола ионообменная отработанная в производстве хлора и едкого натра	5	Очистка сточных вод от ртути в производстве хлора и каустика	Промывка раствором NaOH и водой	–	0,45	0,225
Отходы ртутьсодержащие при зачистке оборудования произ-водства хлора и каустика	3	Чистка карманов электролизеров и другого обо-рудования	Термическая регенерация ртути в печах	1,7	3,0	2,0
Неорганический остаток термической регенерации металлической ртути из ртутьсо-держащих отхо-дов производства хлора и каустика ртутным методом	3	Установка термической регенерации ртути (обезвреживания ртутьсодержащих отходов)	Использование для ликвидации карьеров, гидротехнических сооружений (ГТС)	1,4	3,0	1,5
Осадок отстаивания рассола, отработанного при регенерации фильтра очистки анолита в производстве хлора и каустика ртутным методом	4	Зачистка емкостей стадии очистки анолита	Промывка водой, использование для ликвидации карьеров, ГТС	0,3	0,7	0,37
Фторопласт отработанный в производстве хлора и каустика	4	Замена отработанных изделий из фторопласта	Промывка водой	–	0,1	0,1
Смесь осадков механической и физико-химической очистки сточных вод производства хлора и каустика ртутным методом	1	Зачистка оборудования производства хлора и каустика ртутным методом	Термическая регенерация ртути	0,14	1,5	0,82

Окончание таблицы 2.37

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Ионообменная смола, отработанная при очистке сточных вод производства хлора и каустика ртутным методом	1	Очистка сточных вод производства хлора и каустика ртутным методом	—	0,01	0,5	0,255
Уголь активированный, загрязненный ртутью при очистке сточных вод производства хлора и каустика ртутным методом	1	Очистка продуктов и отходящих газов в производстве хлора и каустика	—	0,01	0,08	0,045
Отходы термической регенерации из ртутьсодержащих отходов производства хлора и каустика ртутным методом	1	Установка термической регенерации ртути	—	0,12	1,0	0,56

2.3.4 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Производство твердого гидроксида натрия характеризуется низким уровнем эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду, низким сырьевым индексом технологии и высоким уровнем потреблением тепловой энергии, что связано со спецификой метода получения твердого едкого натра — выпариванием водных растворов едкого натра.

2.3.4.1 Потребление сырья, материалов и энергоресурсов в производстве твердого гидроксида натрия

В качестве основного сырьевого компонента в производстве используется натр едкий марки РР или марки РД, натр едкий очищенный, или раствор едкого натра, выпускаемый по иным техническим условиям (стандартам организации).

Расход основных видов сырья, материалов и энергоресурсов производства твердого гидроксида натрия на 1 т продукта (100% NaOH) приведен ниже в таблице 2.38.

Таблица 2.38 — Расход сырья, материалов, энергоресурсов на производство 1 т твердого едкого натра (чешуированного или гранулированного) в пересчете на 100% NaOH

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Натр едкий очищенный или натр едкий марки РР в пересчете на 100% NaOH	кг	1001,0	1041,8
Сахар-песок	кг	0,049	0,058
Теплоноситель — дифенил (динил)	кг	0,18	0,20
Натрий азотистокислый	кг	–	0,066
Селитра калиевая техническая	кг	–	0,061
Водород технический	тм^3	0,35278	0,38512
Кислород газообразный технический, 95%	тм^3	0,14909	0,16132
Природный газ	тм^3	0,1053	0,1242
Пар	Гкал	0,0084	0,30
Холод (июнь – сентябрь)	Гкал	–	8,0
Вода химочищенная или обессоленная (или речная)	м^3	25,7 (90)	71 (91)
Вода оборотная	м^3	108,4	150,9
Электроэнергия	тыс. кВт·ч	0,0408	0,0850
Воздух сжатый (осушенный)	нм^3	0,0079	8,6

Производство твердого едкого натра характеризуется низким сырьевым индексом, находящимся в пределах 1001,5–1042 кг/т (без учета расхода энергоносителей и воды).

2.3.4.2 Выход основных и попутных продуктов, энергоресурсов в производстве твердого гидроксида натрия

Производство твердого едкого натра не связано с образованием каких-либо попутных продуктов и энергоресурсов, что обусловлено особенностью технологического процесса производства.

2.3.4.3 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены ниже в таблицах 2.39–2.41.

Основные выбросы загрязняющих веществ — оксид углерода, метана, гидроксида натрия — образуются соответственно на стадии нагрева теплоносителя (при сжигании природного газа) и на стадии кристаллизации (чешуирования или гранулирования) и фасовки твердого едкого натра.

Таблица 2.39 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% NaOH т продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Стадия нагрева теплоносителей (в составе дымовых газов)	Углерода оксид	–	0,053	0,3	0,16
	Метан	–	0,01	–	–
Стадия нагрева теплоносителей (в составе дымовых газов)	Азота диоксид	–	0,03	0,10	0,07
	Азота осид	–	0,01	0,02	0,012
Стадия кристалллизации (чешуирования, гранулирования)и стадия фасовки продукта	Натрия гидроксид, NaOH	–	0,001	0,12	0,07

Таблица 2.40 — Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% NaOH, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Сборник сточных вод	Сульфат-анион (сульфаты)	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения или в гидротехническое сооружение	–	1,31	–
	Хлорид-анион (хлориды)		–	5,22	–

Таблица 2.41 — Отходы производства и потребления в производстве твердого гидроксида натрия (едкого натра)

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на тонну продукции, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Отходы производства основных ор-ганических химиических веществ прочих (продукты разложения дифенильной смеси	1	Процесс разложения дифенильной смеси при производстве натра едкого	Термическое сжигание		0,9	0,53
Отходы солевых теплоносителей в виде нитрит-нитратных смесей	3	Замена неорганического теплоносителя	—		0,82	0,41

2.3.5 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

2.3.5.1 Потребление сырьевых материалов при производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

В качестве основного и единственного исходного сырья в производстве используется твердая соль калия — калий хлористый технический марки А.

В качестве ионообменной смолы на стадии ионообменной очистки раствора хлорида калия от ионов кальция и магния используется катионная ионообменная смола.

Выход продуктов по току электролиза составляет не менее 95%.

В результате электролиза раствора хлорида калия получаются:

– электролитическая щелочь едкого кали (католит) с массовой долей КОН 30 %;

– электролитический хлор или хлоргаз, содержащий 98,3% хлора, 1% воды и 0,7% кислорода;

– электролитический водород, содержащий 73% водорода и 27% воды.

В результате всего хлорщелочного производственного процесса получаются следующие товарные продукты или продукты, используемые на самом предприятии в смежных производствах:

– калия гидрат окиси технический];

– электролитический хлор или хлоргаз осушенный;

– жидкий хлор;

– электролитический водород осушенный.

В таблице 2.42 приведен удельный расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида калия мембранным методом электролиза.

Таблица 2.42 — Расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% КОН	
		минимальный	максимальный
Калий хлористый технический или раствор KCl в пересчете на 100% KCl	кг	1460	1480
Едкое кали жидкое в пересчете на 100% КОН	кг	15,0	16,0
Карбонат калия гранулированный в пересчете на 100%	кг	9,0	10,0
Карбонат бария в пересчете на 100%	кг	10,3	11,5
Флокулянт (полиакриламид)	кг	0,01	0,017
Перекись водорода 35%	кг	0,3	0,4
Кислота соляная синтетическая в пересчете на 100% HCl	кг	21,8	25,0
Вода для растворения хлорида калия (вода речная отстоянная)	т	4,80	5,84
Альфа-целлюлоза	кг	0,13	0,14
Вода обессоленная	$м^3$	0,8	1,0
Вода оборотная (охлаждающая)	$м^3$	60	67
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч	1550	1650
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч	45,2	60
Тепловая энергия в паре	ГДж	2,13	2,56
Воздух технологический	$м^3$	41,8	50,0
Сжатый воздух КИПиА	$м^3$	15,0	16,5
Азот газообразный технический	$нм^3$	5,5	12,5

Производство водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза характеризуется низким сырьевым индексом, находящимся в пределах 2315,5–2532 кг/т (без учета воды, используемой для растворения хлорида калия).

2.3.5.2 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблицах 2.43–2.5

Основные выбросы загрязняющих веществ, включая хлор и серную кислоту, образуются на стадии охлаждения, осушки, компримирования или сжижения хлора. Образующиеся промышленные выбросы подвергаются очистке от хлора с применением абсорбционных санитарных колонн.

Таблица 2.43 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса сбросов ЗВ после очистки в расчете на 1 тонну 100 % КОН, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Труба рассеивания, аэрационный фонарь	Хлор (производство хлора)	–	0,001	0,01	–
Емкости хранения едкого кали	Калия гидроксид, КОН (производство едкого кали)	–	0,02	0,08	–

Таблица 2.44— Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Масса сбросов ЗВ после очистки в расчете на 1 тонну 100% КОН, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Хлорид-анион (хлориды)	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения	–	1,0	110	55
Сульфат-анион (сульфаты)		–	–	5	2,5

Таблица 2.45— Отходы производства и потребления в производстве водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну 100% КОН, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Шламовая суспензия (зашламованная вода)	4	Стадия очистки раствора хлорида калия	—	8350	9190	—
Шлам после пресс-фильтра	3	Стадия очистки рассола, фильтр-пресс	Нет	0,05	0,9	—
Отработанный песок после песочных фильтров	5	Песочные фильтры рассола	Нет	—	—	—
Отработанный активированный уголь	4	Фильтр дехлорирования рассола	Нет	—	—	—

2.3.6 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве синтетической соляной кислоты

2.3.6.1 Потребление сырьевых материалов при производстве синтетической соляной кислоты

В качестве двух основных сырьевых материалов в данном производстве используются хлоргаз или осушенный электролитический хлор или испаренный хлор и электролитический водород осушенный.

Выход продукта по хлору составляет около 100%.

В результате производственного процесса получается один-единственный продукт: кислота соляная синтетическая.

Производство синтетической соляной кислоты связано с очень низким уровнем потреблением электроэнергии и тепловой энергии, что обусловлено относительно незначительным количеством и низкой энергоемкостью основного технологического оборудования, потребляющего электроэнергию, и значительной экзотермичностью процесса синтеза хлорида водорода из водорода и хлора (184,7 кДж/моль).

В таблице 2.46 приведен удельный расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т синтетической соляной кислоты в пересчете на 100% HCl.

Таблица 2.46— Расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т синтетической соляной кислоты в пересчете на 100% HCl

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% HCl	
		минимальный	максимальный
Водород технический марка А или Б электролитический) в пересчете на 100% H_2	кг ($нм^3$)	30,2 (326)	46,4 (516)
Хлор электролитический (хлоргаз) или хлор осушенный, или хлор абгазный, или хлор испаренный в пересчете на 100%	кг	953,4	977,4
Вода обессоленная или вода речная отстоянная	$м^3$	1,66	2,23
	$м^3$	1,66	5,7
Натр едкий технический или натр едкий очищенный в пересчете на 100% NaOH	кг	0,6	1,42
Электроэнергия 380 В	МДж	1,37 кВт·ч	13,6 кВт·ч
Тепловая энергия	МДж	0,00018	550
Вода оборотная	МДж	174	4847
Вода оборотная (охлаждающая)	$м^3$	60	150
Воздух технологический сухой	$нм^3$	10,1	35,8
Воздух КИПиА	$нм^3$	1,72	2,7
Азот газообразный	$м^3$	2,3	38,4

Производство соляной кислоты характеризуется низким сырьевым индексом, находящимся в пределах 1002,7–1023,8 кг на 1 т 100% хлорида водорода (соляной кислоты), что обусловлено простотой химического процесса синтеза хлорида водорода, практически 100%-ной конверсией исходных реагентов и практически 100%-ным выходом целевого продукта по хлору.

2.3.6.2 Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве синтетической соляной кислоты

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблицах 2.47–2.48.

Основные выбросы загрязняющих веществ, включая хлор и хлористый водород, образуются на стадиях синтеза и абсорбции хлорида водорода. Образующиеся промышленные выбросы подвергаются очистке от хлора с применением абсорбционных санитарных колонн.

Отходы в данном производстве не образуются.

Образование сточных вод в данном производстве незначительно и в основном сводится к образованию хозяйственно-бытовых сточных вод, образующихся при деятельности персонала производства.

Таблица 2.47 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве синтетической соляной кислоты

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну 100% HCl, кг		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Печи синтеза хлорида водорода	Хлор	Абсорбция водой и нейтрализация раствором тиосульфата или гидросульфида натрия	0,0001	0,7	0,35
Абсорберы и санитарные колонны	Хлористый водород (гидрохлорид)	Абсорбция водой и нейтрализация раствором щелочи	0,005	1,7	0,85

Таблица 2.48— Сбросы загрязняющих веществ в водный объект от производства синтетической соляной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну 100% HCl, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Хлорид-анион (хлориды)	В централизованную систему водоотведения и на биологические очистные сооружения	—	–	10,0	–
Сбросы в водный объект сточных вод от производства синтетической соляной кислоты отсутствуют.					

2.3.7 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производтва магния-сырца

2.3.7.1 Потребление сырьевых материалов при производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производтва магния-сырца

Потребление сырьевых материалов при производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производтва магния-сырца

В качестве основного сырьевого материала в данном производстве используются анодный хлоргаз.

В результате производственного процесса получается один единственный продукт: жидкий хлор.

В таблице 2.49 приведен удельный расход сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т жидкого хлора.

Таблица 2.49— Расход основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т жидкого хлора

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну жидкого хлора	
		минимальный	максимальный
Анодный хлоргаз (в пересчете на 100% Cl_2)	кг	1000,0	1010
Тетрахлорид титана	кг	3,0	6
Кислота серная	кг	5,5	11
Аммиак	кг	0,7	1,34
Электроэнергия	кВт·ч	319	750
Сжатый воздух	$нм^3$	25	80,5
Артезианская вода	$м^3$	1,5	3,03
Речная вода	$м^3$	1,2	2,4
Оборотная вода	$м^3$	100,0	203

2.3.7.2 Характеристика эмиссий в окружающую среду при производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производтва магния-сырца

Характеристика эмиссий в окружающую среду в производстве жидкого хлора из анодного хлоргаза производтва магния-сырца

Основные виды эмиссий в окружающую среду от данного производства приведены в таблице 2.50.

В производстве образуются отходы различных видов загрязненных фильтровальных тканей, стоки не образуются

Таблица 2.50— Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух в производстве жидкого хлора

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Единицы измерения	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Основное оборудование	Серная кислота	кг на 1 тонну жидкого хлора	0,004	0,006	0,005
	Аммиак	кг на 1 тонну жидкого хлора	0,005	0,007	0,006
	Хлор	кг на 1 тонну жидкого хлора	0,008	0,010	0,009
Узел разложения гипохлоритных пульп	Хлор	кг на 1 $м^3$ отработанных гипохлоритных пульп	0,0015	0,0017	0,0016

Раздел 3. Производство гипохлорита натрия

3.1 Общая информация

Гипохлорит натрия (хлорноватистокислый натрий, химическая формула NaClO) выпускается промышленностью в виде жидкости зеленовато-желтого цвета. Возможно получение твердого пятиводного кристаллогидрата $NaClO{\cdot}5H_2O$.

Гипохлорит натрия имеет широкую область применения, основные из них приведены ниже:

– дезинфекция и обеззараживание воды, обезвреживание стоков;

– отбеливание хлопчатобумажных и льняных тканей;

– безусадочная обработка шерстяных изделий;

– отбелка древесной массы;

– окисление органических соединений;

– производство гидразина;

– в качестве антисептического раствора в медицине.

Способы получения гипохлорита натрия можно разделить на две группы:

– хлорирование каустической и кальцинированной соды;

– электролиз водного раствора хлорида натрия.

На основе водного раствора гипохлорита натрия промышленностью выпускается средство отбеливающее «Белизна».

Гипохлорит натрия производят периодическим или непрерывным способом. В основе метода хлорирования каустической соды лежит реакция:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O.$$

Хлорирование раствора едкого натра проводят путем барботажа хлора через раствор щелочи в резервуарах или абсорбционных колоннах с насадкой, орошаемой циркулирующим щелочным раствором.

Значительные объемы гипохлорита натрия производятся на месте потребления.

Ниже в качестве типичного примера представлено наиболее общее описание технологического процесса производства гипохлорита натрия, которое никоим образом не может рассматриваться как единственное описание процесса, соответствующее критериям и показателям НДТ.

3.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве гипохлорита натрия и продуктов на основе водного раствора гипохлорита натрия

3.2.1 Производство гипохлорита натрия

Промышленный способ получения гипохлорита натрия — хлорирование раствора едкого натра электролитическим хлором или абгазами. Технологическая схема производства приведена на рисунке 3.1.

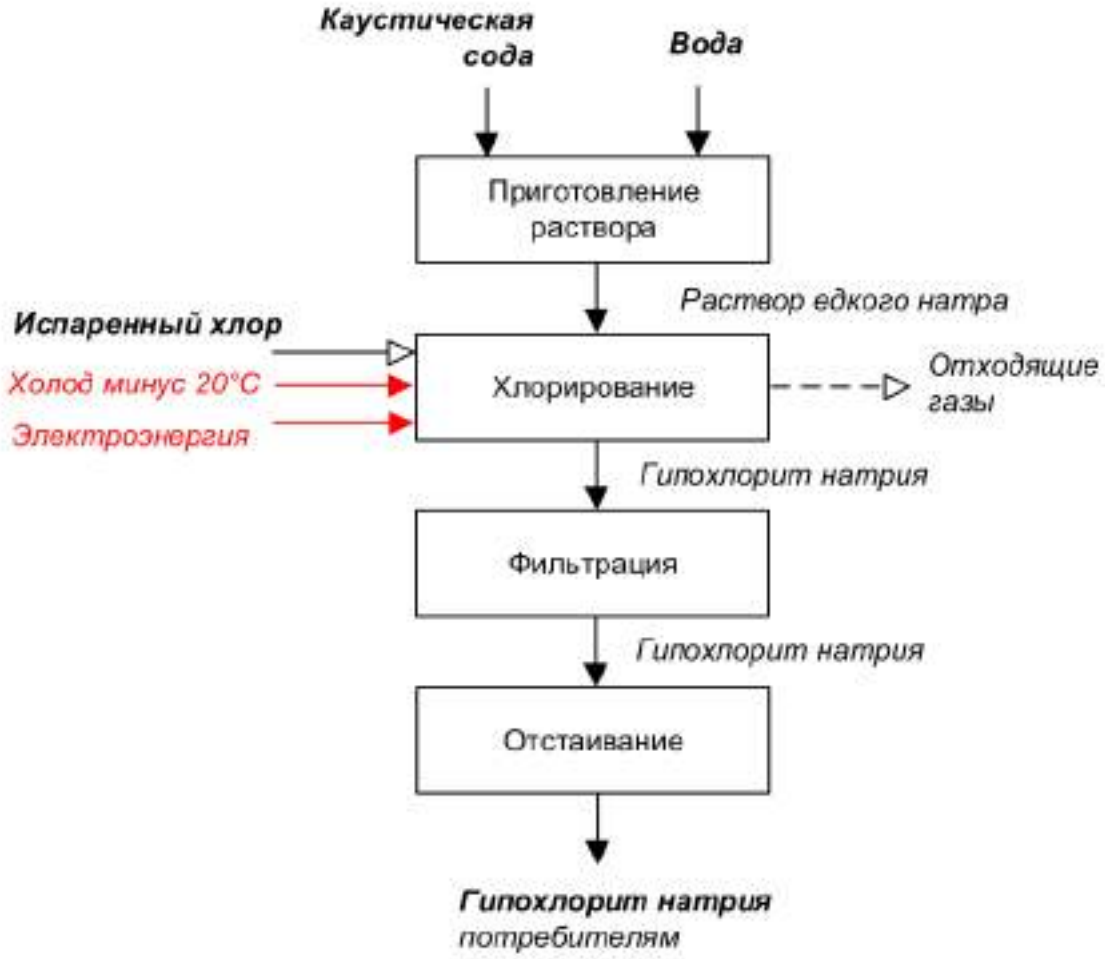

Рисунок 3.1 — Принципиальная схема производства раствора гипохлорита натрия

Схема включает циркуляционный насос, холодильник, фильтр испаренного или электролитичекого хлора, фильтр гипохлорита, отстойник гипохлорита натрия. Раствор едкого натра (18 масс. % — 22 масс. %), специально приготовленный из концентрированного едкого натра, принимают в хлоратор, охлаждают рассолом (минус 20 °С) или

захоложенной водой в холодильнике циркуляцией по контуру «хлоратор-насос-холодильник» и ведут хлорирование испаренным или электролитичеким хлором при заданной температуре. После хлорирования гипохлорит натрия фильтруют или отстаивают и отгружают потребителям. Через каждые две операции фильтр гипохлорита натрия промывают водой. Процесс хлорирования регулируется по окислительно-восстановительному потенциалу.

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

Таблица 3.1 — Описание технологического процесса производства гипохлорита натрия

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
Каустическая сода Вода	Приготовление водного раствора едкого натра	Водный раствор едкого натра	Гидроксид натрия	Емкости	
Испаренный или электролитический хлор	Хлорирование водного раствора едкого натра	Гипохлорит натрия Отходящие газы	Хлор	Хлораторы (абсорбционные колонны), центробежные насосы, холодильник	
Гипохлорит натрия	Фильтрация гипохлорита натрия	Гипохлорит натрия	—	Фильтр	
Гипохлорит натрия	Отстой гипохлорита натрия	Гипохлорит натрия	Хлор	Отстойник	

Таблица 3.2 — Перечень основного оборудования производства гипохлорита натрия

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Центробежный насос	Для подачи 18–22% раствора едкого натра	Производительность от 20 до 100 м^3/ч
Колонна абсорбции (хлоратор)	Хлорирование водного раствора едкого натра	Вертикальный аппарат, вместимость — 6–25 м^3, рабочая среда — щелочная и/или раствор гипохлорита натрия
Кожухотрубный теплообменник (холодильник)	Охлаждение раствора едкого натра	Площадь поверхности теплообмена 32–52 м^2
Емкостное оборудование	Прием и хранение едкого натра, хранение товарного гипохлорита	Вместимость в соответствии с объемом производства
Фильтр гипохлорита натрия	Фильтрация гипохлорита натрия	Фильтрующий элемент — фторопласт
Отстойник гипохлорита натрия	Отстой гипохлорита натрия	Габаритные характеристики в соответствии с объемом производства

3.2.2 Производство средства отбеливающего «Белизна»

Промышленный способ получения средства отбеливающего «Белизна» — подготовка и хлорирование водного раствора гидроксида натрия. Технологическая схема производства приведена на рисунке 3.2.

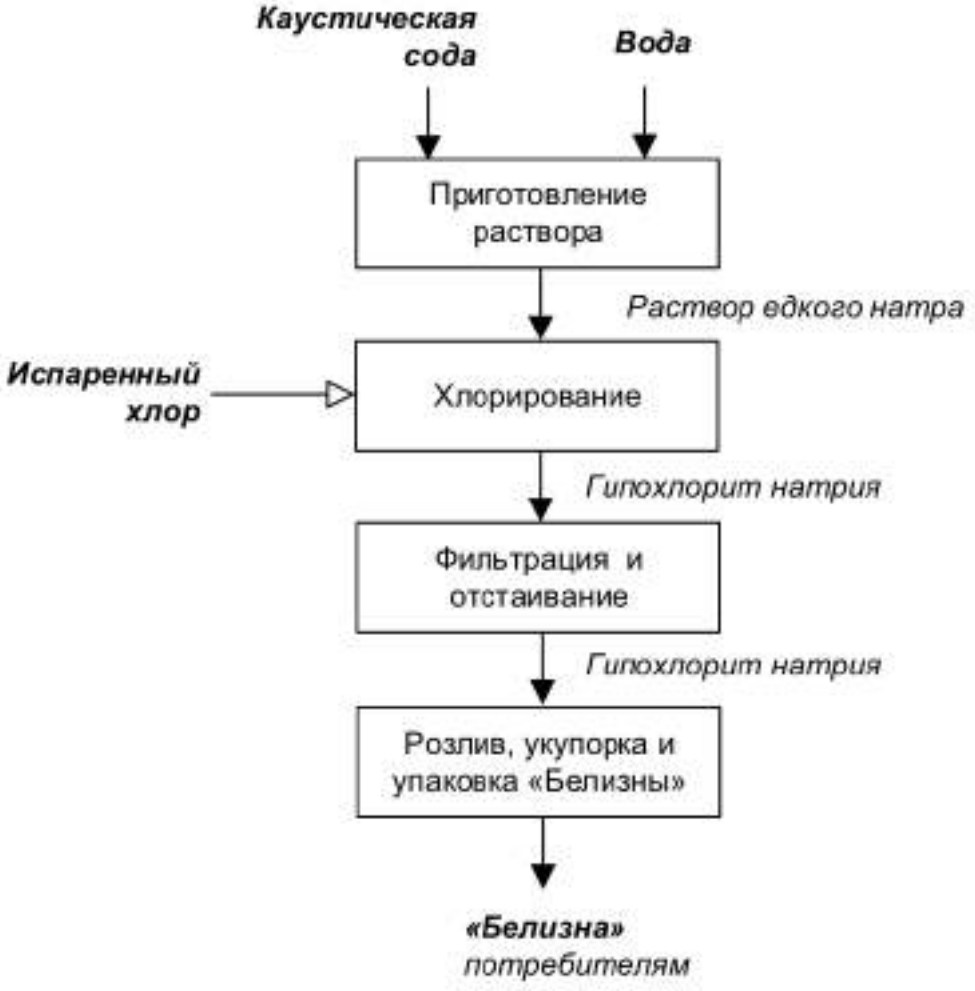

Рисунок 3.2 — Принципиальная схема производства средства отбеливающего «Белизна»

Процесс приготовления «Белизны» проводится в хлораторах, оснащенных рубашкой.

Охлаждение хлораторов в процессе хлорирования производится путем подачи в рубашку грунтовой воды.

Процесс хлорирования ведется до получения необходимых значений концентрации активного хлора и щелочных компонентов. После прекращения подачи хлора «Белизна» перекачивается через фильтр в промежуточную емкость для отстаивания. После отстаивания «Белизна» перекачивается в расходные емкости, откуда подается на автомат розлива.

Полиэтиленовые бутылки производятся на автоматической выдувной машине. Далее на печатной машине на бутылки насосятся этикетки, после чего бутылки транспор-

тируются на автомат разлива. Разлитые бутылки по транспортеру поставляются на укупорочный автомат, после которого закрытые бутылки поступают в термоусадочную упаковочную машину, где формируется транспортная упаковка готового продукта.

Полученный готовый продукт — отбеливающее средство на основе гипохлорита натрия «Белизна» — транспортируется на склад готовой продукции, откуда отгружается потребителям.

Описание технологического процесса приведено в таблице 3.3, перечень основного оборудования приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.3 — Описание технологического процесса производства «Белизны»

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
Гидроксид натрия, умягченная вода	Подготовка раствора гидроксида натрия	Раствор гидроксида натрия	Гидроксид натрия	Емкости	
Раствор гидроксида натрия, Испаренный хлор	Хлорирование	Водный раствор гипохлорита натрия	Хлор	Хлораторы	
Водный раствор гипохлорита натрия	Фильтрация и отстаивание	«Белизна»	—	Емкости для отстаивания, насосы	
«Белизна»	Розлив, укупорка и упаковка	Готовый продукт	—	Розливная машина, укупорочная машина, печатная машина	

Таблица 3.4 — Перечень основного оборудования производства «Белизны»

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Ххлоратор	Хлорирование водного раствора едкого натра	Эмалированный аппарат с рубашкой охлаждения, оснащенный перемешивающими устройствами Объем — 10 м^3
Выдувная автоматическая машина «Паркер»	Изготовление полиэтиленовых бутылок	Двухстанционная четырехручьевая экструзионно-выдувная машина «Паркер» РК 9°СТ4. Производительность 2000 шт./ч
Печатная машина «КАММАНН»	Печать этикеток	Сетчато-печатная машина «Камманн 14С». Производительность 5000 тактов/ч
Автоматическая машина объемного розлива	Розлив готового продукта	Автоматическая машина объемного розлива ПОЛАРИС 6Т с шестью дозирующими соплами. Производительность 2000 шт./ч
Укупорочная машина	Укупорка бутылок с готовым продуктом	Автоматическая укупорочная машина модели СА. Производительность 2000 шт./ч

Окончание таблицы 3.4

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Упаковочная машина	Упаковка готового продукта перед отправкой потребителю	Автоматическая упаковочная машина 1АУМ-14П. Производительность 400 пакетов/ч
Емкостное оборудование	Прием и хранение едкого натра, хранение товарного продукта	Вместимость в соответствии с объемом производства

3.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмисии в окружающую среду при производстве гипохлорита натрия

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве гипохлорита натрия приведены в таблице 3.5.

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве «Белизны» приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.5 — Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве гипохлорита натрия

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	158 (120 *) 130 **	190 151**
Едкий натр 100%	кг/т	171	213
Сульфит натрия 100%	кг/т	0,10	0,39
Вода обессоленная	м³/т	0,65	1,61
Вода оборотная	м³/т	0,1	0,1
Вода захоложенная**	м³/т	25	50
Воздух сухой сжатый (или азот компримированный газообразный (технический))	м³/т	9,0	125,5
Пар	МДж/т	41,8	1743,0
Холод (минус 20 — минус 30 °С)	МДж/т	162,2 (418,7)	165,8 (420,6)
Электроэнергия	кВт·ч/т	6,2	109,0
* При использовании хлора абгазного. ** При выпуске продукта по СТО 00203312012—2011, ТУ 6-01-29-93.			

Таблица 3.6 — Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве «Белизны»

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	—	75,12
Едкий натр 100%	кг/т	—	92,23
Вода умягченная	м³/т	—	0,77
Вода грунтовая	м³/т	—	1,1

Окончание таблицы 3.6

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
Электроэнергия	кВт·ч/т	—	54,1

Характеристика выбросов загрязняющих веществ, образующихся при производстве гипохлорита натрия, приведена в таблице 3.7.

Характеристика выбросов загрязняющих веществ, образующихся при производстве «Белизны», приведена в таблице 3.8.

Таблица 3.7 — Выбросы в атмосферу при производстве гипохлорита натрия

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Воздушные линии хлоратора, отстойника, емкостей	Хлор	Абсорбция рабочим раствором едкого натра	0,000054	0,189	—
Производство в целом	Гидроксид натрия	—	0,0012	0,014115	—

Таблица 3.8 — Выбросы в атмосферу при производстве «Белизны»

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Воздушные линии хлоратора, отстойника, емкостей	Хлор	—	—	0,0062	—

Промышленные сточные воды, содержащие хлорид-анион, направляются на станцию усреднения и нейтрализации и далее передаются в сторонние организации для обезвреживания (как вариант направляются на дополнительную очистку на биологические очистные сооружения).

Ливневые сточные воды сбрасываются в ливневую канализацию.

Уровни сбросов при производстве гипохлорита натрия приведены в таблице 3.9. Уровни сбросов при производстве «Белизны» приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.9 — Сбросы загрязняющих веществ при производстве гипохлорита натрия

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну гипохлорита натрия, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Промывные воды от фильтров после дехлорирования, промывки оборудования, смывы с полов,	Хлорид-анион (хлориды)	—	На станцию усреднения и нейтрализации и далее передаются в сторонние организации	—	10,7	—

Таблица 3.10 — Сбросы загрязняющих веществ при производстве «Белизны»

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну гипохлорита натрия, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Грунтовая вода, используемая в рубашках хлораторов	Хлорид-анион (хлориды)	—	Направляется на очистку на биологические очистные сооружения	—	0,93	—

Технологических отходов, характерных для производства гипохлорита натрия и «Белизны» не образуется. Образующиеся в процессе производства гипохлорита натрия отходы, связанные с осуществлением вспомогательных операций, — отходы минеральных компрессорных масел, отходы уплотнительных материалов. Отходы минеральных компрессорных масел передаются сторонней организации на утилизацию. Отходы уплотнительных материалов поступают на полигон промышленных отходов.

Раздел 4. Производство гипохлорита кальция

4.1 Общая информация

Гипохлорит кальция (нейтральный хлорноватистокислый кальций, химическая формула — $Ca(ClO)_2$) представляет собой порошкообразный продукт белого цвета или слабоокрашенный. Гипохлорит кальция предназначен для обезвреживания промышленных циансодержащих стоков золотодобычи, обеззараживания воды, дезинфекции, отбелки. Нейтральная соль гипохлорита кальция характеризуется минимальным содержанием нерастворимых примесей, является стабильным, надежным и удобным носителем хлора.

Гипохлорит кальция получают путем хлорирования известкового молока:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

В зависимости от концентрации гидроксида кальция, температуры, количества поглощенного хлора выделяются различные кристаллические формы $Ca(ClO)_2$. Для производства гипохлорита кальция характерны технологические трудности, связанные с сушкой пасты и оводнением готового продукта при хранении.

Нежелательное образование хлорида кальция может быть предотвращено путем добавления гидроксида натрия:

$$Ca(OH)_2 + 2NaOH + 2Cl_2 \rightarrow Ca(Cl)_2 \cdot 2H_2O + 2NaCl.$$

4.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве гипохлорита кальция

4.2.1 Получение гипохлорита кальция

В промышленности гипохлорит кальция получают натриевым методом, технологическая схема приведена на рисунке 4.1. Сырьем процесса являются гашеная известь, едкий натр и хлор.

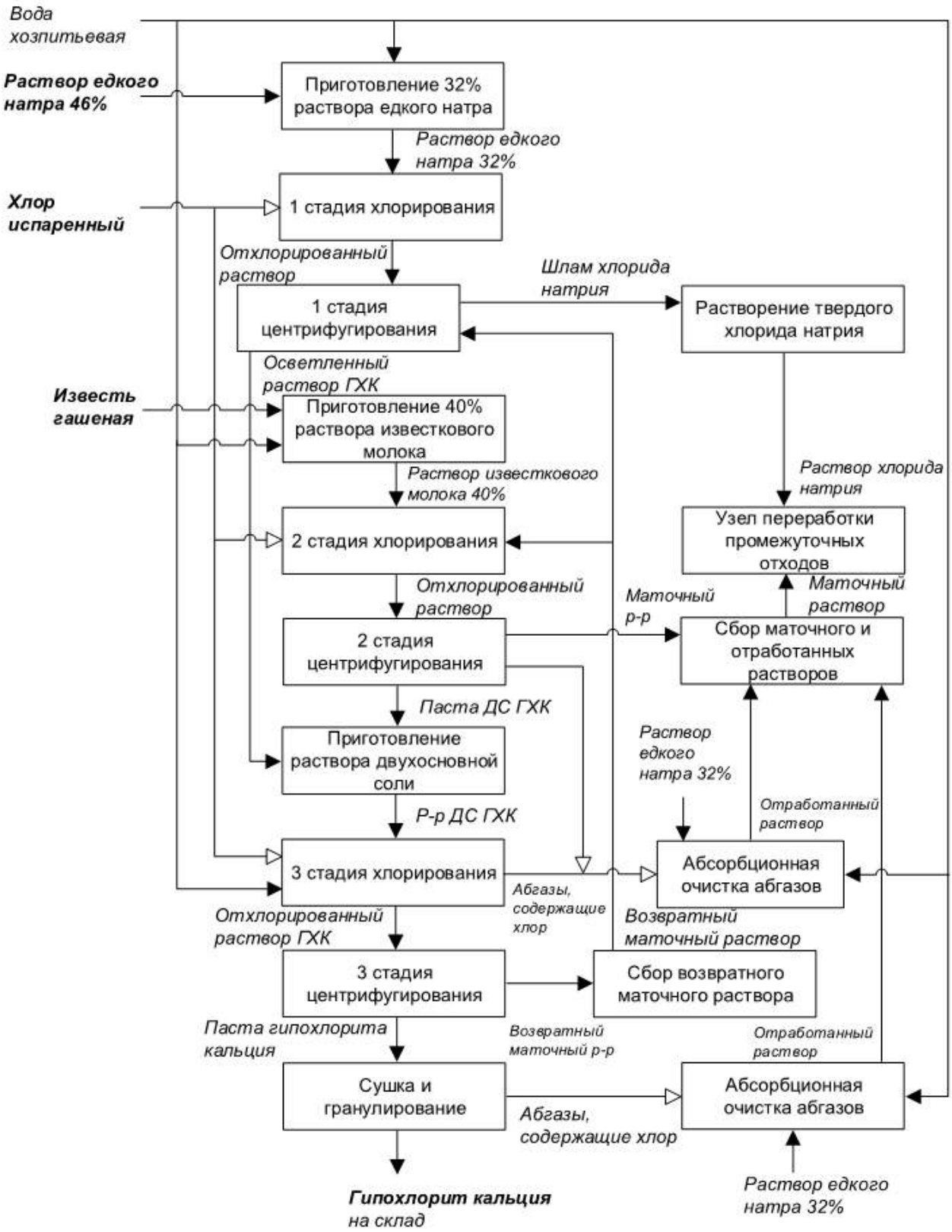

Рисунок 4.1 — Принципиальная схема производства раствора гипохлорита кальция

Технологический процесс получения гранулированного гипохлорита кальция состоит из следующих стадий:

– получение раствора едкого натра с массовой долей 32%;

– получение известкового молока;

– первая стадия хлорирования — хлорирование 32%-ного раствора едкого натра и выделение раствора гипохлорита натрия.

Назначение первой стадии хлорирования — получение и осветление раствора гипохлорита натрия. При хлорировании раствора едкого натра в реакционной смеси накапливается хлорид натрия, который после достижения насыщения частично выкристаллизовывается из раствора в виде осадка. После хлорирования смесь подается в центрифугу, где происходит осветление раствора и отделение влажного осадка хлорида натрия. В осветленном растворе контролируется содержание активного хлора. Полученный осадок хлорида натрия (содержащий небольшое количество гипохлорита натрия и кальция) направляется на переработку, осветленный раствор гипохлорита натрия — на третью стадию.

Вторая стадия хлорирования — хлорирование известкового молока (40%-ный раствор гидроксида кальция) и выделение осадка двуосновной соли гипохлорита кальция.

Назначение второй стадии хлорирования — получение и выделение осадка двуосновной соли гипохлорита кальция $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$. Реакционная смесь, полученная при хлорировании известкового молока, перекачивается в промежуточную емкость. Из промежуточной емкости смесь подается в центрифугу, где происходит разделение влажного осадка двуосновной соли и маточного раствора (содержит хлориды кальция и натрия и небольшое количество гипохлорита кальция). Влажный осадок двуосновной соли гипохлорита кальция направляется на третью стадию хлорирования, а маточный раствор направляется на переработку.

Получение реакционной смеси для третьей стадии хлорирования (раствора двуосновной соли гипохлорита кальция) — смешение гипохлорита натрия и пасты двуосновной соли гипохлорита кальция.

Третья стадия хлорирования — хлорирование раствора двуосновной соли гипохлорита кальция с последующим выделением осадка нейтральной соли гипохлорита кальция.

Назначение третьей стадии хлорирования — получение и выделение кристаллического нейтрального гипохлорита кальция $Ca(OCl)_2 \cdot H_2O$. Влажный осадок двуосновной соли гипохлорита кальция суспендируется в осветленном растворе гипохлорита натрия и подается в реакторы хлорирования. После хлорирования смесь перекачивается в промежуточную емкость. Из промежуточной емкости смесь подается в центрифугу. На центрифуге происходит разделение маточного раствора и пасты гипохлорита кальция. Маточный раствор собирается в сборнике, откуда в виде сырья возвращается в процесс (в реакторы хлорирования первой и второй стадий). Паста гипохлорита кальция направляется на четвертую стадию — сушку и гранулирование нейтрального гипохлорита кальция.

Стадия сушки выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция с получением товарного гипохлорита кальция, гранулирования и фасовки гипохлорита кальция (выполнена в 3 технологические линии)

Назначение стадии сушки — получение товарного гипохлорита кальция. Паста гипохлорита кальция, полученная на третьем этапе, высушивается в сушилке в потоке горячего воздуха. Высушенный гипохлорит кальция отделяется в циклонах, подвергается гранулированию, рассеву и расфасовывается в металлические барабаны. Воздух после сушилки, содержащий пыль гипохлорита кальция и следы хлора, очищается в рукавном фильтре и абсорбционной колонне.

Абсорбционная очистка абгазов стадий хлорирования и узлов центрифугирования

Назначение узла очистки газовых выбросов со стадий хлорирования и центрифугирования — постоянное улавливание хлора и хлористого водорода, содержащихся в абгазах данных стадий. Утилизация газовых выбросов осуществляется методом абсорбционного поглощения хлора.

Абсорбционная очистка абгазов стадии сушки

Для каждой из трех линий сушки предусматривается своя система поглощения газовых выбросов, содержащих хлор и пыль гипохлорита кальция. Утилизация указанных газовых выбросов осуществляется методом абсорбционного поглощения хлора.

Описание технологического процесса производства гипохлорита кальция приведено в таблице 4.1, перечень основного оборудования производства гипохлорита кальция — в таблице 4.2, перечень основного природоохранного оборудования производства гипохлорита кальция — в таблице 4.3.

Таблица 4.1 — Описание технологического процесса производства гипохлорита кальция

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
Едкий натр Вода	Приготовление раствора едкого натра с массовой долей 32%	32% мас. раствор едкого натра	—	Дозировочный бак, центробежный насос	
Возвратный маточный раствор 32% мас. раствор едкого натра	Получение реакционной смеси для первой стадии хлорирования — смешение возвратного маточного раствора с 3 стадии и 32%-ного раствора едкого натра	Реакционная смесь	—	—	

Продолжение таблицы 4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
32% мас. раствор едкого натра Хлор	Хлорирование 32%-ного раствора едкого натра	Реакционная жидкость после 1 стадии реакции	Хлор	Реактор	
Реакционная жидкость после 1 стадии реакции	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 1 стадии реакции, выделение раствора гипохлорита натрия	Раствор гипохлорита натрия	—	Центрифуга	
Гидроксид кальция	Приготовление известкового молока	Известковое молоко	—	Шнек, самовсасывающий насос, промежуточный бак	
Известковое молоко Возвратный маточный раствор	Получение реакционной смеси для второй стадии хлорирования — смешение возвратного маточного раствора с 3 стадии и раствора известкового молока	Реакционная смесь	—	Центробежный насос	
Известковое молоко Хлор	Хлорирование известкового молока	Реакционная жидкость после 2 стадии реакции	Хлор	Реактор, насос, расширительный бак	
Реакционная жидкость после 2 стадии реакции	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 2 стадии реакции, выделение осадка двуосновной соли гипохлорита кальция	Осадок двуосновной соли гипохлорита кальция	—	Центрифуга, сборник маточного раствора, шнек	
Гипохлорит натрия Паста двуосновной соли гипохлорита кальция	Получение реакционной смеси для третьей стадии хлорирования (раствора двуосновной соли гипохлорита кальция) — смешение гипохлорита натрия и пасты двуосновной соли гипохлорита кальция	Реакционная смесь	—	Дозировочный резервуар, насос	

Продолжение таблицы 4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
Раствор двуосновной соли гипохлорита кальция Хлор	Хлорирование раствора двуосновной соли гипохлорита кальция	Реакционная жидкость после 3 стадии реакции	Хлор	Реактор, насос	
Реакционная жидкость после 3 стадии реакции	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 3 стадии реакции, выделение пасты нейтрального гипохлорита кальция	Паста нейтрального гипохлорита кальция	—	Резервуар, насосы, центрифуга	
Осадок нейтральной соли гипохлорита кальция	Сушка выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция	Высушенный осадок нейтральной соли гипохлорита кальция	Оксид азота, диоксид азота, бензапирен, оксид углерода	Шнек для сухой смеси, сушилка, циклонный сепаратор, рукавный фильтр, питатель, шнек для возврата порошка из рукавного фильтра, воздуходувка для сушки	
Высушенный осадок нейтральной соли гипохлорита кальция	Гранулирование гипохлорита кальция	Гранулированный гипохлорит кальция (готовый продукт)	—	Шнек дозировки и гранулятор, дробилка	
Гранулированный гипохлорит кальция	Фасовка готового продукта	Товарный гипохлорит кальция	—	Вибросито	
Едкий натр Вода	Приготовление раствора едкого натра с массовой долей 18%	32 % мас. раствор едкого натра	—	Куб колонны	
32 % мас. раствор едкого натра Отходящие газы со стадии хлорирования	Абсорбция отходящих газов со стадии хлорирования	Раствор гипохлорита натрия	Хлор, хлористый водород		Абсорбционная колонна

Окончание таблицы 4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
32 % мас. раствор едкого натра Отходящие газы со стадии центрифугирования и сушки	Абсорбция отходящих газов со стадии центрифугирования и сушки	Раствор гипохлорита натрия	Хлор	Резервуар щелочного раствора, циркуляционный насос, вытяжной вентилятор	Абсорбционная колонна
Усредненный раствор солей	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Усредненный раствор солей	—	Дехлораторы	
Раствор солей	Выпарка воды из раствора солей хлоридов кальция и натрия	Суспензия солей	—	Выпарной аппарат	
Суспензия солей	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Хлористый кальций	—	Центрифуга	
Отпаренный хлор	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Раствор гипохлорита натрия	Хлористый водород	Реактор гипохлорита натрия, фильтр грубой очистки, фильтр тонкой очистки	

Таблица 4.2 — Перечень основного оборудования производства гипохлорита кальция

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Реактор первой стадии хлорирования	Хлорирование 32%-ного раствора едкого натра	Аппарат с перемешивающим устройством. Объем 7,5 м^3
Центрифуга первой стадии	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 1 стадии реакции, выделение раствора гипохлорита натрия	Производительность от 3 до 20 м^3/ч
Резервуар	Приготовление известкового молока	Объем 6,3 м^3
Реактор второй стадии хлорирования	Хлорирование известкового молока	Объем 5 м^3
Центрифуга второй стадии	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 2 стадии реакции, выделение осадка двуосновной соли гипохлорита кальция	Производительность от 3 до 20 м^3/ч

Окончание таблицы 4.2

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Дозировочный резервуар	Получение реакционной смеси для третьей стадии хлорирования (раствора двуосновной соли гипохлорита кальция) — смешение гипохлорита натрия и пасты двуосновной соли ГХК	Объем 9 м^3
Реактор третьей стадии хлорирования	Хлорирование раствора двуосновной соли гипохлорита кальция	Объем 5,3 м^3
Центрифуга третьей стадии	Разделение суспензии — реакционной жидкости после 3 стадии реакции, выделение пасты нейтрального гипохлорита кальция	Производительность от 3 до 20 м^3/ч
Шнек для загрузки массы в сушилку мгновенного испарения	Сушка выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция	Производительность 1,5 м^3/ч
Сушилка с мгновенным испарением	Сушка выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция	Производительность 625 кг/ч
Циклонный сепаратор	Сушка выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция	Производительность 625 кг/ч
Рукавный фильтр	Сушка выделенного осадка нейтральной соли гипохлорита кальция	Поверхность фильтрации 420 м^2, степень очистки 99,5 %
Валковый гранулятор	Гранулирование гипохлорита кальция	Производительность 1 000 кг/ч
Вибросито	Фасовка готового продукта	Производительность от 3 до 5 м^3/ч
Сборник-усреднитель раствора солей	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 50 м^3
Дехлоратор 1 ступени	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 4 м^3
Дехлоратор 2 ступени	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 4 м^3
Выпарной аппарат	Выпарка воды из раствора солей хлоридов кальция и натрия	Площадь поверхности теплообмена 140 м^2
Центрифуга	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Производительность 3,8 м^3/ч по суспензии
Сборник хлорида кальция	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Объем 50 м^3
Реактор гипохлорита натрия	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Объем 6,3 м^3
Фильтр грубой очистки	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Производительность 14 м^3/ч
Фильтр тонкой очистки	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Производительность 14 м^3/ч

Таблица 4.3 — Перечень основного природоохранного оборудования производства гипохлорита кальция

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Абсорбционная колонна	Абсорбция отходящих газов со стадии хлорирования	Производительность 8 000 нм^3/ч
Абсорбционная колонна	Абсорбция отходящих газов со стадии хлорирования	Производительность 20 000 нм^3/ч

4.2.2 Переработка промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция

При переработке промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция получаются:

– кальций хлористый технический жидкий;

– раствор хлорида натрия (рассол);

– гипохлорит натрия.

Гипохлорит натрия используется в качестве средства для дезинфекции и антибактериальной обработки, отбеливания тканей, в химической промышленности, для использования в процессе водоподготовки с целью очистки питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

Полученный раствор гипохлорита натрия направляется через производство хлора, водорода и электролитической щелочи потребителю.

Сырьем для процесса получения промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция являются маточный раствор и раствор шлама соли.

Получение кальция хлористого технического, жидкого натрия хлористого (рассола) производится методом выпаривания промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция.

Упаренная смесь разделяется на раствор хлористого кальция и осадок — хлорид натрия.

Получение гипохлорита натрия производится методом улавливание отпаренного хлора раствором едкого натра.

Технологический процесс переработки промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция подразделяется на следующие стадии:

– подготовку солевого раствора к выпариванию;

– получение кальция хлористого технического и рассола;

– улавливание отпаренного хлора с получением гипохлорита натрия.

Стадия подготовки солевого раствора к выпариванию включает в себя следующие операции:

– усреднение маточного раствора и раствора шлама соли;

– подкисление и отпарку хлора;

– удаление остатков активного хлора;

– нейтрализацию дехлорированной массы.

Усреднение маточного раствора и раствора шлама соли происходит путем барботирования воздухом давлением не более 0,3 МПа в сборниках-усреднителях с получением усредненного раствора солей.

Подкисление и отпарка хлора происходит при подогреве паром давлением не более 0,3 МПа до температуры от 95 до 100 °С в дехлораторах с одновременной дозировкой раствора соляной кислоты с массовой долей не менее 27,5% и усредненного раствора солей.

При взаимодействии с соляной кислотой гипохлориты (содержатся в усредненном растворе) образуют хлориды и хлорноватистую кислоту по следующим реакциям:

$Ca(OCl)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2HClO + 19,2$ ккал;

$NaOCl + HCl = NaCl + HClO + 9,8$ ккал.

В водных растворах хлорноватистая кислота частично распадается на катион водорода и гипохлорит — анион. При взаимодействии хлорноватистой кислоты с соляной кислотой образуется газообразный хлор. Взаимодействие происходит по следующей реакции:

$HCl + HClO = H_2O + Cl_2\uparrow - 3,4$ ккал.

Равновесие этой реакции при добавлении соляной кислоты (кислая среда) и подогреве реакционной массы смещается вправо. Таким образом, в дехлораторах удаляется основная масса хлора. После дехлораторов смесь охлаждается в теплообменнике и направляется в статический смеситель для удаления остатков активного хлора.

Удаление остатков активного хлора в дехлорированной массе происходит в смесителе при одновременной подаче дехлорированной массы и раствора перекиси водорода с массовой долей 35–40% при температуре не более 70 °С по следующей реакции:

$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$.

Нейтрализация дехлорированной массы от остатков соляной кислоты про-исходит в смесителе при одновременной подаче дехлорированной массы и раствора едкого натрия с массовой долей не менее 22% по следующей реакции:

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O + 12,9$ ккал.

Стадия получения кальция хлористого технического и рассола включает в себя следующие операции:

– выпаривание воды из раствора кальция хлористого и хлорида натрия;

– выделение кальция хлористого технического и твердого хлорида натрия;

– растворение твердого хлорида натрия с получением рассола.

Выпаривание воды из очищенного раствора хлористого кальция и хлорида натрия осуществляется непрерывно. Выпарная система состоит из четырех выпарных аппаратов (один из аппаратов резервный, из-за необходимости чистки от выпавших солей) естественной циркуляции с выносной греющей камерой.

Выделение кальция хлористого технического и твердого хлорида натрия проводится на фильтрующей центрифуге под действием центробежных сил при температуре не более 50 °С.

Упаренная смесь разделяется на раствор хлористого кальция и осадок — хлорид натрия.

Растворение твердой соли хлорида натрия с центрифуг проводится в конденсате путем барботирования воздуха давлением не более 0,3 МПа в баках-солерастворителях с получением рассола.

Технологический процесс стадии улавливания отпаренного хлора осуществляется раствором едкого натра с массовой долей от 22 до 24% с получением гипохлорита натрия при температуре от 10 до 20 °С в реакторе с мешалкой при постоянном перемешивании и охлаждении. Отпаренный хлор из теплообменника с температурой от 20 до 40 °С и давлением от 0,02 до 0,03 МПа поступает в один из реакторов по сифону и пропускается через раствор едкого натра.

Хлорирование раствора едкого натра происходит по следующей реакции:

$2\ NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O + 24{,}6$ ккал.

Технологическая блок-схема процесса переработки промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция представлена на рисунке 4.2.

Описание технологического процесса переработки промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция с получением кальция хлористого технического жидкого, раствора хлорида натрия (рассол), гипохлорита натрия приведено в таблице 4.4, перечень основного оборудования производства получения кальция хлористого технического жидкого, раствора хлорида натрия (рассол), гипохлорита натрия — в таблице 4.5.

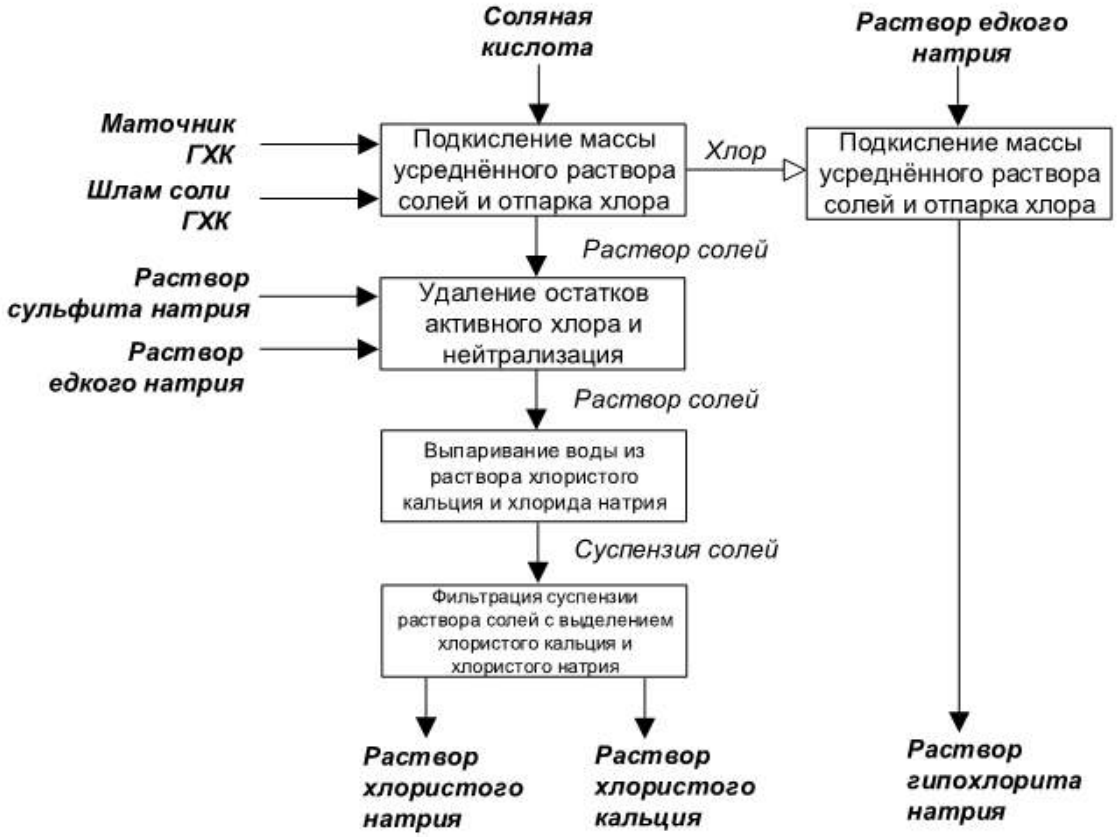

Рисунок 4.2 — Принципиальная схема производства промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция

Таблица 4.4 — Описание технологического процесса переработки промежуточных продуктов производства гипохлорита кальция с получением кальция хлористого технического жидкого, раствора хлорида натрия (рассол), гипохлорита натрия

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
Усредненный раствор солей	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Усредненный раствор солей		Дехлораторы,	
Раствор солей	Выпарка воды из раствора солей хлоридов кальция и натрия	Суспензия солей		Выпарной аппарат	
Суспензия солей	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Хлористый кальций		Центрифуга	
Отпаренный хлор	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Раствор гипохлорита натрия	Хлористый водород	Реактор гипохлорита натрия, фильтр грубой очистки, фильтр тонкой очистки	

Таблица 4.5 — Перечень основного оборудования производства получения кальция хлористого технического жидкого, раствора хлорида натрия (рассол), гипохлорита натрия

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Сборник-усреднитель раствора солей	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 50 м^3
Дехлоратор 1 ступени	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 4 м^3
Дехлоратор 2 ступени	Подготовка усредненного раствора солей к выпариванию	Объем 4 м^3
Выпарной аппарат	Выпарка воды из раствора солей хлоридов кальция и натрия	Площадь поверхности теплообмена 140 м^2
Центрифуга	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Производительность 3,8 м^3/час по суспензии

Окончание таблицы 4.5

Сборник хлорида кальция	Фильтрование суспензии с выделением товарного хлористого кальция и растворение хлористого натрия	Объем 50 м^3
Реактор гипохлорита натрия	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Объем 6,3 м^3
Фильтр грубой очистки	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Производительность 14 м^3/час
Фильтр тонкой очистки	Улавливание отпаренного хлора с получением раствора гипохлорита натрия	Производительность 14 м^3/час

4.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве гипохлорита кальция

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве гипохлорита кальция приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 — Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве гипохлорита кальция

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции
Натр едкий технический м.РД	кг/т	650
Хлор жидкий сорт высший	кг/т	940
Кислота соляная абгазная (27,5%)	кг/т	568
Гидросульфит натрия техн. (пер.100%)	кг/т	17
Водорода пероксид 30%	кг/т	1,525
Известь гашеная	кг/т	608
Гипохлорит натрия м. А	кг/т	730
Хлорид натрия с производства ГХК	кг/т	680
Кальций хлористый технический	кг/т	720
Пар	Гкал/т	3,308
Вода оборотная	м^3/т	321,0
Вода оборотная технологическая	м^3/т	0,28
Вода ХПВ	м^3/т	4,119
Газ природный	т.у.т./т	0,163
Электроэнергия	кВт·ч/т	1 214,0

Характеристика выбросов зазгрязняющих веществ, образующихся при производстве гипохлорита кальция, приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 — Выбросы в атмосферу при производстве гипохлорита кальция

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну гипохлорита кальция, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Вентиляционные выбросы	Взвешенные вещества	—	—	0,018	—
	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	—	—	0,0000133	—
	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20%, 20–70%, а также более 70%	—	—	0,0000005	—
	Хлор	Абсорбционное поглощения хлора	—	0,04	—
	Хлористый водород	—	—	0,00014	—
	Натрий гидроксид (натрия гидроокись, натр едкий, сода каустическая)	—	—	0,0007	—

Сточные воды производства гипохлорита кальция направляют на станцию усреднения и нейтрализации, далее на городские сооружения биологической очистки.

В процессе производства гипохлорита кальция характерных технологических отходов не образуется. Образование отходов связано с осуществлением вспомогательных операций: индустриальные масла (направляются на регенерацию), использованные фильтрующие элементы (направляются на захоронение), тара из-под извести и сульфата натрия (направляется на захоронение).

Раздел 5. Производство хлорида железа (III)

5.1 Общая информация

Хлорид железа (III) (железо хлорное, трихлорид железа, химическая формула $FeCl_3$) производится в виде водного раствора (внешний вид — жидкость буровато-коричневого цвета).

Хлорное железо применяют в качестве коагулянта для водоочистки, в качестве катализатора в органическом синтезе, в радиотехнике для травления печатных плат.

Хлорное железо получают абсорбцией абгазного хлора водным раствором хлористого железа в абсорбционных колоннах с насадкой из колец Рашига с получением на выходе водного раствора хлорного железа.

5.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве хлорного железа

Промышленный способ получения хлорного железа — абсорбция абгазного хлора водным раствором хлористого железа.

Взаимодействие абгазного хлора с раствором хлористого железа осуществляется в абсорбционных колоннах насадочного типа по реакции:

$$½Cl_2 + FeCl_2 \rightarrow FeCl_3.$$

Хлористое железо в виде водного раствора получается в результате реакции восстановления хлорного железа стальной стружкой. Процесс восстановления хлорного железа протекает по реакции:

$$2/3FeCl_3 + 1/3Fe \rightarrow FeCl_2.$$

Кроме основной реакции, в реакторе идет реакция взаимодействия стальной стружки с соляной кислотой, содержащейся в растворе хлористого железа:

$$2HCl + Fe \rightarrow FeCl_2 + H_2.$$

Реакция восстановления протекает в реакторе, в нижнюю часть которого непрерывно подается водный раствор хлорного железа, а сверху периодически загружается металлическая стружка. Периодичность загрузки стружки определяется по температуре в реакторе. При снижении температуры до 80 °С в реактор догружается стружка железа малыми объемами до начала увеличения температуры. Концентрация хлористого железа в водном растворе поддерживается путем добавления воды в реакционную массу после реактора.

Технологическая схема производства хлорного железа приведена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 — Принципиальная схема производства хлорного железа

Описание технологического процесса производства хлорного железа приведено в таблице 5.1, перечень основного оборудования производства хлорного железа приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.1 — Описание технологического процесса производства хлорного железа

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Хлор абгазный Хлористое железо	Абсорбция абгазного хлора	Абгазы Хлорное железо потребителю Хлорное железо на стадию восстановления	Хлорное железо, хлор, гидроксид натрия	Абсорбционные колонны насадочного типа, емкостное оборудование	
Хлорное железо Стружка металлическая Вода	Восстановление хлорного железа	Хлористое железо	Шлам	Восстановитель, холодильники, емкостное оборудование	

Таблица 5.2 — Основное технологическое оборудование производства хлорного железа

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Абсорбционные колонны	Абсорбция абгазного хлора	Вместимость 16,1 м^3, диаметр 1000 мм, высота 22 300 мм, насадка — нестандартные кольца Рашига, среда — водный раствор хлористого, хлорного железа
Буфер абгазного хлора	Прием абгазного хлора	Вертикальный аппарат, вместимость 10 м^3, диаметр 2000 мм, высота 4430 мм, давление 1,6 МПа, среда — хлор
Холодильники	Охлаждение раствора хлористого железа	Вертикальный кожухотрубный теплообменник, площадь поверхности теплообмена 42 м^2
Восстановитель	Восстановление хлорного железа	Вертикальный аппарат, вместимость 12 м^3, диаметр 2200 мм, высота 6000 мм, давление — атмосферное, среда — водный раствор хлорного, хлористого железа

5.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве хлорного железа

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве хлорного железа приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве хлорного железа

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну хлорного железа	
		минимальный	максимальный
Хлор абгазный диафрагменный или хлоргаз осушенный в пересчете на 100%-ный хлор	т/т	0,49	0,7635
Металлы черные вторичные, стружка стальная 14А	т/т	0,44	0,484
Вода оборотная	м^3/т	48	100
Теплоэнергия	Гкал/т	0,24	2,58
Электроэнергия	кВт·ч/т	50	200

Характеритсика выбросов загрязняющих веществ, образующихся при производстве хлорного железа, приведена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 — Выбросы в атмосферу при производстве хлорного железа

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну хлорного железа, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Насадочная абсорбционная колонна, щелочная ловушка	Железа трихлорид (в пересчете на железо)	–	–	0,0858	–
	Хлор	–	–	0,227	–

Производственные сточные воды не образуются. Хозбытовые сточные воды направляются на собственные биологические очистные сооружения с последующим направлением очищенных вод на гидротехнические сооружения — пруды-испарители. Сбросы в водный объект отсутствуют.

Основным отходом является отход восстановления хлорного железа стальной стружкой в количестве 250,4 кг на 1 т продукта (направляется на объект использования (утилизации), обезвреживания и размещения отходов).

Раздел 6. Производство соды

Сода — общее название технических натриевых солей угольной кислоты.

1. Na_2CO_3 (карбонат натрия) — кальцинированная сода.

2. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (декагидрат карбоната натрия, содержит 62,5% кристаллизационной воды) — кристаллическая сода; иногда выпускается в виде $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ или $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$.

3. $NaHCO_3$ (гидрокарбонат натрия) — питьевая или пищевая сода, натрий двууглекислый, бикарбонат натрия.

В настоящее время в мировой практике известно четыре способа получения кальцинированной соды из природного сырья:

– аммиачный способ;
– из природной соды;
– из нефелинового сырья;
– карбонизацией гидроксида натрия.

Помимо получения карбонатов натрия из природного сырья, существуют процессы получения соды синтетическим путем из различных балансных химических продуктов, в частности щелочных стоков производства капролактама. Данный способ будет рассмотрен подробнее в п. 6.2.

Аммиачный способ (метод Сольве) является ведущим способом получения кальцинированной соды, который будет рассмотрен подробнее в п. 6.1.

В России содовые озера располагаются в Забайкалье и в Западной Сибири. Природная сода составляет небольшой процент в общем ее производстве.

Сода может быть также получена в ходе комплексной переработки нефелинового сырья.

Для переработки нефелинового сырья в зависимости от его состава и свойств могут быть применены различные способы. Разработан и внедрен способ спекания при обогащении апатитонефелиновых пород Кольского полуострова, Кия-Шалтырских уртитов. В нашей стране этот способ успешно применяется также для переработки без предварительного обогащения, а также может быть применен для переработки других видов нефелинового сырья. Этот способ включает:

1) производство глинозема с получением в качестве побочных продуктов содопоташного раствора и нефелинового шлама;

2) производство соды и поташа из содопоташного раствора;

3) производство цемента из нефелинового шлама.

Сода широко используется в различных отраслях промышленоости, предназначена для использования в цветной металлургии, химической, стекольной, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности. Выпускают карбонат натрия технический (натрий углекислый) марки А (гранулированный) и марки Б (порошкообразный).

В Российской Федерации практическое применение нашли три варианта модернизации производства соды:

– модернизация и техперевооружение действующих агрегатов;

– интеграция производства;

– строительство новых современных агрегатов.

6.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве соды (аммиачный метод)

6.1.1 Производство соды кальцинированной марки Б

Кальцинированную соду Na_2CO_3 получают прокаливанием осадка технического бикарбоната натрия $NaHCO_3$, образованного при взаимодействии растворенных в воде бикарбоната аммония NH_4HCO_3 и поваренной соли NaCl.

Процесс получения кальцинированной соды можно представить уравнениями:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H2O = NaHCO_3 + NH_4Cl;$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Получение кальцинированной соды осуществляется по непрерывному процессу и состоит из ряда связанных между собой (основных и подготовительных) стадий:

– рассолопромысла;

– получения очищенного рассола;

– обжига известняка с получением извести и углекислого газа;

– станции абсорбции;

– станции карбонизации;

– станции фильтрации;

– станции кальцинации;

– станции декарбонизации;

– станции дистилляции;

– производства товарной кальцинированной соды (механизированной укупорки соды).

Основным сырьем в производстве кальцинированной соды являются известняк и раствор поваренной соли. Аммиак служит важнейшим вспомогательным веществом, в состав готовой соды не входит.

Необходимую для производства соды кальцинированной известь и диоксид углерода (CO_2) получают путем обжига карбонатного сырья — известняка, основной частью которого является $CaCO_3$ — карбонат кальция или углекислый кальций.

Перед загрузкой в печь карбонатное сырье смешивают с топливом — коксом или антрацитом в определенном соотношении. Полученную шихту загружают в печь для обжига.

В печи происходит процесс термического разложения известняка. При обжиге карбонат кальция разлагается по реакции:

$$CaCO_3(тв.) \quad CaO(тв.) + CO_2\uparrow - 178{,}0\ кДж\ (-42{,}5\ ккал).$$

Из печей известь транспортом поступает в гасильное отделение на гашение, а технологический газ, предварительно очищенный, охлажденный и компримированный в цехе компрессии, подается на станцию карбонизации.

Гашение извести осуществляется в горизонтальном гасителе с получением известкового молока:

$$CaO\ (тв.) + H_2O\ (ж) \rightarrow Ca(OH)_2 + 65{,}5\ кДж\ (15{,}63\ ккал).$$

Известковое молоко $Ca(OH)_2$ (тв.) из гасителей подается для производства кальцинированной соды на станцию дистилляции и станцию рассолоочистки.

Сырой рассол добывают в цехе рассолопромысел и по трубопроводу перекачивают на станцию рассолоочистки, которая предназначена для очистки сырого рассола от солей кальция и магния.

Сырой рассол представляет собой искусственный водный раствор хлористого натрия, получаемый растворением природной каменной соли.

Очистка рассола от солей кальция и магния производится известково-содовым раствором. В процессе очистки протекают реакции с образованием плохо растворимых солей $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$, выпадающих в осадок:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2;$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Осадки $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ удаляют методом отстаивания, а очищенный рассол поступает на станцию абсорбции для приготовления аммонизированного рассола.

Аммонизированный рассол получают путем насыщения предварительно очищенного рассола аммиаком и частично углекислым газом. Источником аммиака и углекислого газа при этом являются газы, поступающие со станций дистилляции, карбонизации и фильтрации. Аммиак в содовом производстве служит для накопления в рассоле ионов HCO_3-, необходимых для осаждения $NaHCO_3$.

При контакте с очищенным рассолом эти компоненты растворяются, образуя химические соединения в растворе:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + 8{,}6\ ккал/моль;$$

$$CO_2\ (газ) \rightarrow CO_2\ (р\text{-}р) + 4{,}64\ ккал/моль;$$

$$2NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + 8{,}76\ ккал/моль.$$

Аммонизированный рассол после станции абсорбции для дальнейшего насыщения углекислотой и получения бикарбонатной суспензии поступает на станцию карбонизации.

Процесс карбонизации осуществляется в карбоколоннах. Здесь аммонизированный рассол насыщается углекислым газом. В результате реакции карбонизации образуется бикарбонат натрия в виде осадка.

Процессы, протекающие в аппаратах станции карбонизации, можно выразить следующими химическими реакциями:

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O + 10{,}7 \text{ ккал/моль};$$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2NH_4HCO_3 + 3{,}75 \text{ ккал/моль};$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4C1 + 0{,}5 \text{ ккал/моль}.$$

Выпавший в процессе карбонизации осадок бикарбоната натрия (NaHCO3) отфильтровывают на вакуум-фильтрах и промывают на станции фильтрации.

Отфильтрованный влажный осадок бикарбоната натрия после станции фильтрации с помощью транспорта подается в отделение кальцинации для термического разложения, а фильтровая жидкость на станцию дистилляции на регенерацию аммиака.

Назначением станции дистилляции является выделение и возвращение в производство аммиака и углекислого газа из аммонийных солей NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, содержащихся в фильтровой жидкости и в слабых жидкостях, образующихся при промывке и охлаждении газов.

Регенерация аммиака и диоксида углерода осуществляется в дистилляционной колонне.

При регенерации протекает реакция:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2.$$

Образующийся аммиак отгоняют из раствора водяным паром и известковым молоком и направляют в отделение абсорбции, где он используется для насыщения очищенного рассола. Оставшийся раствор, содержащий хлорид кальция и неиспользованный NaCl, называемый дистиллерной жидкостью, направляют в шламонакопитель «Белое море», часть — на производство хлористого кальция и в цех известковых печей на гашение извести.

Кальцинация бикарбоната натрия осуществляется в содовых печах и паровых кальцинаторах.

Получение соды путем разложения бикарбоната натрия происходит по реакции:

$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$.

При прокаливании NaHCOз получаются карбонат натрия (сода кальцинированная) и CO_2.

Газ после кальцинации направляется на карбонизацию, а сода кальцинированная марки Б направляется в силоса цеха фасовки и отгрузки, откуда отгружается потребителю, а также в цех тяжелой соды для получения соды кальцинированной марки А.

Блок-схема технологического процесса производства соды представлена на рисунке 6.1.

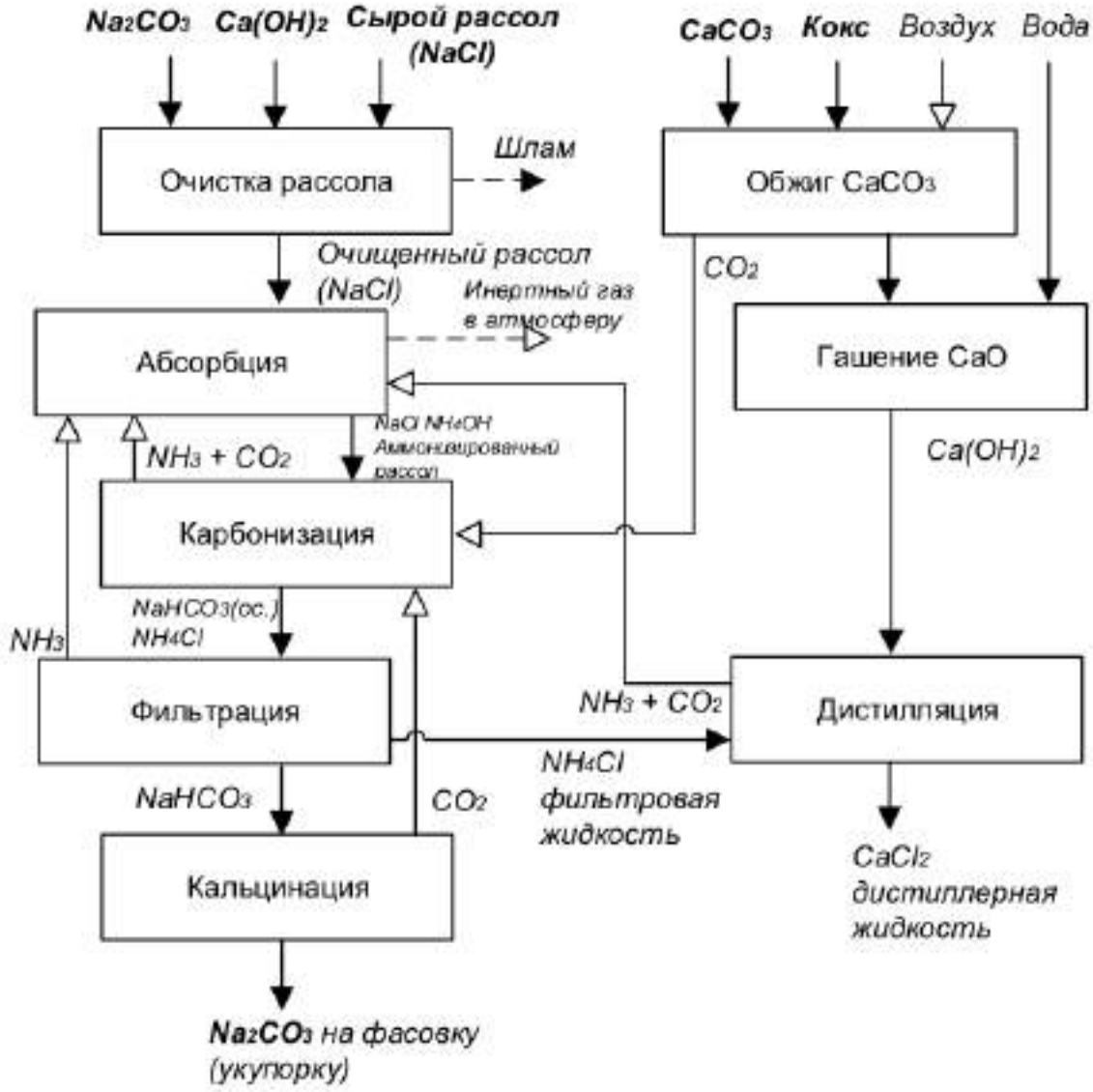

Рисунок 6.1 — Принципиальная схема производства соды

6.1.2 Производство соды кальцинированной марки А

Процесс производства тяжелой соды (кальцинированной соды марки А) осуществляется моногидратным способом.

Сущность моногидратного способа получения тяжелой соды состоит в увлажнении (гидратации) горячей кальцинированной соды с одновременным перемешиванием.

Гидратация — это процесс присоединения молекул воды к молекулам, атомам или ионам растворённого вещества. При этом происходит растворение легкой соды с последующим образованием и ростом кристаллов моногидрата соды (МГС):

$$Na_2CO_3 + H_2O = Na_2CO_3 \cdot H_2O + Q.$$

Эта реакция протекает со значительным выделением тепла. После гидратации в кристаллизаторе моногидрат имеет характерный водянистосерый цвет.

При последующем обезвоживании — удалении кристаллизационной воды из кристаллического моногидрата $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ получается безводный карбонат натрия в виде крупных кристаллов:

$$Na_2CO_3 \cdot H_2O + Q = Na_2CO_3 + H_2O \uparrow,$$

в результате образуется сода того же химического состава, но уже с другими физическими свойствами — с крупными частицами, насыпной плотностью в пределах (0,9-1,0) г/см^3, название которой — тяжелая сода.

Качество тяжелой соды зависит от качества получаемых кристаллов моногидрата.

Блок-схема технологического процесса производства соды марки А представлена на рисунке 6.2.

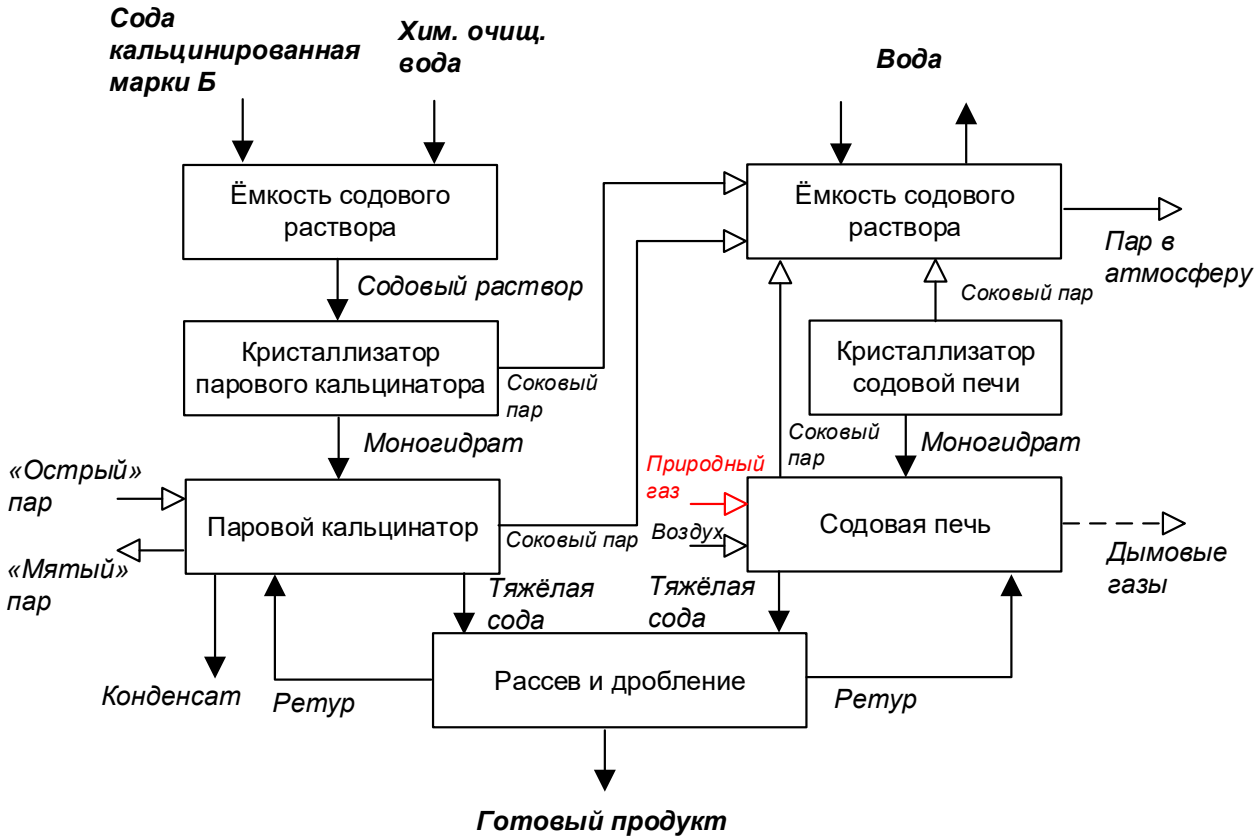

Рисунок 6.2 — Блок-схема технологического процесса производства соды кальцинированной марки А

6.1.3 Производство натрия двууглекислого (очищенного бикарбоната натрия)

Производство очищенного бикарбоната натрия (натрия двууглекислого) состоит из следующих стадий:

– узла получения содового раствора:

-–«Сухого способа» — путем растворения кальцинированной соды в маточной жидкости, поступающей после сгустителей (декантеров) и центрифуг отделения очищенного бикарбоната натрия;

– «Мокрого способа» (декарбонизации) — путем разложения технического влажного бикарбоната натрия паром, пропускаемым через суспензию бикарбоната натрия, которая образуется путем смешения технического бикарбоната натрия и маточной жидкости.

– станции фильтрации содового раствора — улучшения качества для выпускаемого бикарбоната натрия, очистки содового раствора от нерастворимых в воде веществ;

– станции карбонизации (карбонизации содового раствора с образованием бикарбоната натрия);

– станции декантации (сгущения суспензии бикарбоната натрия и слива осветленной жидкости с верхней части декантера);

– станция центрифугирования (отделения осадка бикарбоната натрия от маточной жидкости);

– станции сушки (сушка влажного бикарбоната натрия происходит во взвешенном состоянии потоком горячего воздуха, а также в псевдоожиженном слое);

– отделения фасовки и упаковки готового продукта в мелкую и крупную тару.

Способ получения натрия двууглекислого — карбонизация содового раствора.

Основная реакция процесса:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3 + 4{,}6 \text{ ккал/моль}.$$

Реакция эта обратима и протекает с выделением тепла; скорость течения ее зависит от концентрации содового раствора Na_2CO_3, температуры и парциального давления CO_2.

Блок-схема технологического процесса производства очищенного бикарбоната натрия представлена на рисунке 6.3.

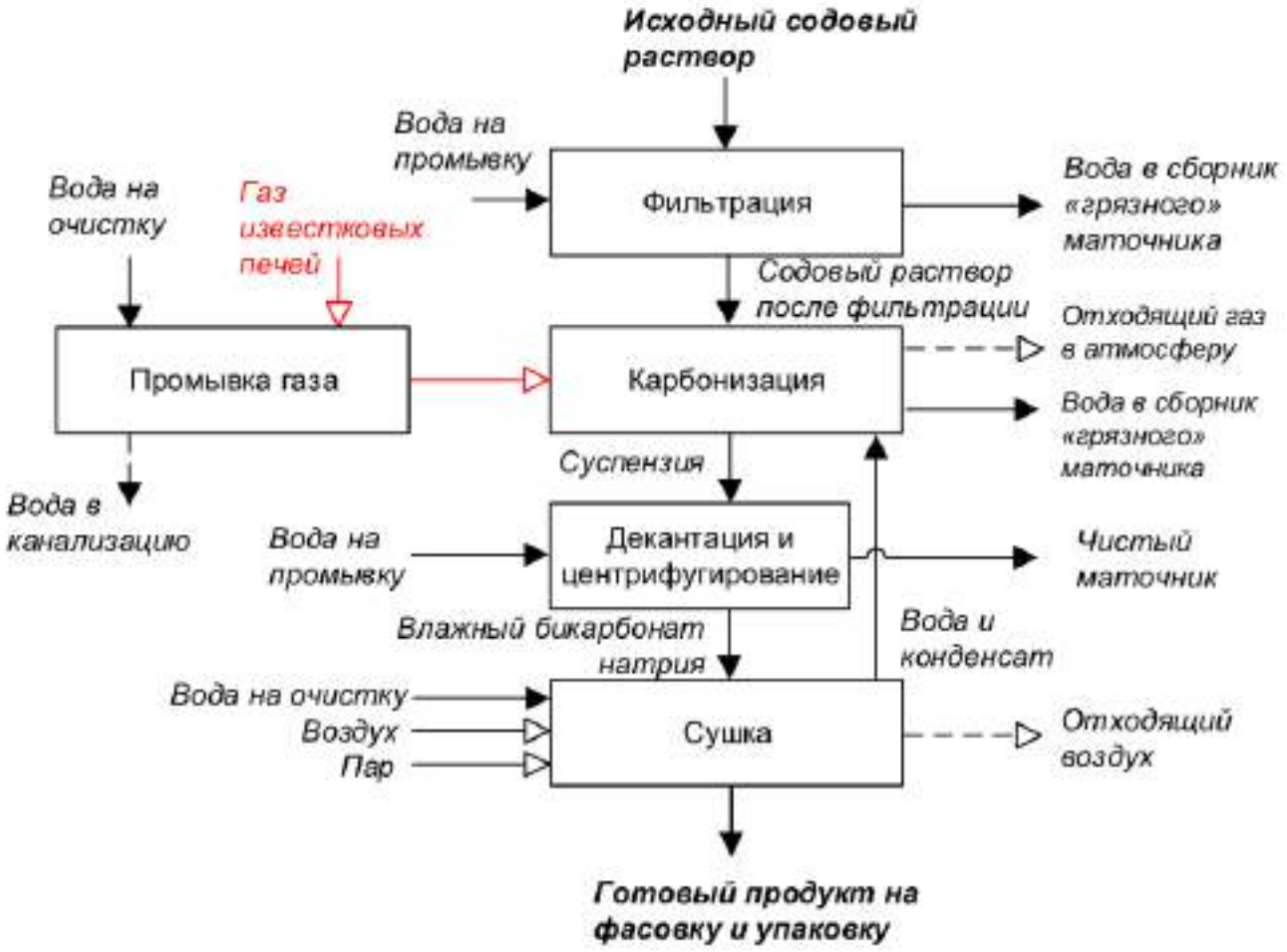

Рисунок 6.3 — Блок-схема технологического процесса производства очищенного бикарбоната натрия

6.1.4 Производство минерального продукта содового производства

Минеральный продукт содового производства представляет собой кускообразный негорючий материал серого цвета, приобретающий со временем под действием атмосферных явлений вид рыхлого материала однородного серого цвета.

Его производство налажено из дистиллерной жидкости содового производства.

Сгущение дистиллерной жидкости

Исходная дистиллерная жидкость поступает с площадки содового производства с температурой не более 90 °С в сгуститель, где происходит осаждение и сгущение твердой фазы. Для достижения требуемой степени сгущения дистиллерной жидкости предусмотрено применение флокулянта. Система приготовления и дозирования флокулянта управляется посредством пропорционального регулирования через расходомеры и обеспечивает подачу раствора флокулянта, прошедшего стадию разбавления, в трубопровод перед сгустителем. Функция сгустителя обуславливает перманентный перелив, который собирается в сборник, куда подводятся фильтрат, образующийся в процессе фильтрации, или отработанный раствор соляной кислоты после химической промывки фильтровальных салфеток, а также сточные воды из сборника. Из емкости жидкость насосами перекачивается в шламонакопитель «Белое море» по двум трубопроводам — основному и резервному. Сгущенный шлам перекачивается из сгустителя

в сборную емкость, оборудованную мешалкой. Из емкости сгущенный и усредненный шлам через сборный трубопровод направляется на фильтр-пресс для осуществления обезвоживания посредством процесса фильтрации.

Фильтрация сгущенной суспензии

Фильтрация сгущенного шлама дистиллерной жидкости, промывка и осушка образующего осадка производятся под избыточным давлением на трех мембранных фильтр-прессах. Процесс фильтрования включает в себя следующие стадии:

– подачу суспензии в фильтр-пресс;

– фильтрацию;

– предварительное прессование;

– отжим осадка в камерах фильтр-пресса мембранами;

– выгрузку отфильтрованного осадка (кека).

Отфильтрованный и отжатый осадок из фильтр-пресса выгружается на конвейер, попадая предварительно на разрезающее устройство, представляющее собой металлическую решетку с возможностью регулирования внутреннего размера ячейки. Кек после разгрузки фильтр-пресса (минеральный продукт содового производства) ленточным конвейером через загрузочный бункер загружается непосредственно в автотранспорт или на площадку временного хранения.

Регенерация фильтровальных салфеток

При эксплуатации фильтр-прессов по мере забивания фильтровальных салфеток предусмотрена система промывки фильтровальной ткани подогретой оборотной водой. По мере забивания фильтровальных салфеток, а также образования солеотложений на фильтрующих плитах производится их промывка 3–5%-ным раствором соляной кислоты.

Производство минерального продукта содового производства позволяет решить вопрос переработки дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды. В накопители минерализованных сточных вод поступает только жидкая часть. Твердая часть (минеральный продукт содового производства), используется в качестве материала для рекультивации полигонов ТБО, полигонов промышленных отходов, карьеров и выемок различного назначения и происхождения.

Блок-схема технологического процесса производства минерального продукта содового производства представлена на рисунке 6.4.

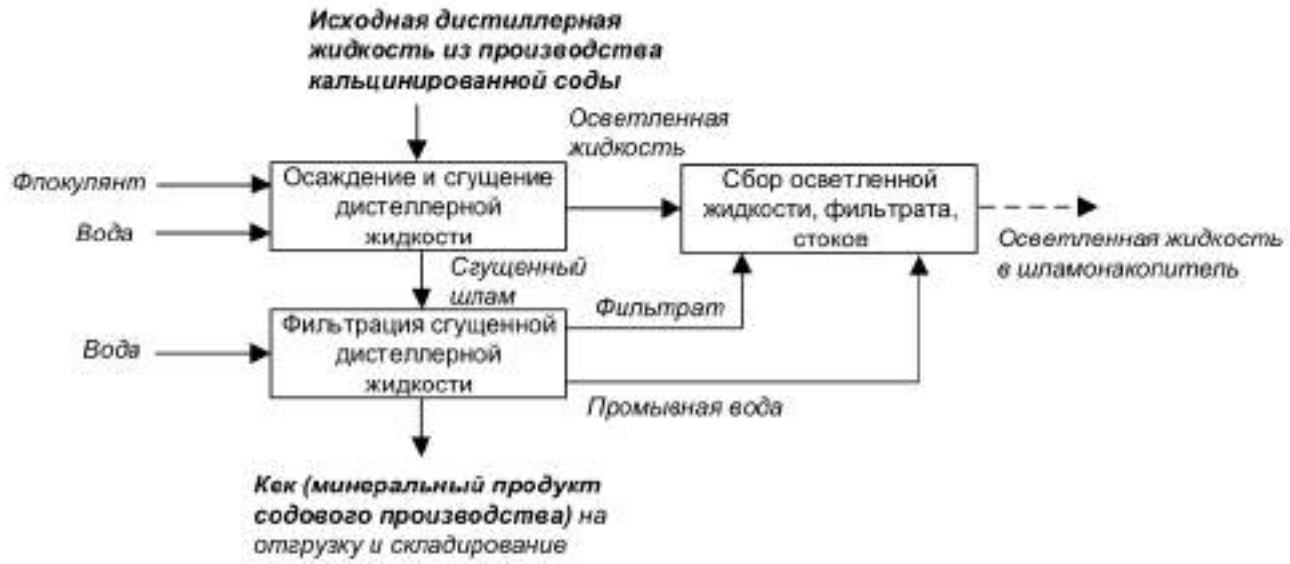

Рисунок 6.4 — Блок-схема технологического процесса производства минерального продукта содового производства

6.1.5 Соль поваренная выварочная техническая без добавок

Упаренная суспензия хлористого кальция ($CaCl_2$) с содержанием в ней кристаллов соли хлористого натрия (NaCl) в пределах (8–35)% подается в ротор центрифуги и распределяется по поверхности фильтровального полотна.

Выгрузка осадка соли хлористого натрия (NaCl) осуществляется с помощью срезающего ножа и отдувки остаточного слоя осадка сжатым воздухом. Осадок соли NaCl срезается ножом механизма среза, через течку выводится на транспортерную ленту конвейера и направляется в бункер для затаривания в разовые контейнеры.

6.1.6 Производство гранулированного хлористого кальция

Хлористый кальций технический применяется в химической, лесной и деревообрабатывающей, нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в холодильной технике, в строительстве и изготовлении строительных материалов, при строительстве и эксплуатации автомобильных дорог и для других целей.

Исходный раствор хлористого кальция подаётся с участка по выработке жидкого хлористокго кальция в емкость. В теплообменнике раствор подогревается паром до температуры 85–105 °С и подается в сушилку-гранулятор через распылительную форсунку. Сушка и гранулирование исходного раствора хлористого кальция осуществляется на гранулах в фонтанирующем слое за счёт тепла топочных газов. Топочные газы образуются при сжигании природного газа и разбавлении продуктов горения воздухом в теплогенераторе. Воздух на горение и на разбавление подаётся в теплогенератор вентилятором. Топочные газы поступают в сушилку-гранулятор через центральный ввод с температурой 600–850 °С и давлением 405,5 кПа. Для создания кипящего слоя на распределительную решетку в период пуска сушилки-гранулятора подается ретур через бункер, а под решетку от вентилятора подается воздух с температурой не менее

20 °С и давлением 4,0–6,0 кПа. В холодный период года воздух подогревается в калорифере до температуры 20–40 °С путе подачи насыщенного пара в калорифер. Сушка-грануляция хлористого кальция осуществляется за счет многократной рециркуляции частиц из кипящего слоя в фонтанирующий и обратно. Образующиеся гранулы оседают на решетку и выводятся из сушилки-гранулятора. Полученные гранулы хлористого кальция из сушилки-гранулятора поступают на элеватор и далее на грохот, где рассеиваются на три фракции: крупная — размером более 7 мм, товарная — от 1 до 7 мм, мелкая — менее 1 мм. Крупная фракция после грохота поступает на молотковую дробилку, где измельчается и по течке возвращается через элеватор на грохот. Прошедшие сухую очистку дымовые газы соединяются с запыленным аспирационным воздухом и поступают в газоход трубы Вентури на мокрую очистку. Очищенный газовый поток дымососом выбрасывается в атмосферу.

Блок-схема технологического процесса производства гранулированного хлористого кальция представлена на рисунке 6.5.



Рисунок 6.5 — Блок-схема технологического процесса производства гранулированного хлористого кальция

6.1.7 Производство белых саж и жидкого стекла

Сажа белая используется в качестве усиливающего наполнителя синтетических и полимерных материалов в шинной, резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности. Может быть использована в качестве адсорбента. Одним из этапов производства белых саж является приготовление жидкого стекла плотностью в пределах (1,25–1,43) г/см^3. Жидкое стекло также является потребительским продуктом и применяется в строительстве.

Приготовление жидкого стекла

Жидкое стекло получают растворением силиката натрия в воде в автоклавах при давлении не более 0,6 МПа (6,0 кгс/см^2) и температуре в пределах 150–160 °С. Силикат натрия грейферным краном загружается в бункер, из которого засыпается в дробилку. Раздробленный силикат натрия конвейерами и элеватором подается в загрузочный бункер автоклава с автоматизированной крышкой с электроприводом. Для разваривания силиката натрия в автоклав подаются техническая вода и насыщенный пар после РОУ. По истечении 4–8 часов процесс разваривания силиката натрия завершается. Давление в автоклаве стравливается в атмосферу до 1,8–2,0 кгс/см^2, после чего полученное жидкое стекло передавливается в мешалку-разбавитель, предварительно заполненную технической водой для исключения вскипания. Жидкое стекло в качестве силикатного клея плотностью 1,25–1,43 г/см^3 из мешалки-разбавителя закачивается в автоцистерну для отправки потребителям.

Жидкое стекло для технологии после определенной коррекции по плотности насосом перекачивается в буферную емкость, откуда подается на рамный фильтр-пресс, где происходит его фильтрация от взвешенных частиц (шлама). Шлам после фильтрации жидкого стекла периодически выгружается в односкатное корыто, а отфильтрованное жидкое стекло самотеком сливается в емкость, откуда насосом подается в разбавитель на второе разбавление. Жидкое стекло, разбавленное в разбавителе до плотности в пределах 1,058 – 1,117 г/см^3, сливается в емкость и насосом подается в карбонизатор или в емкость для приготовления «затравки».

Приготовление «затравки»

Готовый раствор жидкого стекла со станции приготовления жидкого стекла из емкости центробежным насосом подается в емкость-мешалку. Из емкости-хранилища дробно и при постоянном перемешивании подается концентрированная соляная кислота с расходом не более 4 м^3/ч. Полученная солянокислотная суспензия — «затравка» — центробежными насосами подается в карбонизатор. Применение «затравки» позволяет увеличить насыпную плотность готового продукта.

Карбонизация раствора жидкого стекла

Карбонизация раствора жидкого стекла протекает в карбонизаторах газом известково-обжигательных печей содового производства при температуре 70–85 °С. Газ (CO_2) предварительно очищается от пыли в промывной колонне, которая орошается технической водой. Общий расход углекислого газа составляет не более 3000 м^3/ч. Для поддержания заданной температуры в карбонизаторе предусмотрено автоматическое регулирование подачи пара в рубашку давлением в 4,0–6,0 кгс/см^2. Образующийся при этом конденсат отводится в емкость-сборник для подогрева воды, подаваемой на промывку кека на фильтр-прессах. После окончания процесса карбонизации по достижении показателя pH суспензии в пределах 9,8–10,2 суспензия диоксида кремния насосом перекачивается в сборник.

Технологическая схема производства сажи БС-100 хлоркальциевым способом отличается тем, что раствор жидкого стекла обрабатывается дистиллерной жидкостью (3–5%), полученная суспензия силиката кальция разлагается концентрированной соляной кислотой до pH 4,0–6,0. С этой целью в технологии предусмотрена емкость для приема и нагрева дистиллерной жидкости до температуры 50–70 °С. Разбавление дистиллерной жидкости производится непосредственно на всасе насоса, перекачивающего жидкость в реактор осаждения силиката кальция. Полученная суспензия силиката

кальция поступает в реактор разложения, куда одновременно подается концентрированная соляная кислота. В реакторе происходит химический процесс разложения суспензии силиката кальция с образованием суспензии диоксида кремния.

Нейтрализация супензии диоксида кремния

Суспензия диоксида кремния с показателем pH в пределах 9,8–10,2 из сборника перекачивается в реактор на нейтрализацию образовавшейся в процессе карбонизации соды концентрированной соляной кислотой. Процесс нейтрализации суспензии происходит при постоянном перемешивании до достижения pH 2,5–7,6 в зависимости от получаемой марки белой сажи. Нейтрализованная суспензия из реактора направляется в накопители и далее подается на станцию фильтрации и репульпации.

Фильтрация и репульпация суспензии диоксида кремния

Фильтрация суспензии диоксида кремния, промывка и просушка образующегося осадка производятся под избыточным давлением на мембранных фильтр-прессах с гидроприводом типа ЧМ 150/40-1200М. Нейтрализованная суспензия из емкости периодически центробежным насосом с давлением 3,0–6,0 кгс/см^2 подается на фильтр-прессы, где происходит ее фильтрация, промывка и просушка осадка. В первую стадию фильтрования суспензии входит заполнение камер фильтр-пресса, во вторую — стадия фильтрования при достижении давления в камерах фильтр-пресса в пределах 0,6–8,2 кгс/см^2, и последняя стадия — выгрузка кека.

В процессе фильтрации под давлением в межплитном пространстве твердые частицы образуют лепешку (кек), а жидкая фаза (маточник) по коллектору сливается в емкость с последующей откачкой в шламонакопитель «Белое море». Промывка кека производится при поджатых мембранах. На промывку кека подается подогретая техническая вода с давлением 6,0–8,0 кгс/см^2. После окончания промывки начинается прессование кека мембранами. Для прессования под мембраны подается сжатый воздух от компрессора фильтр-пресса ЧМ с расходом не более 14 м^3/ч. После прессования производятся продувка дренажа воздухом, просушка кека и продувка центрального канала от остатков воды и суспензии.

Промытый от хлоридов и просушенный кек белой сажи при раскрытии пакетов фильтр-прессов падает, размельчается об решетку приемного бункера под фильтр-прессом и по течке выгружается в репульпаторы. Для репульпирования осадка диоксида кремния в репульпаторы подается пульпа мокрой очистки или подогретая техническая вода. Для ускорения процесса репульпирования осадка установлены центробежные насосы, которыми осуществляется циркуляция суспензии из репульпаторов через приемный бункер фильтр-прессов. Репульпированная суспензия откачивается из репульпаторов в емкость-мешалку, откуда перекачивается на вибросито, где происходит отделение суспензии от примесей. Суспензия, прошедшая сквозь сетки, самотеком собирается в емкость, а примеси, не прошедшие через сетки, поступают на троммель, где еще раз происходит разделение: примеси направляются в емкость с мешалкой, суспензия — в другую емкость. Промытая от хлоридов и репульпированная суспензия диоксида кремния далее подается на сушку.

Сушка, газоочистка, упаковка

Газ природный из ГРП с давлением 0,3–0,4 кгс/см^2 и расходом 600–800 м^3/ч поступает в горелку топки. Природный газ сжигается в топке при подаче вентилятором воздуха на горение с давлением 1,8–3,0 кПа. Топочные газы разбавляются воздухом,

после чего подаются через газоход в сушильную камеру. Температура топочных газов на входе в сушильную камеру — 450–550 °С, на выходе — 125–170 °С.

Суспензия белой сажи подается с расходом 5,5–7,0 м^3/ч на вращающийся диск распылительного механизма, где, контактируя с теплоносителем, поступающим по газоходу из топки, высыхает и достигает конусной части сушилки. Высушенный продукт из сушилки через шлюзовой питатель воздухом от вентилятора переносится по системе пневмотранспорта в циклоны, где, отделившись от транспортирующего воздуха, продукт попадает в течку магнитной колонки. Магнитная колонка, представляющая собой электромагнит, очищает поток белой сажи от магнитных включений. Далее белая сажа поступает в приемный бункер станции упаковки готового продукта.

Отходящие топочные газы, запыленные белой сажей, направляются на первую ступень системы сухой газоочистки в батарейные циклоны. Осевшая белая сажа из конуса циклонов выгружается через шлюзовые питатели в пневмотранспорт, где соединяется с основным потоком белой сажи из сушилки. Окончательная очистка топочных газов от пыли белой сажи производится на стадии мокрой газоочистки в скоростном промывателе типа СИОТ с трубой Вентури. Для мокрой очистки газа от пыли белой сажи используется техническая вода расходом 8–12 м^3/ч. Для увеличения плотности орошения и утилизации тепла отходящих газов из сушилки вода циркулирует в системе через емкость, где образуется пульпа из уловленных в промывателе частиц сажи. Избыточное количество пульпы направляется в сборник пульпы на станции фильтрации, где далее используется для репульпации кека. Очищенные от пыли топочные газы после мокрой очистки сбрасываются в атмосферу.

Принципиальная схема производства белых саж и жидкого стекла представлена на рисунке 6.6.

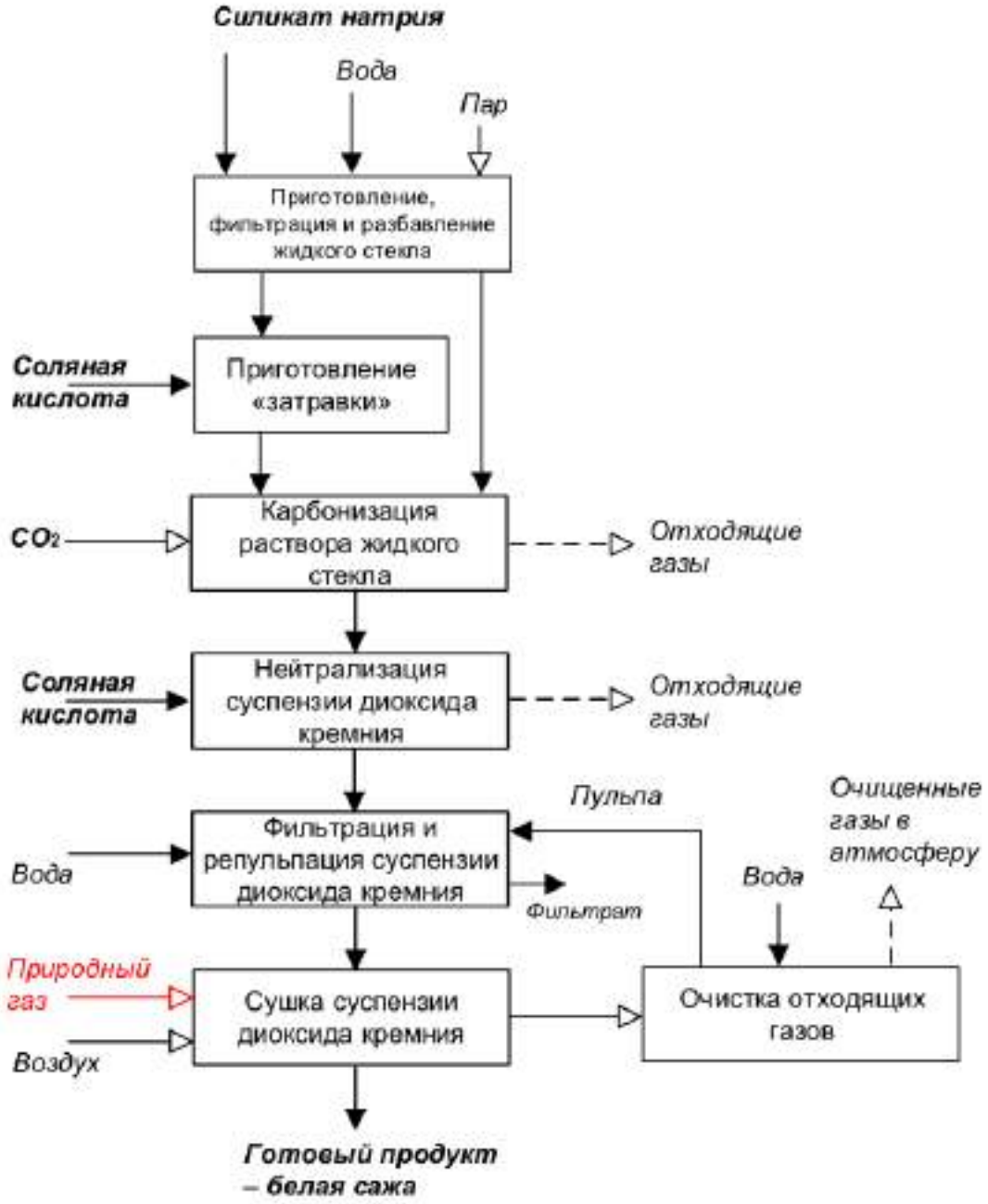

Рисунок 6.6 — Принципиальная схема производства белых саж и жидкого стекла

Применяемое оборудование на разных стадиях технологического процесса и его характеристики приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 — Применяемое оборудование на разных стадиях технологического процесса и его характеристики

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Колонна абсорбционная	Абсорбция: аммиачный способ получения	Вертикальный аппарат, состоящий из ряда аппаратов d=2800 мм, H=48000 мм

Продолжение таблицы 6.1

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Элемент дистилляции	Дистилляция: аммиачный способ получения	Вертикальный аппарат состоящий из ряда аппаратов, включающий дополнительно смеситель с мешалкой и испаритель, d=3000/3400 мм, H=48000 мм
Карбоколонна	Карбонизация: аммиачный способ получения	Цилиндрический вертикальный аппарат колонного типа, состоящий из ряда чугунных бочек (царг). Состоит из трех зон: – холодильной; – абсорбционной; – сепарационной
Барабанный вакуум-фильтр	Фильтрация: аммиачный способ получения	Габаритные размеры: длина=3300 мм, ширина=4400 мм, высота=3000 мм. Барабан: диаметр 1800 мм, ширина 1000 мм. Площадь фильтрации 5,6 м^2
Ленточный вакуум-фильтр	Фильтрация	
Шнек-растворитель	Содорастворение: растворение некондиционной соды	Горизонтальный аппарат с перемешивающим устройством лопастного типа. Габаритные размеры: 4150x1000x1000 мм
Реактор	Рассолоочистка: очистка рассола	Вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими или коническим днищем, Вместимость 123 м³. Габаритные размеры: ф=4600 мм, H=9800 мм, $P_{раб.}$=налив $т_{раб.}$= 17 °С
Отстойник Дорра	Рассолоочистка: очистка рассола	Вертикальный аппарат с гребковой фермой. Вместимость 2000м^3. Габаритные размеры: d=18000 мм, H=центральной части 6740 мм, H=конической части 1680 мм, $P_{раб.}$=налив
Известковые печи	Обжиг известняка	Вертикальный аппарат для обжига известняка. Высота 18–21 м Диаметр — 4,5-6,2 м
Содовая печь	Процесс получения карбоната натрия путем термического разложения бикарбоната натрия в содовых печах и паровых кальцинаторах.	D=2500/2800 мм; L=27 м; n=4 об/мин. Q=12 т/час по бикарбонату натрия
Паровой кальцинатор		D=2600 мм; L=26 м; Q=24 т/час по бикарбонату натрия

Продолжение таблицы 6.1

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Кристаллизатор паровых кальцинаторов	Процесс получения моногидрата из легкой соды и конденсата (содового раствора)	Диаметр D = 2,8 м Длина L_1 = 4,25 м Длина $L_{2÷3}$ = 6,3 м Частота вращения n.= 945 об/мин Мощность двигателя N = 75 кВт
Кристаллизатор: содовых печей:	Процесс получения моногидрата из легкой соды и конденсата (содового раствора)	Диаметр Д = 2800 мм Длина $L_{4÷5}$ = 6300 мм Частота вращения n.= 960 об/мин Мощность двигателя N = 75 кВт
Паровой кальцинатор ПК-5, ПК-6, ПК-11	Сушка и удаление кристаллизационной воды из кристаллического моногидрата	Диаметр Д = 2600 мм Длина L = 20 000 мм
Содовая печь		Диаметр $Д_у$ =2800 мм Длина L = 27000 мм
Фильтр механической очистки	Фильтрация содового раствора	Площадь фильтрации-10м^2 Габаритные размеры: Глубина – 1000 мм Ширина – 1700 мм Высота – 2300 мм
Карбонизационная колонна	Карбонизация	Цилиндрический вертикальный аппарат колонного типа, состоящий из чугунных или нержавеющих бочек-царг. Габаритные размеры: диаметр 2400/2680 мм, высота 28800 мм
Декантер	Декантация суспензии	Вертикальный аппарат с рамной мешалкой, состоящий из цилиндрической и конической частей Габаритные размеры: Диаметр — 3032 мм, высота цил. Части — 2500 мм, высота конич. Части — 1000 мм
Центрифуга	Отделение кристаллов бикарбоната натрия от маточной жидкости	Производительность 4,15 т/ч Габаритные размеры с приводом: длина 4240 мм, шШирина 4660 мм, высота 4550 мм
Вертикальная аэрофонтанная сушилка	Сушка влажного бикарбоната натрия потоком горячего воздуха	Вертикальный аппарат Производительность 6,97 т/ч Габаритные размеры: высота 22060 мм, диаметр низа 650 мм, диаметр верха 1200 мм
Сушилка кипящего слоя	Сушка влажного бикарбоната натрия потоком горячего воздуха	Горизонтальный аппарат со встроенными теплообменными зонами Производительность — 20,0 т/ч Габаритные размеры: длина 11442 мм, ширина 5729 мм, высота 3550 мм
Промыватель воздуха (пенный очиститель)	Очистка воздуха	Производительность по газу – 23000 м^3/ч Габаритные размеры: длина 1734 мм, ширина 2810 мм, высота 4490 мм
Промыватель воздуха (пенный скруббер)	Очистка воздуха	Производительность по воздуху — 25700 м^3/ч Габаритные размеры: длина 2800 мм, ширина 1800 мм, высота 4500 мм

Продолжение таблицы 6.1

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Фильтр рукавный	Очистка воздуха	Габаритные размеры: длина 2010 мм, ширина 1058 мм, высота 4215 мм, площадь фильтрации-30 м^2 Количество рукавов в фильтре — 36 шт. Производительность — 1500 м^3/ч
Фильтр рукавный	Очистка воздуха	Габаритные размеры: длина 2010 мм, ширина 1058 мм,высота 4215 мм Площадь фильтрации —-30 м^2 Количество рукавов в фильтре — 36 шт. Производительность — 1500 м^3/ч
Скруббер	Очистка воздуха	Габаритные размеры: длина 5200 мм, ширина 3480 мм, высота 8250 мм
Сгуститель	Сгущение: осаждение твердой фазы дистиллерной жидкости	Цилиндрический аппарат с коническим днищем, оборудованным фермой с граблинами Диаметр 22 м Производительность 2000м^3/ч. Площадь «постели» осаждения – 380 м^2.
Мембранный фильтр-пресс	Разделение сгущенной суспензии: фильтрация под давлением	Поверхностьтфильтрации — 650 м^2 Объем — 8800 л. Производительность по твердому веществу 1200 т/сут.
Сборник сгущенной суспензии		Объем 100 м^3
Емкость-сборник для осветленной ДЖ и фильтрата		Объем 250 м^3
Емкость воды для промывки фильтровальной ткани	Регенерация фильтровальных салфеток: промывка водой и раствором соляной кислоты	Объем 25 м^3
Емкость соляной кислоты для промывки фильтров		Объем 10 м^3
Центрифуга	Фильтрация (разделение) упаренной суспензии хлористого кальция ($CaCl_2$) от образовавшегося в ней осадка хлористого натрия (NaCl)	$D_{внутр.}$ =1600/2000 мм $L_{ротора}$=800/910 мм
Сушилка-гранулятор	Грануляция и сушка хлористого кальция	Производительность — 5–7 т/ч Габаритные размеры: диаметр 2800 мм, высота общая 10300 мм
Холодильник барабанный	Охлаждение товарной фракции-продукта	Габаритные размеры: диаметр 1000 мм, длина – 8000 мм
Циклон абразивостойкий СЦН-50-2800	Сухая очистка дымовых газов и воздуха: сухая газоочистка	Одиночный циклон. Перенесение частиц пыли в зону осаждения за счет центробежных сил и силы тяжести D=2800 мм Q=77545 м^3/ч

Продолжение таблицы 6.1

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Скруббер Вентури	Мокрая очистка дымовых газов и воздуха: мокрая газоочистка	Орошающая жидкость — раствор не менее 12% $CaCl_2$ Труба Вентури, сепаратор D=3200 мм Q=75000 м^3/ч
Дробилка щёковая	Приготовление жидкого стекла: дробление	Производительность Q=30 м^3/ч
Автоклав с автоматизированной крышкой	Приготовление жидкого стекла: разваривание силиката-глыбы	V = 25 м^3 D=2400 мм H =7370 мм
Мешалка-разбавитель жидкого стекла	Приготовление жидкого стекла: разбавление	V=50 м^3 Мешалка турбинная n = 50 об/мин
Фильтр-пресс	Приготовление жидкого стекла: фильтрация	Площадь поверхности фильтрования — 80 м^2
Емкость с мешалкой	Получение суспензии осаждённого диоксида кремния: приготовление «затравки»	V = 25 м^3 Мешалка турбинная n = 64 об/мин
Колонна промывная	Получение суспензии осаждённого диоксида кремния: очистка газа CO2	V= 4,6 м^3 оборудована труборешётчатыми тарелками
Мешалка-карбонизатор	Получение суспензии осаждённого диоксида кремния: карбонизация раствора жидкого стекла	V = 25 м^3; Мешалка турбинная 50 об/мин
Мешалка-нейтрализатор	Очистка суспензии диоксида кремния от соды методом нейтрализации: нейтрализация суспензии соляной кислотой	V=6 м^3 гуммировка кислотоупорным кирпичом
Фильтр-пресс мембранный с гидроприводом	Фильтрация суспензии и промывка кека (отфильтрованного осадка белой сажи) от ионов хлора: фильтрация	Поверхность фильтрации F = 150 м^2 Количество: – камерных плит — 34 шт. – мембранных плит — 33 шт
Мешалка-репульпатор	Репульпация осадка (растворение кека белой сажи): репульпация	V = 6,3 м^3 Мешалка турбинная 130 об/мин
Вибросито, Троммель	Репульпация осадка (растворение кека белой сажи): очистка суспензии от примесей	Q = 20 м^3/ч
Сушилка	Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: обезвоживание суспензии диоксида кремния	Производительность Q = 32 т/ч
Циклон батарейный	Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: сухая газоочистка	БЦ-2-7х(5+3)
Сепаратор магнитный	Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: очистка от магнитных включений	Напряженность магнитного поля — 400 мТл
Промыватель скоростной	Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: мокрая газоочистка	Типа СИОТ с трубой Вентури Размеры 6820мм х 7136мм

Окончание таблицы 6.1

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Расфасовочная машина	Упаковка и складирование готового продукта: фасовка продукта	Производительность Q = 60–70 мешков/ч
Расфасовочно-упаковочная установка с системой аспирации	Упаковка и складирование готового продукта: фасовка продукта	Производительность Q = 100 мешков/ч
Пневмопленочный аппарат ППКА-6	Упаковка и складирование готового продукта: очистка аспирационного воздуха	Полки внутри, по высоте аппарата в шахматном порядке

6.2 Описание технологии производства соды из щелочных стоков производства капролактама

Технология кальцинированной соды из отходов производства капролоктама заключается в термическом разложении (сжигании) щелочных стоков — растворов натриевых солей адипиновой и других моно- и дикарбоновых кислот с получением оксида натрия и диоксида углерода, которые, в свою очередь, взаимодействуя, образуют конечный продукт.

Принципиальная схема производства кристаллической кальцинированной соды путем сжигания продуктов производства капролактама представлена на рисунке 6.7.



Рисунок 6.7 — Принципиальная схема производства кристаллической кальцинированной соды путем сжигания продуктов производства капролактама

Щелочные стоки (раствор адипатов натрия) из цехов производства капролактама непрерывно поступают в накопительную емкость. Из емкости щелочные стоки направляются на агрегат сжигания.

Получение кальцинированной соды из раствора адипатов натрия производится в циклонном реакторе (агрегате сжигания), который представляет собой вертикальный цилиндрический водоохлаждаемый аппарат, состоящий из трех частей: топочной камеры, рабочей камеры и копильника.

В качестве источника тепла для разложения раствора адипатов натрия используется процесс сжигания природного газа в токе подогретого воздуха.

Газовоздушная смесь на выходе газовых горелок сгорает в топочной камере, образуя при этом циклон из закрученного потока раскаленных дымовых газов.

Раствор адипатов натрия подается через форсунки рабочей зоны непосредственно в циклонный поток раскаленных дымовых газов. Содержащаяся в растворе вода полностью испаряется, органическая часть сгорает, а натриевые соли органических кислот, взаимодействуя с кислородом воздуха, переходят в окись натрия, которая, в свою очередь, соединяясь с углекислым газом и водными парами, образует раскаленный плав кальцинированной соды.

Плав кальцинированной соды под действием центробежных сил равномерным слоем покрывает внутреннюю поверхность рабочей камеры реактора, стекает вниз на пережим, образуя при этом гарнисаж на стенках рабочей зоны и пережима из тонкого слоя охлажденного плава кальцинированной соды, который является хорошим теплоизолятором.

Плав кальцинированной соды стекает в копильник циклонного реактора, откуда самотеком через летку поступает на стол-кристаллизатор.

За счет горения газа инжекционной горелки в летке поддерживается высокая температура, исключающая возможность кристаллизации плава в летке.

Для предотвращения перегрева корпуса циклонного реактора в рубашку подается охлажденный паровой конденсат из общего коллектора после теплообменников. Вода в рубашке движется снизу-вверх, охлаждая внутренние обечайки корпуса рабочей камеры, откуда выходит через штуцер в верхней части корпуса.

Кальцинированная сода со столов-кристаллизаторов в виде кусков неправильной формы накапливается в специально подготовленном кузове автотранспортного средства и по мере накопления отгружается навалом на склад хранения. Со склада хранения кальцинированная сода отгружается потребителям.

Дымовые газы из копильника циклонного реактора поступают в охлаждаемый воздухом газоход. Газоход представляет собой горизонтальный, радиационный, цилиндрический аппарат, предназначенный для подогрева воздуха перед подачей его в реактор, за счет утилизации тепла дымовых газов, что сокращает расход топлива. Охлажденные дымовые газы после газохода поступают в нижнюю часть испарительного скруббера. Скруббер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с рубашкой водяного охлаждения, снабженный механическими форсунками для впрыска воды.

Дымовые газы после охлаждения в скруббере поступают в электрофильтр для очистки от пыли кальцинированной соды.

Электрофильтр представляет собой электрогазоочистной аппарат, состоящий из стального корпуса, внутри которого размещено электромеханическое оборудование:

осадительные и коронирующие электроды, механизмы встряхивания электродов, газораспределительные решетки, изоляторные узлы. За счет высокого электрического напряжения на электродах в фильтре создается постоянное электромагнитное поле. Частицы пыли кальцинированной соды, поступающие в электрофильтр с дымовыми газами, заряжаются от короны электрических зарядов на коронирующих электродах и под действием электрического поля осаждаются на осадительных электродах. Удаление пыли с электродов осуществляется при помощи ударно-механической системы встряхивания электродов. На каждом бункере установлены электроприводные вибраторы для удаления пыли соды со стенок бункера в гидрозатворы.

В гидрозатворах пыль кальцинированной соды полностью растворяется слабым водным раствором соды 1–4%, постоянно поступающим в гидрозатворы. Через переливы гидрозатворов содовый раствор самотеком поступает в емкость. Контур циркуляции содового раствора является замкнутым. После электрофильтров дымовые газы за счет разряжения направляются в дымососы. После дымососов дымовые газы выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу. Для дополнительной очистки и охлаждения газа после электрофильтров в схему перед дымососами может быть включен скруббер-охладитель.

Описание технологического процесса производства кальцинированной соды из щелочных стоков производства капролактама приведено в таблице 6.2.

Таблица 6.2 — Описание технологического процесса производства кальцинированной соды из щелочных стоков производства капролактама

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Щелочные стоки (адипаты натрия)	Прием и подготовка сырья	Упаренный раствор адипатов натрия		Приемные емкости, выпарное оборудование	
Упаренный раствор адипатов натрия, природный газ, воздух	Термическое разложение (сжигание) адипатов натрия	Плав кальцинированной соды	Топочные газы	Циклонный реактор (агрегат сжигания), насосное и теплообменное оборудование	
Топочные газы	Очистка топочных газов	Неконцентрированный раствор карбоната натрия на собственные нужды производства	Отходящие газы в атмосферу	Насосное и теплообменное оборудование	Скруббера, электрофильтры
Плав кальцинированной соды	Получение готовой продукции	Кристаллическая кальцинированная сода		Стол-кристаллизатор, емкостное и упаковочное оборудование	

6.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Нормы расхода сырья, энергоресурсов и вспомогательных материалов на производство 1 т гидрокарбоната натрия 100% Na_2CO_3 при выработке соды кальцинированной марки Б приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве двууглекислого натрия

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну бикарбоната натрия,100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 25,5% NH_3	кг/т	8,9	15,5
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 100% NH_3	кг/т	2,3	3,95
Гидросульфид натрия технический, 22% NaHS	кг/т	3,2	5,86
Гидросульфид натрия технический, 100% NaHS	кг/т	0,7	1,29
Молоко известковое, 85% CaO	кг/т	699	704,04
Молоко известковое, 100% CaO	кг/т	594,15	598,44
Рассол очищенный, 310 г/л NaCl	$м^3$/т	4,99	5,25
Рассол очищенный 100 NaCl	т/т	1,55	1,63
Пар на общий выпуск	Гкал/т	1,02	1,19
Вода речная	$м^3$/т	20,7	52,1
Вода оборотная	$м^3$/т	55,0	64,1
Вода химочищенная	$м^3$/т	0,88	0,88
Электроэнергия на бикарбонат натрия сырой	кВт·ч/т	48,38	71,48

Нормы расхода сырья, энергоресурсов и вспомогательных материалов на производство 1 $м^3$ очищенного рассола в пересчете на 310 г/л NaCl приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве очищенного рассола

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 $м^3$ очищенного рассола	
		минимальный	максимальный
Сырой рассол 310 г/л	$м^3/м^3$	1,002	1,02
Жженая известь 85% CaO	кг/$м^3$	0,79	0,94

Окончание таблицы 6.4

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 м³ очищенного рассола	
		минимальный	максимальный
Жженая известь 100% CaO	кг/м³	0,67	0,80
Кальцинированная сода 100% Na_2CO_3	кг/м³	4,0	4,9
Праестол	г/м³	0,57	1,7
Вода оборотная	м³/м³	0,0092	0,0093
Электроэнергия на перекачку	кВт·ч/м³	-	1,5
Электроэнергия на очистку рассола	кВт·ч/м³	-	0,42

Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов на производство 1 т соды кальцинированной марки Б в пересчете на 100% Na_2CO_3 при выработке соды марки Б приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве соды кальцинированной марки Б

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки Б 100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Гидрокарбонат натрия технический, 100% Na_2CO_3,	т/т	1,0	1,0
Газ природный (условного топлива) на содовую печь	кг у.т./т	106,75	126,0
Пар на паровые кальцинаторы	Гкал/т	1,135	
Электроэнергия на кальцинацию	кВт·ч/т	11,07	14,5

Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов на производство 1 т соды кальцинированной марки А в пересчете на 100% Na_2CO_3 приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве соды кальцинированной марки А

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки А 100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Сода кальцинированная 100% Na_2CO_3 марка Б	т/т	–	1,006
Газ природный	м³/т	28,38	50,4
Пар острый на паровой кальцинатор	Гкал/т	–	0,365
Вода оборотная	м³/т	5,0	12,1
Вода речная	м³/т	–	5,0
Вода химически очищенная	м³/т	0,06	0,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	17,0	32,4

Нормы расхода основного сырья, вспомогательных материалов и энергоресурсов для производства 1 т ЖХК в пересчете на 32% $CaCl_2$ представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве ЖХК

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 32% $CaCl_2$	
		минимальный	максимальный
Жидкость дистиллерная, при плотности ДЖ-1,13т/м^3	м^3/т т/т	3,0 -	3,18 3,593
Электроэнергия, кВт·ч/т		16,5	28,5
Пар t=100 ˚С, Р=0,15 МПа и пар t=158 ˚С, Р=0,6 МПа (суммарно),	Гкал/т	1,1	1,28
Пар на хим. промывку	Гкал/1 промыв	–	0,63
Вода оборотная	м^3/т	51,8	89,0
Вода оборотная на хим. промывку	м^3/1 промыв	–	100,0
Вода речная	м^3	1,4	2,7
Сжатый воздух на хим. промывку	м^3/1 промыв	–	9700,0

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т гранулированного хлористого кальция на 100% $CaCl_2$ представлены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве гранулированного хлористого кальция

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% $CaCl_2$	
		минимальный	максимальный
Кальций хлористый технический жидкий, в пересчёте на 32% $CaCl_2$	т/т	3,13	3,6
Электроэнергия	кВт·ч/т	60	141,636
Пар (суммарный), Р=0,6 МПа, t=158 ˚С Р=0,25 МПа, t=127 ˚С	Гкал/т	0,166	0,183
Природный газ,	м^3/т	-	19
Вода оборотная	м^3/т	1,8	2,7

Нормы расхода сырья и энергоресурсов на производство 1 т очищенного бикарбоната натрия в пересчёте на 100% $NaHCO_3$ приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 — Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве очищенного бикарбоната натрия

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну очищенного бикарбоната натрия 100% $NaHCO_3$	
		минимальный	максимальный
Сода кальцинированная марка Б хлориды н/б 0,15% 100% Na_2CO_3,	т/т	0,649	0,651
Содовый раствор с ДКБ на ОБН,	т/т	0,651	0,662
Углекислый газ	тм^3/т	0,75	0,89
Электроэнергия	кВт·ч/т	30	35
Вода речная (оборотная)	тм^3/т	0,00056	0,00198
Вода химочищенная	тм^3/т	0,00075	0,0012
Тепловая энергия (пар)	Гкал/т	-	0,497

Нормы расхода сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве соды кальцинированной из отходов производства капролактама приведены в таблице 6.10.

Таблица 6.10 — Нормы расхода сырья, материальных и энергетических ресурсов при выработке кальцинированной соды из отходов производства капролактама

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 м^3 щелочного стока	
		минимальный	максимальный
Природный газ на агрегат сжигания щелочных стоков	м^3/м^3	100	225
Вода оборотная на агрегат сжигания щелочных стоков	м^3/м^3	90	91
Паровой конденсат на агрегат сжигания щелочных стоков, не оборудованный скруббером охладителем	м^3/м^3	2	2,23
Паровой конденсат на агрегат сжигания щелочных стоков, оборудованный скруббером охладителем	м^3/м^3	6	6,29

Выбросы в атмосферу при производстве соды представлены в таблице 6.11.

Таблица 6.11 — Выбросы в атмосферу при производстве соды

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну кальцинированной соды, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство соды кальцинированной, в том числе бикарбоната натрия (по всем стадиям производства суммарно)				
Азота диоксид	–		1,16	
Азота оксид	–		0,43	

Окончание таблицы 6.11

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну кальцинированной соды, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Аммиак	Регенерация и возврат в производственный цикл (абсорбция) Промыватели газа колонн, промыватели вакуум-фильтров		0,50	
Карбонат натрия (динатрий карбонат)	Фильтрация Рукавные фильтры		0,11	
Натрий гидрокарбонат	Скруббер пенный, рукавный фильтр, пенный газоочиститель		0,65	
Серы диоксид	–		0,55	
Гидросульфид	–		0,04	
Углерода оксид	–		136,2	
Производство хлористого кальция				
NO_2	–		0,27	
NO	–		0,044	
CO	–		0,36	
Кальций дихлорид	Установка мокрой очистки газа после сушилки- гранулятора от пыли кальция хлорид		1,2	
Производство углекислотных белых саж				
NO_2	–		21,34	
NO	–		3,468	
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20–70, а также более 70%	Циклон-промыватель СИОТ с трубой Вентури. Пневмо-пленочный аппарат ППКА-6		64,858	
CO	–		431,12	
Производство кальцинированной соды из отходов производства капролактама				
Азота диоксид	–	2,8591	5,2709	4,065
Азота оксид	–	0,4862	0,8427	0,66
Карбонат натрия	Водная промывка дымовых газов, электрофильтрация дымовых газов	2,333	4,6074	3,47
Углерода оксид	–	6,768	17,995	12,38
Серы диоксид	–	0,1745	0,349	0,261
Циклогексан	–	0,0488	0,1236	0,086
Бензол	–	1,6341	2,1358	1,884

Постоянные сбросы (без возврата в технологический процесс) при производстве соды представлены в таблице 6.12.

Таблица 6.12 — Постоянные сбросы (без возврата в технологический процесс) при производстве соды

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну очищенного бикарбоната натрия 100% $NaHCO_3$, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство соды кальцинированной, включая все производственные подразделения. Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений					
Аммоний-ион	Водный объект	–	0,0005	0,0111	0,015
Кальций Ca^{2+}		–	0,042	1,82	0,32
Сульфат-анион (сульфаты)		–	0,13	2,11	0,31
Хлорид-анион (хлориды)		–	0,10	5,23	0,70
Взвешенные вещества		–	0,01	1,28	0,15
Сухой остаток		–	0,84	11,25	1,74
Производство соды кальцинированной, включая все производственные подразделения, с учетом дистиллерной жидкости. Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости					
Cl^-	Шламонакопитель, водный объект	Осаждение, усреднение	451,2	569,9	510,6
NH_4^+	Шламонакопитель, водный объект	Осаждение, усреднение	0,07	0,34	0,20
Кальций Ca^{2+}	Водный объект	–	154,0	195,8	174,9
Сульфат-анион (сульфаты)	Водный объект	–	1,8	4,6	3,2
Взвешенные вещества	Шламонакопитель, водный объект	Осаждение	0,3	0,4	0,34
Сухой остаток	Шламонакопитель, водный объект	Осаждение	607,6	768,8	688,2

Жидким отходом при получении кальцинированной соды из отходов производства капролактама является низкоконцентрированный водный раствор карбоната натрия (1–4% мас.), образующийся при очистке дымовых газов. Данный раствор в полном объеме утилизируется для собственных нужд предприятия.

При очистке оборудования и дистиллеров в производстве кальцинированной соды образуются отходы зачистки оборудования производства кальцинированной соды, отходы гипса. Отходы размещаются на собственном объекте или передаются в сторонние организации для размещения, обезвреживания.

При очистке оборудования в производстве хлористого кальция образуется отходы зачистки технологического оборудования. Отходы размещаются на собственном объекте или передаются в сторонние организации для размещения, обезвреживания.

При получении кальцинированной соды из отходов производства капролактама могут образовываться отходы зачистки оборудования (4-й класс опасности), которые в полном объеме подлежат захоронению на соответствующем полигоне. Других твердых отходов в данном производстве не образуется.

При очистке оборудования в производстве белых саж образуется отход зачистки оборудования варки жидкого стекла. Отходы размещаются на собственном объекте или передаются в сторонние организации для размещения, обезвреживания.

Раздел 7. Производство перкарбоната натрия

7.1 Общая информация

Перкарбонат натрия (натрия карбоната пероксигидрат, натрия пероксисольвата карбонат, химическая формула $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$), представляет собой белые стабилизированные и капсулированные гранулы.

Перкарбонат натрия применяется как:

– отбеливающий, чистящий и удаляющий пятна агент для порошковых синтетических моющих средств и составов для автоматической мойки посуды;

– отбеливатель для текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности;

– пятновыводитель для специальных средств для выведения пятен;

– окислительный дезинфикант для различных вариантов применения.

Способ получения перкарбоната натрия основан на взаимодействии раствора карбоната натрия с раствором пероксида водорода с последующей грануляцией и сушкой.

$$Na_2CO_3 + 1{,}5\ H_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2.$$

7.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве перкарбоната натрия

Промышленный способ получения перкарбоната натрия — взаимодействие кальцинированной соды с пероксидом водорода в присутствии стабилизирующих добавок с последующей капсуляцией инертными соединениями. Поскольку перкарбонат натрия способен разлагаться под влиянием влаги, ионов тяжелых металлов, органических и механических загрязнений, в его состав вводится комплекс стабилизаторов: полифосфат натрия, силикат натрия, сульфат магния. Процесс капсулирования перкарбоната натрия заключается в непрерывном распылении раствора сульфата натрия над гранулами перкарбоната натрия в сушилке с псевдоожиженным слоем.

Технологическая схема производства производства перкарбоната натрия приведена на рисунке 7.1.

Основные этапы технологического процесса:

– растворение кальцинированной соды в горячей воде;

– приготовление растворов стабилизирующих добавок;

– приготовление рабочего раствора карбоната натрия;

– синтез, гранулирование и сушка перкарбоната натрия;

– поверхностная обработка (капсулирование) перкарбоната натрия.

Описание технологического процесса производства перкарбоната натрия приведено в таблице 7.1, перечень основного оборудования производства перкарбоната натрия — в таблице 7.2, перечень природоохранного оборудования производства перкарбоната натрия — в таблице 7.3.

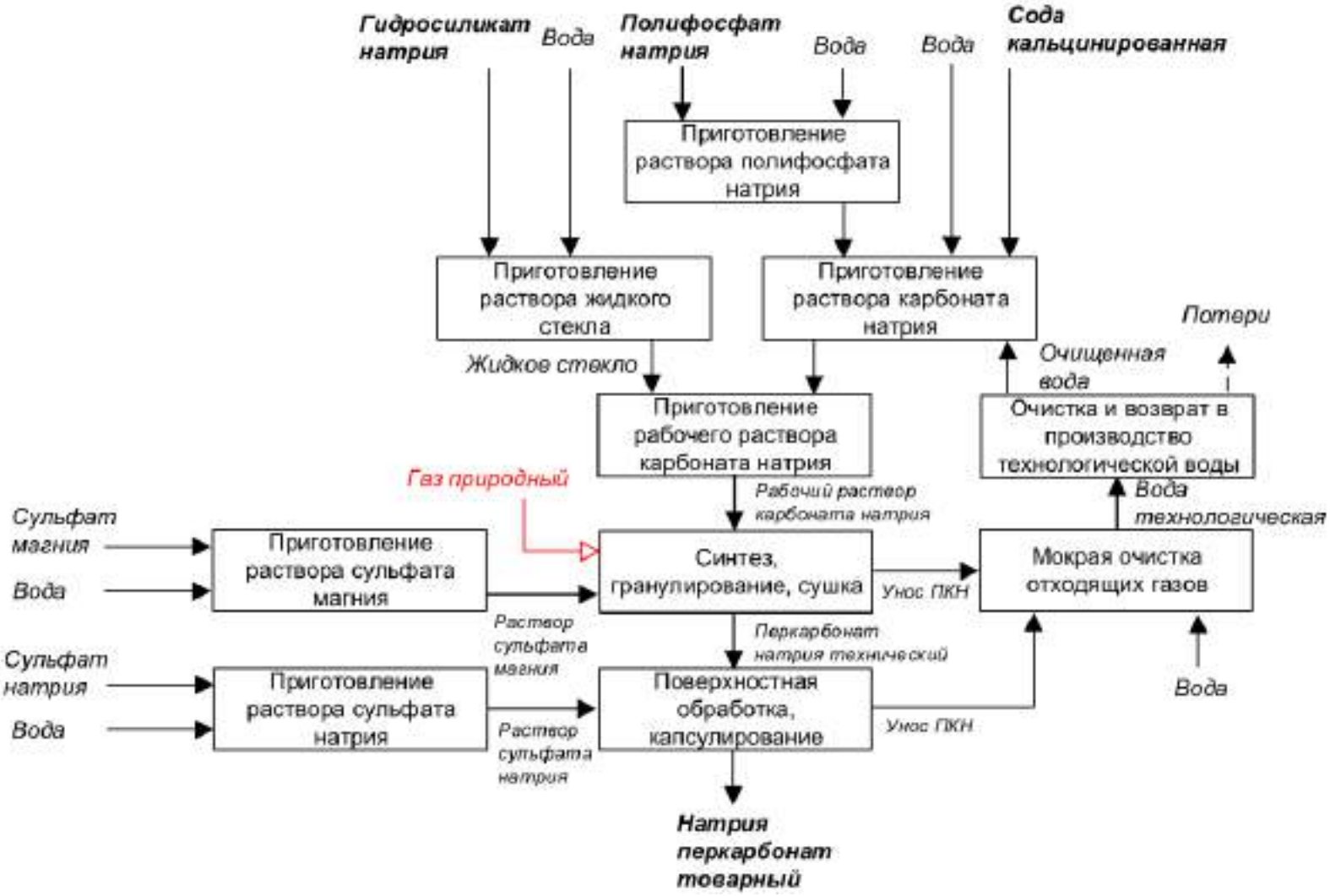

Рисунок 7.1 — Принципиальная схема производства перкарбоната натрия

Таблица 7.1 — Описание технологического процесса производства перкарбоната натрия

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Сода кальцинированная Вода	Растворение кальцинированной соды в горячей воде	Раствор карбоната натрия	Карбонат натрия	Реактор	
Полифосфат натрия Вода	Растворение полифосфата натрия в горячей воде	Раствор полифосфата натрия	—	Реактор	
Сульфат магния Вода	Растворение сульфата магния в горячей воде	Раствор сульфата магния	—	Реактор	
Гидросиликат натрия Вода	Приготовление раствора силиката натрия	Раствор жидкого стекла	—	Реактор	
Сульфат натрия Вода	Растворение сульфата натрия в горячей воде	Раствор сульфата натрия	—	Реактор	
Раствор карбоната натрия Раствор полифосфата натрия	Приготовление рабочего раствора карбоната натрия (с добавками стабилизирующего компонента)	Рабочий раствор карбоната натрия	—	Реактор	
Раствор карбоната натрия и полифосфата натрия Жидкое стекло	Приготовление рабочего раствора карбоната натрия (с добавками стабилизирующих компонентов)	Рабочий раствор карбоната натрия	—	Фильтр-пресс, реактор	
Рабочий раствор карбоната натрия Раствор сульфата магния Пероксид водорода	Синтез, гранулирование и сушка перкарбоната натрия	Перкарбонат натрия технический. Отходящие газы	Натрия перкарбонат	Сушилка-гранулятор, емкость пероксида водорода	
Перкарбонат натрия технический Раствор сульфата натрия	Поверхностная обработка (капсулирование)	Натрия перкарбонат капсулированный	Натрия перкарбонат	Сушилка в псевдоожиженном слое	

Окончание таблицы 7.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Натрия перкарбонат капсулированный	Фасовка, формирование партий готового продукта	Натрия перкарбонат капсулированный товарный	Натрия перкарбонат	—	
Отходящие газы Вода	Очистка отходящих газов	Вода технологическая Потери перкарбоната натрия	Натрия перкарбонат		Комбинированный очиститель пыли
Вода технологическая	Очистка технологической воды	Вода технологическая (возврат в производство)	—		Установка водоочистная, фильтр-пресс, реактор

Таблица 7.2 — Перечень основного оборудования производства перкарбоната натрия

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Реактор	Растворение кальцинированной соды в горячей воде	Объем 25 м^3, две мешалки 60 об./мин, температура 50–60 °С
Реактор	Растворение полифосфата натрия в горячей воде	Объем 2 м^3, мешалка, температура 40–60 °С
Реактор	Растворение сульфата магния в горячей воде	Объем 2,5 м^3, мешалка, температура 40–60 °С
Реактор	Растворение силиката натрия в горячей воде	Объем 6,3 м^3, мешалка, температура 40–60 °С
Реактор	Растворение сульфата натрия в горячей воде	Объем 6,3 м^3, мешалка, температура 50 °С — 60 °С
Реактор	Приготовление рабочего раствора карбоната натрия	Объем 10 м^3, мешалка, температура 50–60 °С
Сушилка-гранулятор	Синтез, гранулирование, сушка перкарбоната натрия	Вместимость 87 м^3, поверхность сушки 12,5 м^2, температура кипящего слоя 60 °С — 82 °С, разрежение — 0,1 ÷ -0,5 кПа
Емкость пероксида водорода	Синтез, гранулирование, сушка перкарбоната натрия	Вместимость 50 м^3, диаметр 2800 мм, высота 8655 мм
Сушилка с псевдоожиженном слоем	Поверхностная обработка, капсулированиеперкарбоната натрия	Температура кипящего слоя 45–82 °С, разрежение —1,2 ÷ -0,1 кПа

Таблица 7.3 — Перечень природоохранного оборудования производства перкарбоната натрия

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Комбинированный очиститель пыли	Мокрая очистка отходящих газов	Объем 30 м^3, диаметр 2000 мм, высота 5145 мм, производительность по очищаемому газу 25 000–30 000 м^3/ч, расход воды на орошение 1,5–2,0 м^3/ч, степень очистки 99,5 %
Установка водоочистная (фильтр-пресс, реактор)	Очистка и возврат в производство технологической воды	Производительность 20 м^3/ч

7.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве перкарбоната натрия

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 — Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве перкарбоната натрия

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Пероксид водорода 30%	кг/т	1095,0	1194
Силикат натрия	кг/т	7,0	7,6
Полифосфат натрия	кг/т	3,9	5,0
Магний сернокислый	кг/т	1,8	2,0
Сульфат натрия, кристаллизация	кг/т	45,0	50,0
Сода кальцинированная	кг/т	640,0	647
Электроэнергия	кВт·ч/т	180	240,0
Пар	Гкал/т	0,26	0,38
Воздух технологический	м^3/т	60,0	493
Вода речная	м^3/т	2,02	2,2
Газ природный	м^3/т	249	260

Выбросы в атмосферу при производстве перкарбоната натрия приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве перкарбоната натрия

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну перкарбоната натрия, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство в целом	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	Абсорбционная очистка отходящих газов	0,01076	0,0119	0,01133
	Натрия перкарбонат		0,5049	0,5866	0,5458
	Натрия силикат		0,00033	0,009998	0,00516
	Магния сульфат		0,00036	0,0134	0,00688
	Водорода пероксид		0,000027	0,000028	0,000026
	Динатрий сульфат		0,00402	0,0269	0,01546

Хозбытовые и промышленные сточные воды производства перкарбоната натрия направляются в накопитель. Уровни сбросов приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 — Сбросы загрязняющих веществ производства перкарбоната натрия

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчёте на 1 тонну перкарбоната натрия, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Промышленные сточные воды	Сульфат-анион (сульфаты)	Накопители	—	0,0018	—	0,002703
	Взвешенные вещества		—	—	0,006	0,000893

В процессе производства перкарбоната натрия образуются следующие виды отходов: шлам с очистной фильтрации в количестве 0,928 кг на тонну продукции (переводится в готовую продукцию и продается потребителям по договору), отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей (передаются сторонней организации), отходы средств индивидуальной защиты (направляются в специализированную организацию).

Отходы 3 класса опасности — отработанные масла накапливаются в специальных металлических бочках, расположенных в помещении на прилегающей территории предприятий. Все остальные отходы 3–5 классов опасности, кроме коммунальных (бытовых) отходов, хранятся в металлических бочках или контейнерах на оборудованной площадке промышленных отходов и передаются по договорам на использование, утилизацию или обезвреживание с переходом права собственности на отход после их транспортировки в адрес специализированной организации.

Раздел 8. Производство технических солей на основе хлорида натрия

Галитовые отходы являются неизбежным побочным продуктом переработки калийных руд флотационным и галургическим способами, и их количество при достигнутом уровне извлечения хлористого калия в готовый продукт в основном определяется составом перерабатываемой руды. Галитовые отходы в основном состоят из хлористого натрия (на 94–98%). Кроме того, в отходах содержатся небольшие количества KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ нерастворимого остатка. Галитовые отходы галургических калийных фабрик крупностью менее 5 мм и содержанием влаги не более 7,0% и галитовые отходы флотационных калийных фабрик крупностью менее 2 мм и с влажностью не более 7,5% размещаются на солеотвалах и частично используются для закладки отработанного шахтного пространства.

Галитовые отходы используются для производства солей различных марок (далее по тексту — технических солей), в том числе ряда технических солей:

– концентрата минерального «Галит»;

– концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ);

– соли Камской технической;

– натрия хлористого технического карьерного.

Концентрат минеральный «Галит» — кристаллический продукт сероватого цвета с включениями кристаллов различных оттенков. Массовая доля натрия хлористого — от 93% до 97%, массовая доля воды — не более 0,7%. Предназначен для использования в нефтяной промышленности, в системах химической водоочистки теплосетей закрытого типа и других целей.

Концентрат минеральный «Галит» (состав ПГМ) — кристаллический продукт сероватого цвета с включениями кристаллов красноватой и голубоватой окраски. Массовая доля натрия хлористого — не менее 94,0%. Предназначен для использования в качестве противогололедного материала.

Натрий хлористый технический карьерный предназначен для использования в качестве противогололедного материала, приготовления буровых растворов. Массовая доля натрия хлористого — не менее 93,0%.

Соль Камская техническая — кристаллический продукт сероватого цвета с включениями кристаллов различных оттенков. Массовая доля натрия хлористого — 97%, массовая доля воды — не более 0,7%. Предназначена для использования в нефтяной промышленности, в системах химической водоочистки теплосетей закрытого типа и других целей.

Технические соли негорючие, пожаро- и взрывобезопасны и не образует токсичных соединений в воздушной среде.

8.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве технических солей

Метод производства — холодное растворение (выщелачивание) остаточного хлористого калия из галитовых отходов галургического производства.

Процесс получения технических солей состоит из следующих основных технологических стадий:

– классификации ягалитовых отходов;
– выщелачивания хлористого калия;
– обесшламливания;
– обезвоживания хлористого натрия;
– осветления оборотного рассола;
– сушки соли;
– складирования и отгрузки готового продукта.

Натрий хлористый технический карьерный производится путем механического рыхления солеотвала, транспортирования, дробления и погрузки галитовых отходов в цехе открытых горных работ и в отделении складирования отходов.

Общая схема технологического процесса производства технических солей приведена на рисунке 8.1.

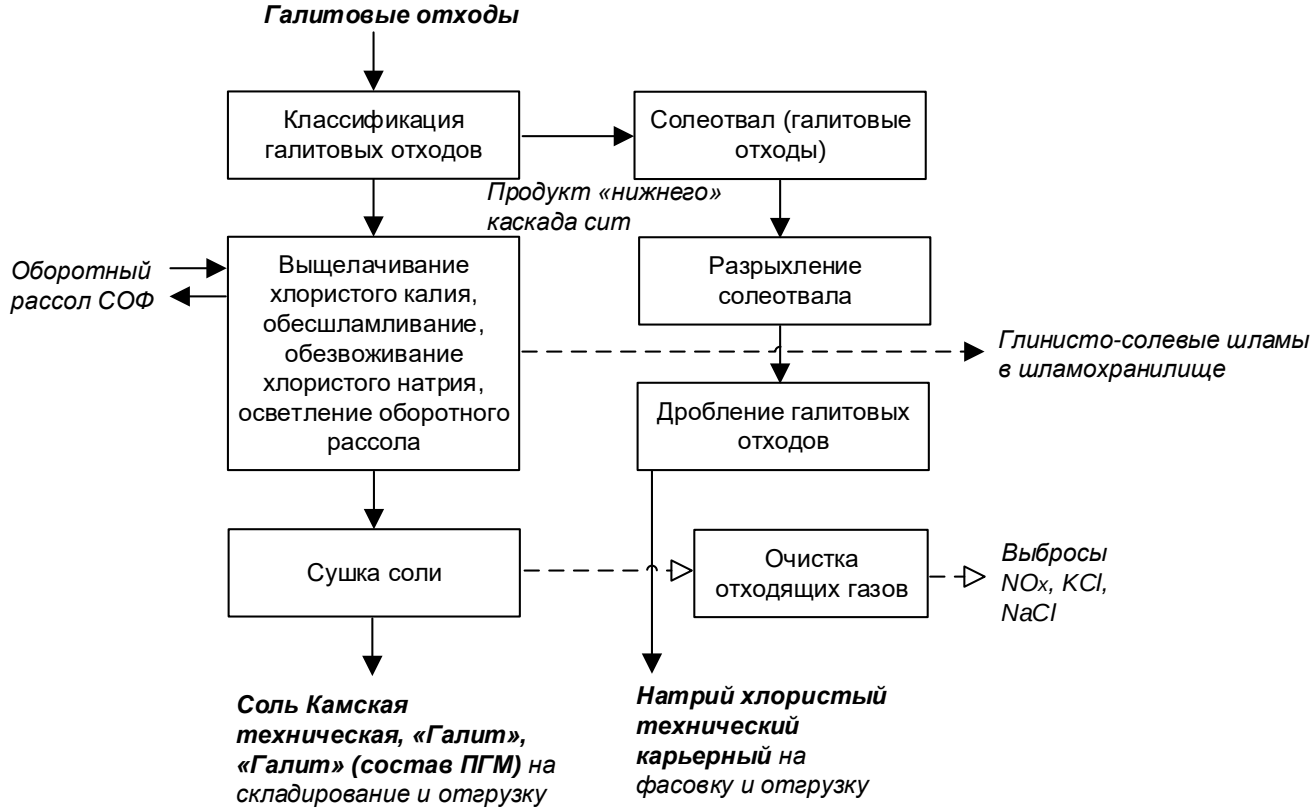

Рисунок 8.1 — Общая схема технологического процесса производства технических солей

Описание технологического процесса производства технических солей приведено в таблице 8.1.

Таблица 8.1 — Описание технологического процесса производства технических солей

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Производство технических солей (Камская техническая, «Галит», «Галит» (в составе ПГМ) и др.)					
Галитовые отходы	Классификация галитовых отходов, обесшламливание, обезвоживание	Влажный концентрат	Галитовые отходы, глинисто-солевые шламы	Конвейеры (ленточные), сито дуговое, машина механическая флотационная многокамерная, сгуститель, фильтр вакуумный ленточный	
Влажный концентрат Природный или попутный газ	Сушка соли	Готовый продукт после сушки	Выбросы в атмосферу: калий хлорид, натрий хлорид, NO_x.	Конвейеры (скребковые), печь кипящего слоя (сушилка кипящего слоя),	Циклон, Скруббер (труба «Вентури»)
Готовый продукт после сушки	Складирование и отгрузка готового продукта	Готовый продукт. Технические соли различных марок	Выбросы в атмосферу: калий хлорид, натрий хлорид	Конвейеры, узлы пересыпки	
Натрий хлористый технический карьерный					
Галитовые отходы	Рыхление солеотвала, дробление галитовых отходов, фасовка и отгрузка готовой продукции	Готовый продукт. Технические соли различных марок	Выбросы в атмосферу: калий хлорид, натрий хлорид	Конвейеры (ленточный, скребковый), узлы пересыпки, грохота, дробилка, бункер перегружатель, дозатор весовой, весы вагонные	

Основное технологическое оборудование, используемое при производстве технических солей на основе хлорида натрия, приведено в таблице 8.2.

Таблица 8.2 — Основное технологическое оборудование производства технических солей на основе хлорида натрия

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Конвейеры ленточные, скребковые КЛС (УКЛС)-800, 1000,1200, СП-301, СП-202, КЛЗ, 1ЛУ	Транспортировка галитовых отходов, готового продукта	N (мощность привода)=18,5-75 кВт, L (длина конвейера)=18-90 м
Дробилка ДК, СМ, СМД	Сухое дробление галитовых отходов	Q (производительность) до 480 т\ч
Грохот РВГ, ГИС	Классификация галитовых отходов	Q (производительность) до 480 т\ч
Бункер-перегружатель (БП)	Транспортировка галитовых отходов	V (внутренний объем)=14,8 м^3
Сито дуговое	Классификация галитовых отходов	R (радиус сита)=1,5 м
Машина механическая флотационная многокамерная ФКМ	Флотация (обесшламливание)	Объем камеры 6,3–16 м^3
Сгуститель Ц-6М1, П-18	Сгущение суспензии (обесшламливание)	V (внутренний объем)==45-700 м^3
Фильтр вакуумный ленточный ЛОП-10	Обезвоживание хлористого натрия	Sфильт=10 м^2 (полезная площадь фильтрации)
Печь кипящего слоя (сушилка кипящего слоя)	Сушка влажного концентрата	Q (производительность)=110 т\ч
Дозатор весовой	Фасовка и отгрузка готовой продукции	M (верхний предел дозирования) до 1000 кг
Весы вагонные	Фасовка и отгрузка готовой продукции	M (верхний предел взвешивания) до 100 т

Классификация галитовых отходов

При получении технических солей (Камская техническая, Галит, Галит в составе ПГМ и др.) классификация осуществляется по вариантам 1 или 2.

Вариант 1. В трехструйный пульподелитель подаются оборотный рассол из напорного бака и ленточным конвейером галитовые отходы галургического производства. Образовавшаяся пульпа проходит последовательно два каскада дуговых сит: «верхний» и «нижний» с шириной щели 4,5 мм и 2 мм соответственно. Надрешетный продукт «верхнего» каскада сит направляется на «нижний» каскад сит. Надрешетный продукт «нижнего» каскада сит обезвоживается на вакуум-фильтре и направляется на ленточный конвейер и далее складируется на солеотвале либо используется для закладки выработанного пространства шахт. Подрешетные продукты «верхнего» и «нижнего» каскадов дуговых сит являются целевым продуктом и, объединяясь, стекают в бак.

Вариант 2. Получение концентрата минерального «Галит» (в составе ПГМ)

В трехструйный пульподелитель подаются самотеком оборотный рассол из напорного бака и ленточным конвейером галитовые отходы галургического производства. Образовавшаяся пульпа проходит последовательно два каскада дуговых сит: «верхний» и «нижний» с шириной щели 8 мм и 1,8 мм соответственно. Надрешетный

продукт «верхнего» каскада сит и подрешетный продукт «нижнего» каскада сит обезвоживаются на вакуум-фильтре и направляются на ленточный конвейер и далее складируются на солеотвале либо используются для закладки выработанного пространства шахт.

Подрешетный продукт «верхнего» каскада сит поступает на «нижний» каскад сит. Надрешетный продукт «нижнего» каскада сит, являясь целевым продуктом, поступает на ленточные вакуум фильтры.

Выщелачивание хлористого калия

При получении технических солей (Камская техническая, Галит и др.) подрешетный продукт «нижнего» каскада сит стекают в бак, где происходит выщелачивание остаточного хлористого калия в галитовых отходах холодным оборотным рассолом, а затем насосами пульпа подается на обесшламливание.

При производстве концентрата минерального «Галит» (в составе ПГМ) в баке происходит выщелачивание остаточного хлористого калия из надрешетного продукта «нижнего» каскада сит холодным оборотным рассолом, а затем насосами образовавшаяся пульпа подается в сгуститель на обесшламливание.

Обесшламливание

Процесс очистки от загрязняющих нерастворимых примесей технических солей (Камская техническая, Галит и др.) производится последовательно на 3-х стадиях: в сгустителе, флотомашине и сгустителе.

Эффективность обесшламливания определяется скоростью восходящего потока в сгустителях, крупностью частиц, подаваемых на флотацию и прочими факторами. Разгрузка сгустителя (1 стадия обесшламливания) подается в четырехкамерную флотомашину на шламовую флотацию. В качестве реагента, собирателя шламов, используется водный раствор неонола. Для улучшения адсорбции используется водный раствор флокулянта ПАА. Очищенная от глинистых частиц пульпа поступает в разгрузочный карман флотомашины и далее в сгуститель, разгрузка которого самотеком направляется через буферную емкость на стадию обезвоживания. Сливы сгустителей и пенный продукт флотации, содержащие мелкие солевые нерастворимые частицы, стекают в распределительный бак и далее в сгустители.

Процесс очистки от загрязняющих нерастворимых примесей концентрата минерального «Галит» (в составе ПГМ) последовательно на двух стадиях в сгустителях.

Эффективность обесшламливания определяется скоростью восходящего потока в сгустителях, крупностью частиц. Разгрузка сгустителя (1 стадия обесшламливания) подается в другой сгуститель, разгрузка которого самотеком направляется через буферную емкость на стадию обезвоживания. Сливы сгустителей, содержащие мелкие солевые нерастворимые частицы, стекают в распределительный и далее в сгустители.

Обезвоживание хлористого натрия

Сгущенная хлорнатриевая пульпа со сгустителя поступает через распределительный бак на ленточные вакуум-фильтры. Твердая фаза (осадок) сбрасывается через течки на ленточный конвейер и транспортируется в сушильное отделение.

Жидкая фаза (фильтрат) отсасывается с ленточных вакуум-фильтров вакуум-насосами и поступает в рессиверы, где отделяется от паровоздушной смеси и стекает в сборник–гидрозатвор. Паровоздушная смесь через ловушки, освобождаясь от мелких капель фильтрата, выбрасывается в атмосферу. Регенерация (промывание от остатков кристаллов хлористого натрия) фильтровального полотна и резиновой ленты производится холодной водой. Рассол после регенерации и фильтрат стекают в бак.

Осветление оборотного рассола

Слив со стадии обесшламливания, содержащий в виде взвеси мелкие частицы, поступает самотеком на стадию осветления через распределительный бак рассолов в сгустители. Для интенсификации процесса осаждения в распределительный бак рассолов из расходного бака подается водный раствор ПАА. Сгущенный глинисто-солевой шлам выгружается в сборный бак и насосами подается на сильвинитовую обогатительную фабрику, откуда перекачивается на шламохранилище. Осветленный рассол сливается в сборный бак и насосами подается в напорный бак для использования оборотного рассола во всех технологических переделах. Переливы с «нулевой» отметки откачиваются погружными зумпфовыми насосами в сборный бак.

Сушка соли

Сушка технических солей (Камская техническая, Галит и др.) осуществляется в аппаратах кипящего слоя (печи «КС»).

Влажный продукт с конвейера подается в расходные бункера, откуда ленточными питателями транспортируется в загрузочные течки и с помощью забрасывателей загружается в надрешетную часть печи «КС». Сушка влажного продукта производится дымовыми газами, образующимися в результате сжигания топлива — природного газа. Дымовые газы с температурой от 390 °С до 500 °С проходят через газораспределительную решетку и создают над ней псевдоожиженный кипящий слой продукта.

Высушенный продукт непрерывно выгружаются из печей «КС», поступают на ленточный конвейер и на склад хранения.

Дымовые газы поступают на двухстадийную (сухую и мокрую) очистку. Сухая очистка производится в циклонах. Пыль хлористого натрия из циклонов разгружается через шлюзовые «мигалки» на скребковые конвейеры. Дымовые газы далее дымососами подаются на мокрую очистку в трубы «Вентури» и каплеотделители. Для улавливания пыли в газоходы перед трубами «Вентури» специальными форсунками подается вода. Капли воды, соединяясь с пылью хлористого натрия, под действием сил инерции собираются в шламосборниках в виде рассола. Часть мелких брызг улавливается в каплеотделителях, присоединяется к основному потоку из шламосборников и сбрасывается в сборный бак.

8.2 Производство натрия хлористого технического карьерного

В настоящее время основной технологией производства является рыхление солеотвала, транспортирование, дробление и погрузка галитовых отходов.

Выпуск натрия хлористого технического карьерного производится цехе открытых горных работ (ЦОГР) и в отделении складирования.

Мощность по отгрузке натрия хлористого технического карьерного составляет 900 000 тонн в год.

Технологическая схема получения натрия хлористого технического карьерного включает следующие стадии:

– рыхление солеотвала;

– дробление галитовых отходов;

– фасовка и отгрузка готовой продукции.

Рыхление солеотвала

Разработка солеотвала производится бульдозером горизонтальными слоями, послойно. Разрыхленные и собранные бульдозером галитовые отходы грузятся погрузочно-доставочной машиной или экскаватором на скребковый конвейер. Для снижения крупности кусков применяется сухое дробление.

Дробление галитовых отходов

В дробилке, которая вмонтирована в став скребкового конвейера, продукт подвергается предварительному дроблению до крупности кусков менее 150 мм. В зависимости от марки технической соли и по согласованию с покупателями готовый продукт может быть подвергнут дополнительному дроблению, классификации, обработке антислеживателем.

Фасовка и отгрузка готовой продукции

Готовый продукт может быть расфасован в мягкие контейнеры, насыпью в полувагоны, насыпью в автомашины.

При производстве технических солей на основе хлорида натрия применяется природоохранное оборудование для очистки промышленных выбросов от частиц хлорида натрия и хлорида калия, образующихся на стадии сушки соли, с целью снижения эмиссии в атмосферный воздух и снижения потерь целевого продукта с выбросами, перечень которого приведен в таблице 8.3.

Таблица 8.3 — Природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства технических солей

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Циклон	Очистка воздуха от частиц хлорида натрия и хлорида калия	Q=6400 м^3\час
Скруббер (труба «Вентури»)	Мокрая очистка пылегазовоздушной смеси перед выбросом в атмосферу	Q до 90000 м^3\час

8.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве технических солей на основе хлорида натрия

Сырьем для производства технических солей являются галитовые отходы, состоящие из хлористого натрия (на 94–98%) и небольшого количества KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$, нерастворимого остатка. Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве технических солей за исключением карьерного технического хлористого натрия приведены в таблице 8.4.

Таблица 8.4 — Потребление материальных и энергетических ресурсов при производстве технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного)

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Галитовые отходы	т/т	2,76	3,5
Флотационные реагенты различных марок	кг/т	0,003	0,013
Вода на производственные нужды	$м^3$/т	0,57	0,87
Антислеживатель (обработка только по заявке потребителей)	кг/т	0,0	0,35
Электроэнергия (производственное потребление)	кВт·ч/т	15,34	17,53
Природный или попутный газ	т.у.т/т	0,0098	0,011

При производстве технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного) выбросами являются дымовые газы, образующиеся в процессе сушки в печах кипящего слоя (КС), содержащие продукты сгорания топлива и частицы хлорида натрия и хлорида калия. В связи с этим источники выделения загрязняющих веществ оборудуются системами двухступенчатой очистки и обезвреживания выбросов. После очистки сухим и мокрым методами очищенный воздух направляется в атмосферу.

Основным источником выбросов при производстве натрия хлористого технического карьерного является отделение фасовки. Установки для фасовки оборудованы системой аспирации, отделение фасовки снабжено приточной вентиляцией. При фасовке в атмосферу выбрасываются частицы хлорида натрия и хлорида калия.

На каждую тонну технических солей, в зависимости от марки соли и вида используемого топлива, стационарными источниками выбросов, расположенными в границах промплощадки объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, в атмосферу выбрасывается до 0,02 кг диоксида азота, до 0,06 кг хлорида натрия и до 0,02 кг хлорида калия.

Выбросы загрязняющих веществ при производстве технических солей приведены в таблице 8.5.

Таблица 8.5 — Выбросы в атмосферу на 1 т готовой продукции при производстве технических солей

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
		Диапазон		Среднее значение
		минимальное значение	максимальное значение	
Азота диоксид	Двухступенчатая «сухая» и «мокрая» очистка	0,015	0,02	0,0175
Натрия хлорид		0,015	0,06	0,0375
Калия хлорид		0,003	0,02	0,0115

Технологические сточные воды, образующиеся при производстве технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного), передаются на Сильвинитовую обогатительную фабрику и используются в технологии производства хлористого калия.

В производстве натрия хлористого технического карьерного сточные воды, непосредственно сбрасываемые в водные объекты, отсутствуют.

Галитовые отходы и глинисто-солевые шламы, образующиеся при производстве технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного), передаются на Сильвинитовую обогатительную фабрику и используются в технологии производства хлористого калия: используются для закладки выработанного пространства шахт либо размещаются на солеотвале (шламохранилище).

При производстве натрия хлористого технического карьерного отходы не образуются

Раздел 9. Производство нитрита натрия и натриевой селитры

9.1 Краткая характеристика производства

Производство нитрита натрия и натриевой селитры состоит из:

– трех агрегатов конверсии аммиака (двух рабочих, одного резервного);

– двухступенчатой абсорбции оксидов азота раствором кальцинированной соды;

– выпарки, кристаллизации (I контур выпарки) и сушки нитрита натрия, одна технологическая линия;

– выпарки и кристаллизации нитрита натрия (II контур выпарки) для извлечения нитрита натрия из маточных растворов с I контура выпарки, одна технологическая линия;

– инверсии растворов нитрита натрия азотной кислотой (полная схема);

– выпарки, кристаллизации (III контур выпарки) и сушки натриевой селитры, одна технологическая линия.

Проектная мощность производства:

– нитрита натрия — 40000 тонн в год, 5 тонн в час;

– натриевой селитры — 20000 тонн в год, 2,5 тонны в час готового продукта.

Метод производства нитрита натрия основан на щелочной абсорбции оксидов азота, получаемых окислением аммиака кислородом воздуха на платиноидном катализаторе, раствором кальцинированной соды с получением нитрит-нитратных растворов, из которых после упаривания и кристаллизации производится отделение кристаллов нитрита натрия от маточника. Извлечение нитрита натрия производится в две стадии. Первая стадия предназначена для отделения кристаллов нитрита натрия от маточного раствора способом центрифугирования с последующей сушкой и получением готового продукта — нитрита натрия. Вторая стадия предназначена для более полного извлечения нитрита натрия из маточного раствора, получения концентрированного исходного раствора для первой стадии с целью увеличения выхода и улучшения качества нитрита натрия.

Метод производства натриевой селитры основан на окислительной инверсии маточного раствора нитрита натрия азотной кислотой или нейтрализации азотной кислоты раствором кальцинированной соды. Процесс протекает в инверсионных колоннах с получением раствора нитрата натрия. Из раствора после упаривания и кристаллизации отделяются кристаллы нитрата натрия от маточного раствора способом центрифугирования с последующей сушкой и получением готового продукта — натрия азотнокислого (натриевой селитры). Раствор нитрата натрия частично поступает в производство калиевой селитры.

Сырьем для производства нитрита натрия являются:

– аммиак газообразный;

– сода кальцинированная;

– антислеживатель (для выпуска неслеживающегося нитрита натрия).

Сырьем для производства натриевой селитры являются:

– аммиак газообразный;

– сода кальцинированная;

– кислота азотная неконцентрированная.

Нитрит натрия применяется в производстве красителей, в строительстве, в пищевой промышленности, в металлургии и машиностроении в качестве ингибитора для защиты от атмосферной коррозии, текстильной и бумажной промышленности, в медицине.

Неслеживающийся нитрит натрия применяется как противоморозная добавка для производства сухих строительных смесей. Рассыпчатость нитрита натрия обеспечивается внесением антислеживающих добавок (раствора сульфонола).

Нитрит натрия Е-250 применяют при производстве мясных продуктов в качестве фиксатора окраски с целью сохранения естественного цвета мышечной ткани и достижения привлекательного для потребителя внешнего вида готовых мясопродуктов.

Натриевая селитра применяется в химической, стекольной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения.

В зависимости от области применения натриевая селитра выпускается двух марок: А — для приготовления флюсов при пайке и сварке металлов, производства реактивов, пиротехнических смесей, оптического стекла, хрусталя и в производствах, где строго лимитированы примеси окисляемых веществ в пересчете на $NaNO_2$; Б — для травления металлов, сплавления кусковых отходов вольфрама, осветления технических стекол и для розничной торговли.

Натриевая селитра в виде раствора применяется для производства калиевой селитры конверсионным способом.

Натриевая селитра — физиологически щелочное удобрение, содержащее 16,47% азота в нитратной форме. Использование натриевой селитры в качестве минерального удобрения не приводит к превышению гигиенических нормативов содержания в почве, воде и сельскохозяйственной продукции опасных и токсичных веществ: нитратов солей тяжелых металлов. Периодичность контроля показателей безопасности натриевой селитры устанавливается по согласованию с органами Госсанэпиднадзора, но не реже одного раза в год.

9.2 Описание технологических процессов производства нитрита натрия и натриевой селитры, используемых в настоящее время

Процесс производства нитрита натрия и натриевой селитры состоит из следующих стадий:

– подготовка и окисление газообразного аммиака до оксидов азота на платиноидном катализаторе, охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе;

– абсорбция оксидов азота раствором кальцинированной соды при атмосферном давлении (I ступень абсорбции) с получением нитрит-нитратных растворов;

– сжатие нитрозных газов, абсорбция остаточных оксидов азота раствором кальцинированной соды при избыточном давлении 0,32 МПа (II ступень абсорбции);

–каталитическая очистка хвостовых нитрозных газов;

– упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия;

– инверсия раствора нитрита натрия азотной кислотой (полная схема);

– упаривание раствора натриевой селитры на установке выпарки (III контур), кристаллизация и отделение кристаллов натриевой селитры;

– сушка нитрита натрия, натриевой селитры и транспортирование готовой продукции на упаковку в мешки.

На рисунках 9.1 и 9.2 представлены схемы производства нитрата натрия и натриевой селитры.

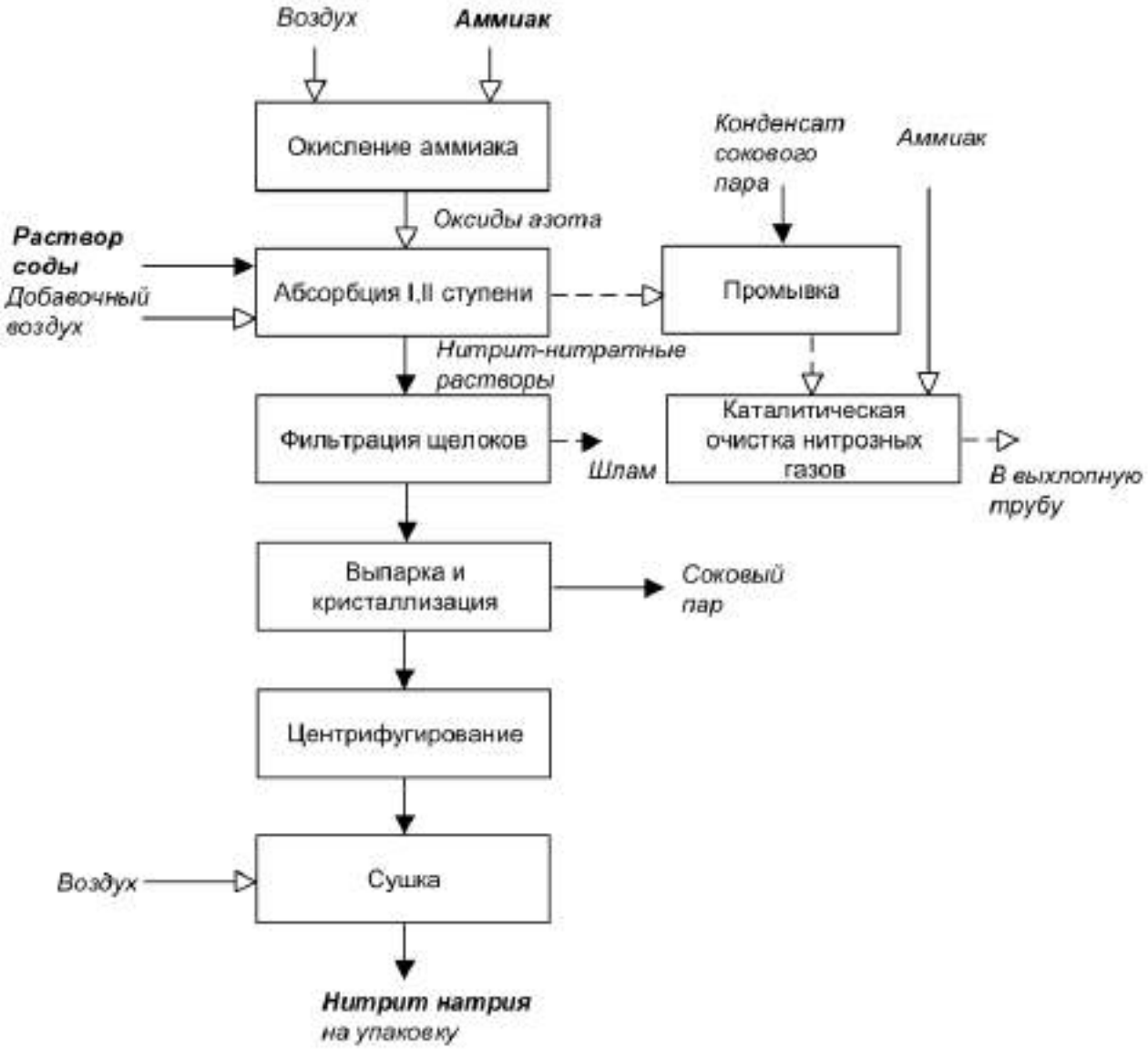

Рисунок 9.1 — Принципиальная схема производства нитрита натрия

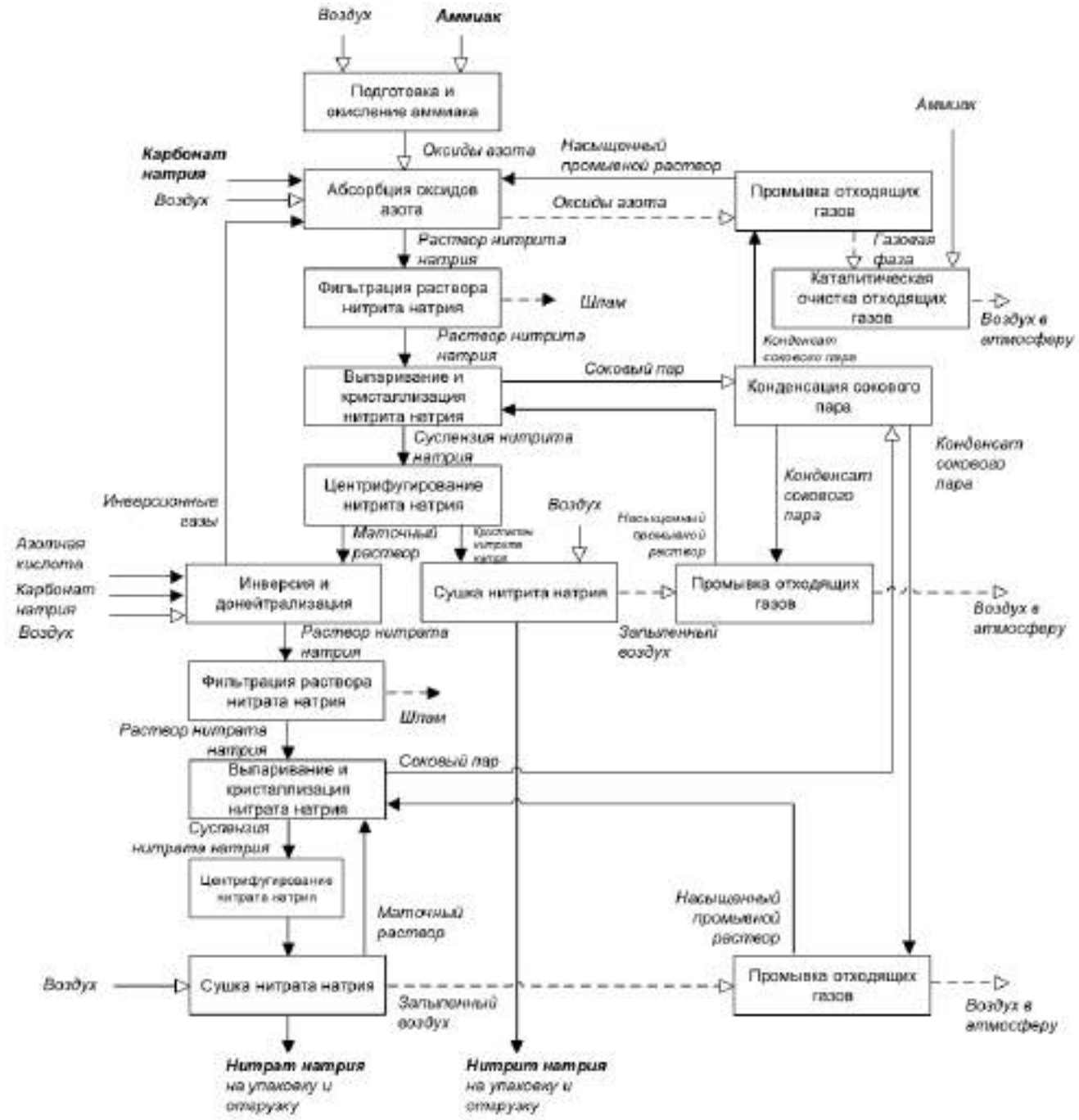

Рисунок 9.2 — Принципиальная схема производства натриевой селитры

9.2.1 Подготовка и окисление газообразного аммиака до оксидов азота на платиноидном катализаторе, охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе

Газообразный аммиак с давлением от 8,5 до 11,5 кПа проходит через матерчатые фильтры, в которых очищается от механических примесей и масла. Очищенный аммиак с температурой от минус 20 °С до плюс 40 °С поступает в контактное отделение на агрегат конверсии аммиака.

После узла редуцирования аммиак с давлением 2,0–5,0 кПа поступает в смеситель для смешивания с воздухом. Необходимый для окисления аммиака воздух поступает в аппараты очистки воздуха. В суконных рукавных фильтрах, расположенных в нижней части аппаратов, происходит очистка воздуха от механических примесей (пыли). Очищенный в фильтрах воздух поступает в смеситель для смешивания с аммиаком. После смесителя аммиачно-воздушная смесь с разрежением от 0 до 66 кПа поступает на всас газодувки, откуда с избыточным давлением не более 30 кПа (300 мм вод. ст.) подается в подогреватель, где подогревается до температуры не более 70 ºС и поступает в картонный фильтр, установленный на верхнем конусе контактного аппарата. Подогрев АВС осуществляется паром с избыточным давлением не более 1,0 МПа, подаваемым в межтрубное пространство подогревателя. В картонных фильтрах аммиачно-воздушная смесь проходит тонкую очистку от остаточных механических загрязнений и далее на трех платиноидных сетках аммиак окисляется кислородом воздуха в оксид азота.

В контактном аппарате каталитическое окисление аммиака происходит по следующим реакциям:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 904$ кДж;

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1268{,}8$ кДж.

Первая реакция является основной, вторая — побочной. Катализатором для процесса окисления аммиака служит комплект платиноидных сеток. Выход оксида азота при прочих благоприятных условиях (катализатор, скорость потока газовой смеси) зависит от соотношения реагентов в исходной газовой смеси, температуры конверсии. Ведение технологического процесса окисления аммиака по схемам 1П, 2П осуществляется в двух технологических режимах.

Контактный аппарат состоит из двух усеченных конусов и цилиндрической части. Нижний конус футерован огнеупорным кирпичем. Между цилиндрической частью и нижним конусом аппарата имеется решетка, на которой расположены закрепленные в кольцах три платиноидные сетки, изготовленные из сплава платины с палладием и родием.

Процесс окисления аммиака идет при температуре 800–820 °С — схема 1П (760–820 °С — схема 2П). Разрежение PIR-21 в контактном аппарате 50–200 Па. Выход оксида азота не менее 97% — схема 1П (не менее 94% — схема 2П). Полученные в контактном аппарате нитрозные газы с объемной долей оксидов азота 10–11% поступают в котел-утилизатор.

Котел-утилизатор представляет собой одноходовой теплообменник, межтрубное пространство которого заполнено деаэрированной водой. Нитрозные газы, пройдя по трубкам котла-утилизатора, охлаждаются до температуры TI-7 200–270 °С – схема 1П (150–250 °С – схема 2П) и поступают в абсорбционные башни I ступени абсорбции. Охлаждение нитрозных газов до температуры менее 200 ºС нежелательно из-за возможного переокисления газа, что может быть причиной повышенного выхода нитрата натрия при абсорбции. В межтрубном пространстве получается насыщенный водяной пар с избыточным давлением 0,9–1,0 МПа.

9.2.2 Абсорбция оксидов азота раствором кальцинированной соды при атмосферном давлении (I ступень абсорбции) с получением нитрит-нитратных растворов

Метод получения нитрит-нитратных растворов основан на абсорбции (поглощении) раствором кальцинированной соды оксидов азота из нитрозного газа. При поглощении оксидов азота параллельно протекают следующие реакции:

$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$;

$NO_2 + NO \leftrightarrow N_2O_3$;

$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$;

$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$;

$2HNO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2 + H_2O + Q$;

$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O + Q$.

Суммарное уравнение реакции:

$Na_2CO_3 + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + CO_2 + Q$

$Na_2CO_3 + 2NO_2 = NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2 + Q$.

Из приведенных реакций наиболее медленной является взаимодействие оксидов азота с водой. Скорость этой реакции определяется скоростью процесса щелочной абсорбции оксидов азота. Для возможно более полного поглощения оксидов азота содой необходимо, чтобы содержание NO было эквивалентно содержанию NO_2 на всем протяжении процесса абсорбции ($NO:NO_2 = 1:1$). При повышении содержания NO_2 идет образование нитрата натрия.

В зависимости от содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, температурного режима в контактном аппарате при работе производства на схемах 1П,2П изменяется соотношение $NO : NO_2$ в нитрозном газе. В результате поглощения содовым раствором оксидов азота из нитрозного газа образуются нитрит-нитратные растворы с различным соотношением нитрит:нитрат (может быть 5:1 (схема 1П) или 2:1 (схема 2П)).

Массовая концентрация в растворе:

– $NaNO_2$ не менее 250 г/дм^3;

– $NaNO_3$ не более 80 г/дм^3;

– Na_2CO_3 2-5 г/дм^3;

– общее солесодержание не менее 300 г/дм^3(схема 1П).

Массовая концентрация в растворе:

– $NaNO_2$ 100–250 г/дм^3;

– $NaNO_3$ 250–80 г/дм^3;

– Na_2CO_3 2–15 г/дм^3;

– общее солесодержание 300–400 г/дм^3(схема 2П).

Раствор кальцинированной соды (содовый раствор) из отделения калиевой селитры поступает в хранилища. Из хранилищ насосами содовый раствор подается в напорный бак содового раствора.

Охлажденные нитрозные газы из котла-утилизатора с температурой 200–270 ºС под вакуумом 50–200 Па подаются в абсорбционную башню I ступени абсорбции. В коллектор нитрозного газа на входе в башню поступают инверсионные газы из инверсионной колонны. Абсорбционные башни орошаются содовым раствором.

Абсорбционная башня представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали, разделенный глухой перегородкой на абсорбционную (верхнюю) и кубовую (нижнюю) части, заполняется кольцами Рашига, насадкой «Инталокс». Полнота поглощения оксидов азота зависит от плотности орошения абсорбционной башни.

Абсорбционные башни работают периодически. Уровень раствора в кубовой части башни должен быть 1000–1400 мм от дна куба. Тепло реакций отводится посредством охлаждения циркулирующего раствора до температуры 40–50 ºС оборотной водой.

При достижении массовой концентрации 2–5 г/дм^3 соды в циркулирующем растворе производится выдача готового нитрит-нитратного раствора в сборник раствора.

Нитрозные газы из абсорбционной башни поступают на II ступень абсорбции для поглощения остаточных оксидов азота.

9.2.3 Сжатие нитрозных газов, абсорбция остаточных оксидов азота раствором кальцинированной соды при избыточном давлении 0,32 МПа (II ступень абсорбции)

Нитрозные газы после I ступени абсорбции с температурой 30–50 ºС, объемной долей оксидов азота не более 1% освобождаются от капель раствора, уносимых с потоком газа из башен, в промывателе нитрозных газов и поступают на всас нагнетателя. Промыватель нитрозных газов представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с двумя промывными тарелками и жалюзийным каплеотбойником. На орошение тарелок промывателя подается конденсат сокового пара с объемным расходом
6–10 м^3/ч. Загрязненный конденсат из нижней части промывателя сливается через гидрозатвор, поддерживающий уровень в промывателе, в сборник и далее используется для приготовления содового раствора.

В трубопровод нитрозного газа на всас нагнетателя подается добавочный воздух из атмосферы для окисления нитрозных газов, поддержания разрежения нитрозных газов 5–25 кПа. Нагнетатель (компрессор) предназначен для создания разрежения в контактных аппаратах и абсорбционных башнях I ступени абсорбции, сжатия нитрозного газа и подачи его на дальнейшую очистку.

Окисленные нитрозные газы сжимаются в нагнетателе до давления 0,27–0,32 МПа и с температурой 200– 280 ºС поступают в межтрубное пространство подогревателя нитрозных газов, охлаждаются до температуры 90–120 ºС и поступают в абсорбционную колонну II ступени абсорбции. В трубное пространство подогревателя противотоком поступают хвостовые нитрозные газы из промывателя.

На II ступени абсорбции производится очистка нитрозных газов от остаточных оксидов азота.

Орошение абсорбционной колонны производится циркулирующим содовым раствором с температурой 40–80 °С. Для обеспечения наибольшей скорости поглощения оксидов азота массовая концентрация соды должна быть 40–60 г/дм^3.

Хвостовые нитрозные газы после абсорбционной колонны с объемной долей оксидов азота не более 0,3% освобождаются от капель раствора в промывателе, подогреваются до температуры 180–250 ºС и поступают в смеситель на установку каталитической очистки.

9.2.4 Каталитическая очистка хвостовых нитрозных газов

Каталитическая очистка хвостовых газов от оксидов азота основана на их восстановлении до молекулярного азота. В качестве восстановителя применяется аммиак.

Жидкий аммиак с давлением 1,0–1,6 МПа поступает в испаритель. Испаритель жидкого аммиака совмещен с подогревателем и предназначен для испарения жидкого аммиака и подогрева газообразного аммиака до температуры 100–120 ºС за счет тепла конденсации пара, поступающего в рубашку испарителя и змеевик подогревателя.

Подогретый газообразный аммиак поступает в смеситель, смешивается с хвостовым нитрозным газом в соотношении ($NO + NO_2$):NH_3 = 1:1,2 и направляется в реакторы каталитической очистки, работающие параллельно. Процесс каталитического восстановления оксидов азота протекает на алюмо-ванадиевом катализаторе (АВК, АОК) при температуре 180–290 °С.

Разложение оксидов азота аммиаком в реакторе протекает по следующим реакциям:

$6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O + 1810,6$ кДж;

$6NO_2 + 8NH_3 = 7N_2 + 12H_2O + 2734$ кДж.

Избыточный аммиак реагирует с кислородом по реакции:

$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1268,8$ кДж,

но эта реакция протекает медленно, поэтому процесс очистки считается селективным.

Очищенные хвостовые газы с температурой 200–290 °С после реакторов направляются в турбодетандер нагнетателя для рекуперации тепла и повышенного давления, после чего с температурой 90–130 °С выбрасываются через высотную выхлопную трубу высотой 180 м в атмосферу.

9.2.5 Упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия

9.2.5.1 Первый контур выпарки и кристаллизации

Первый контур предназначен для получения кристаллического нитрита натрия и выдачи его на сушку.

Нитрит-нитратный раствор (нитритные щелока) из сборника стадии абсорбции подается в хранилище нефильтрованного раствора. Хранилище раствора нитрита натрия вместимостью 270 м^3 снабжено змеевиком для подогрева раствора в холодное время года. В змеевик подается насыщенный пар с избыточным давлением 0,4–0,6 МПа.

Из хранилища раствор подается в подогреватель, подогревается до температуры 85–95 ºС насыщенным паром с давлением 0,5–0,6 МПа, поступающим в межтрубное пространство подогревателя. Из подогревателя раствор поступает на фильтр-пресс, где очищается от механических примесей (шлама). Осадок заполняет рамное пространство, а фильтрат по исходящему каналу выводится из фильтр-пресса и поступает в емкость исходного раствора I контура.

В емкость исходного раствора I контура подаются маточный раствор после центрифуг I контура и кристаллический нитрит натрия после центрифуг II контура. Раствор после емкости подогревается до температуры 110–115 ºС и поступает в первый корпус выпарной установки. Массовая концентрация $NaNO_2$ в исходном растворе должна быть 250–450 г/дм^3, $NaNO_3$ — 20–100 г/дм^3, Na_2CO_3 — не более 10 г/дм^3.

В качестве выпарной установки для концентрирования раствора принята трехступенчатая установка, которая состоит из четырех корпусов выпарки (один резервный), работающих последовательно. Принцип действия трехступенчатой выпарной установки сводится к многократному использованию греющего пара, поступающего в первый корпус, способом обогрева каждого последующего корпуса вторичным паром из предыдущего корпуса.

Для упаривания растворов применяются выпарные аппараты с принудительной циркуляцией по прямоточной схеме. Выпарной аппарат состоит из выносной греющей камеры, сепаратора с брызгоотделителем, циркуляционного насоса с электродвигателем и циркуляционной трубы. В верхней части греющая камера соединена с сепаратором коленом. Для выпарного аппарата первого корпуса используется насыщенный пар с избыточным давлением 0,4–0,6 МПа, температура раствора в сепараторе должна быть 140–145 ºС.

За счет гидростатического давления столба жидкости кипение раствора происходит не в трубках греющей камеры, а в трубе вскипания при выходе раствора из греющей камеры на входе в сепаратор. Упариваемый раствор, поднимаясь по трубкам греющей камеры, перегревается и по мере выхода из трубы вскипания в сепаратор, закипает. Образующаяся парожидкостная эмульсия тангенциально вводится в сепаратор, в котором разделяется на раствор и соковый пар. Соковый пар освобождается в брызгоотделителе от капель раствора и поступает в качестве теплоносителя в греющую камеру следующего выпарного аппарата.

Необходимым условием передачи тепла в каждом корпусе выпарки является наличие полезной разности температур греющего пара и кипящего раствора. Вместе с этим давление сокового пара в каждом последующем корпусе выпарки должно быть меньше давления в предыдущем корпусе. Избыточное давление в сепараторе первого корпуса должно быть 0,17–0,23 МПа, в сепараторе второго корпуса — 0,01–0,06 МПа. В сепараторе последнего корпуса поддерживается вакуум 0,04–0,07 МПа. За счет снижения давления, при переходе от первого корпуса к третьему, температура кипения раствора в выпарной установке уменьшается, соответственно, раствор, упаривается при более низкой температуре.

Соковый пар из первого корпуса с температурой 130–140 ºС поступает в греющую камеру второго корпуса. За счет тепла перегрева поступающего раствора в сепараторе второго корпуса образуется пар вторичного вскипания, который в качестве теплоносителя поступает в греющую камеру третьего корпуса.

Концентрированный раствор с температурой 140–145 ºС из первого корпуса поступает во второй корпус. Температура раствора нитрита натрия во втором корпусе выпарки должна быть 120–140 ºС. Раствор из второго корпуса перетекает в третий корпус, в котором создается вакуум за счет конденсации сокового пара, образующегося в этом корпусе, в поверхностном конденсаторе. Массовая концентрация солей в растворе нитрита натрия на выходе из третьего корпуса должна быть 950–1200 г/дм^3.

Горячий концентрированный раствор с температурой 90–110 °С из третьего корпуса поступает в вакуум-кристаллизатор для получения кристаллов нитрита натрия. Для исключения оседания образующихся кристаллов нитрита натрия на стенках аппарата производится принудительная циркуляция раствора.

Процесс кристаллизации ведется при температуре 50–65 °С. Процесс кристаллизации начинается с момента перехода от насыщенного раствора к перенасыщению — идет образование центров кристаллизации, вокруг которых начинается рост кристаллов.

Образовавшаяся суспензия нитрита натрия из вакуум-кристаллизатора поступает на центрифуги, горизонтальные двухкаскадные фильтрующего типа с непрерывной выгрузкой соли. Отфугованная соль нитрита натрия с массовой долей влаги не более 3% поступает в барабанную сушилку для высушивания.

Маточный раствор после центрифуги откачивается в хранилище маточного раствора и частично в емкость исходного раствора I контура.

Для получения реактивного нитрита натрия согласно ГОСТ 4197-74, натрия азотисто-кислого (пищевая добавка Е250) ТУ 2621-003-67273753-2011 производится промывка слоя соли в центрифуге умягченной водой. При выпуске нитрита натрия неслеживающегося согласно ТУ 113-03-3-14-89 в нижнюю часть кожуха центрифуги через форсунку при помощи сжатого воздуха впрыскивается раствор антислеживателя.

9.2.5.2 Второй контур выпарки и кристаллизации

Второй контур предназначен для более полного извлечения нитрита натрия из маточного раствора I контура — выделения кристаллического нитрита натрия и выдачи его на растворение или концентрирования нитрит-нитратного раствора при работе агрегата на схеме 2П.

В качестве выпарной установки для концентрирования раствора принята двухступенчатая установка, которая состоит из четырех корпусов выпарки (одна установка в работе, другая в резерве). Для упаривания применяются выпарные аппараты по устройству и принципу действия аналогичные выпарным аппаратам I контура выпарки.

Маточный раствор из хранилища подогревается до температуры 110–115 ºС и поступает в выпарной аппарат.

Насыщенный водяной пар с избыточным давлением 0,4–0,6 МПа поступает в межтрубное пространство греющей камеры первого корпуса выпарного аппарата. Упаренный в первом корпусе раствор перетекает во второй корпус. Температура раствора в сепараторе должна быть 90–100 ºС. Избыточное давление в сепараторе первого корпуса должно быть 0,05–0,12 МПа, в сепараторе второго корпуса поддерживается вакуум 0,04–0,06 МПа. За счет снижения давления температура кипения рас-

твора во втором корпусе уменьшается, соответственно, раствор упаривается при более низкой температуре. Массовая концентрация солей в растворе нитрита натрия на выходе из выпарного аппарата должна быть 900–1100 г/дм^3 (схема 1П), 600–800 г/дм^3(схема 2П).

Из второго корпуса выпарки упаренный раствор поступает в вакуум-кристаллизатор для получения кристаллов нитрита натрия. Вакуум-кристаллизатор по устройству и принципу действия аналогичен вакуум-кристаллизатору I контура выпарки. Соковый пар из вакуум-кристаллизатора отводится в поверхностный конденсатор, в котором при конденсации пара создается вакуум.

Образовавшаяся суспензия из вакуум-кристаллизатора поступает в центрифугу для отделения кристаллов нитрита натрия от маточного раствора. Отфугованная на центрифуге соль, содержащая не менее 90% нитрита натрия, поступает в емкость, растворяется свежими щелоками и подается на I контур выпарки. Маточный раствор выводится из центрифуги в емкость, откуда подается на II контур выпарки, а также выводится в сборник для последующей его переработки в инверсионной колонне.

9.2.6 Инверсия раствора нитрита натрия азотной кислотой (полная схема) с получением раствора натриевой селитры

Раствор натриевой селитры получается:

– окислительной инверсией маточных растворов после центрифуг II, III контуров выпарки (схема 1П) азотной кислотой;

– окислительной инверсией нитрит-нитратных растворов (схема 2П) азотной кислотой;

– методом прямой нейтрализации (схема К) азотной кислоты содовым раствором.

Суммарное уравнение реакции:

$3NaNO_2 + 2HNO_3 \leftrightarrow 3NaNO_3 + 2NO + H_2O - Q$.

Азотистая кислота частично окисляется до азотной кислоты, частично распадается на оксид азота и воду. Инверсионные газы, содержащие оксид азота, отдуваются из инверсионной колонны подогретым воздухом и возвращаются на 1 ступень абсорбции.

Исходный раствор после подогревателей с температурой 80–90 ºС поступает на верхнюю тарелку инверсионной колонны.

Азотная кислота неконцентрированная поступает на верхнюю тарелку инверсионной колонны. Для быстрого и полного окисления нитрита натрия в нитрат натрия азотная кислота и маточный раствор подаются в колонну в определенном соотношении из расчета получаемого инвертируемого раствора с избыточной кислотностью не более 80 г/дм^3 HNO_3. Массовая концентрация $NaNO_3$ на выходе из колонны должна быть не менее 350 г/дм^3, $NaNO_2$ 0,03–0,90 г/дм^3. Соотношение расходов азотная кислота:маточный раствор поддерживается 0,5:1.

Инверсионная колонна — вертикальный аппарат с 23 тарелками каскадного типа. На тарелках инверсионной колонны происходит взаимодействие маточного раствора с азотной кислотой. Тонким слоем раствор последовательно перетекает с одной тарелки на другую в нижнюю часть колонны, благодаря чему достигается быстрое

удаление оксидов азота, которые образуются в процессе инверсии. Инвертированный раствор из колонны стекает в «стакан» донейтрализатора.

Образующиеся в результате инверсии оксиды азота, загрязненные хлористыми соединениями, отдуваются воздухом.

Инверсионные газы из верхней части инверсионной колонны освобождаются от капель уносимого из колонны раствора и отводятся в абсорбционную башню, через ловушку, откуда раствор стекает в «стакан» донейтрализатора.

Донейтрализатор — вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого установлен цилиндрический «стакан» меньшего диаметра, с лопастной мешалкой для постоянного перемешивания раствора. Водородный показатель pH-раствора в донейтрализаторе должен быть 7,5–8,5 единиц pH. Для нейтрализации избыточной кислоты в инвертированном растворе в «стакан» донейтрализатора подается содовый раствор.

Нейтрализация избыточной азотной кислоты содовым раствором сопровождается выделением углекислого газа CO_2:

$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2 + Q$.

Массовая концентрация $NaNO_3$ в растворе натриевой селитры на выходе из донейтрализатора должна быть не менее 350 г/дм^3, Na_2CO_3 — 0,3–1,4 г/дм^3, $NaNO_2$ — 0,03–0,90 г/дм^3.

Раствор натриевой селитры из донейтрализатора откачивается в хранилище.

9.2.7 Упаривание раствора натриевой селитры на установке выпарки (III контур), кристаллизация и отделение кристаллов натриевой селитры

Третий контур предназначен для получения кристаллической натриевой селитры из растворов натриевой селитры, полученных по полной схеме (схема 1П, 2П) и выдачи ее на сушку.

В качестве выпарной установки для концентрирования раствора принята трехступенчатая установка, которая состоит из четырех корпусов выпарки (один резервный), работающих последовательно. Схема переработки раствора натриевой селитры на III контуре выпарки по аппаратурному оформлению и принципу действия аналогична схеме переработки нитрита натрия на I контуре.

Раствор натриевой селитры из сборника или хранилища насосом подается на фильтр-пресс для очистки от механических примесей (шлама). Очищенный раствор натриевой селитры поступает в выпарной аппарат

Упаривание раствора производится паром давлением 0,4–0,6 МПа. Соковый пар из сепаратора первого корпуса используется в качестве теплоносителя во втором корпусе, из второго корпуса — в третьем. Соковый пар из третьего корпуса поступает в поверхностный конденсатор, в котором за счет конденсации сокового пара создается вакуум в сепараторе третьего корпуса. Раствор натриевой селитры упаривается в выпарных аппаратах до состояния, близкого к насыщению. Из выпарного аппарата раствор поступает в вакуум-кристаллизатор, в котором раствор охлаждается и пересыщается. Вакуум в кристаллизаторе создается за счет конденсации сокового пара в поверхностном конденсаторе.

Суспензия из кристаллизатора подается на центрифугу. Маточный раствор после центрифуги поступает в сборник маточного раствора. Отфугованная на центрифуге соль натриевой селитры поступает в барабанную сушилку для досушивания.

9.2.8 Сушка кристаллов нитрита натрия и натриевой селитры

9.2.8.1 Сушка нитрита натрия

Нитрит натрия после центрифуг I контура выпарки с массовой долей воды не более 3% поступает в барабанные сушилки для удаления влаги.

Процесс сушки осуществляется воздухом, подогретым в калорифере до температуры 80–150 ºС насыщенным паром 0,4–0,6 МПа. Воздух нагнетается в сушилку вентилятором. Барабанная сушилка представляет собой горизонтальный металлический барабан, вращающийся на роликах с помощью бандажей, который установлен наклонно в сторону выгрузочной камеры. Барабан приводится во вращение электродвигателем через зубчатое зацепление. При вращении барабана соль при помощи направляющих ребер перемещается и выходит уже высушенная к выгрузочной течке. Высушенный нитрит натрия элеватором подается на ленточный конвейер и далее в бункер для последующей упаковки.

Запыленный воздух после сушильного барабана с температурой 70–80 ºС поступает в нижнюю часть промывателя для очистки воздуха от пыли нитрита натрия.

Промыватель — вертикальный цилиндрический аппарат с двумя тарелками и сетчатым отбойником. Тарелки орошаются конденсатом сокового пара.

Очищенный от пыли воздух с содержанием нитрита натрия не более 50 мг/м^3 выбрасывается в атмосферу.

9.2.8.2 Сушка натриевой селитры

Отфугованная натриевая селитра после центрифуги с массовой долей воды не более 3% поступает в барабанную сушилку. Сушка осуществляется воздухом, нагретым в калорифере до температуры 80–115 ºС насыщенным паром 0,4–0,6 МПа. Воздух нагнетается в сушильный барабан вентилятором.

Высушенная натриевая селитра элеватором, ленточными конвейерами подается в бункер для последующей упаковки. Запыленный воздух после сушильного барабана с температурой 70–80 ºС поступает в нижнюю часть промывателя. Очищенный воздух после промывателя вентилятором выбрасывается в атмосферу с содержанием нитрата натрия не более 50 мг/м^3.

Описание технологического процесса производства нитрита натрия и натриевой селитры приведено в таблице 9.1, перечень основного оборудования производства нитрита натрия и натриевой селитры — в таблице 9.2, перечень основного природоохранного оборудования производства нитрита натрия и натриевой селитры — в таблице 9.3.

Таблица 9.1 — Описание технологического процесса производства нитрита натрия и натриевой селитры

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Аммиак, воздух	Подготовка и окисление аммиака	Оксиды азота		Контактные аппараты, фильтры, газодувки, теплообменное оборудование	
Оксиды азота, инверсионные газы, раствор соды кальцинированной, насыщенный промывной раствор	Абсорбция оксидов азота	Газовая фаза (оксиды азота), жидкая фаза (раствор нитрита натрия)		Абсорберы, насосы, емкостное, теплообменное оборудование	
Жидкая фаза (раствор нитрита натрия)	Фильтрация раствора нитрита натрия	Жидкая фаза (раствор нитрита натрия), глинистый шлам	Глинистый шлам	Фильтр-прессы	
Жидкая фаза (раствор нитрита натрия), насыщенный промывной раствор	Выпаривание и кристаллизация нитрита натрия	Соковый пар, суспензия нитрита натрия		Теплообменное, емкостное оборудование, выпарные установки, насосы	
Суспензия нитрита натрия	Центрифугирование нитрита натрия	Кристаллы нитрита натрия, маточный раствор		Центрифуги	
Кристаллы нитрита натрия, воздух	Сушка нитрита натрия	Нитрит натрия, запыленный воздух		Барабанные сушилки, вентиляторы, элеваторы, транспортеры	
Маточный раствор, азотная кислота, раствор соды кальцинированной, воздух	Инверсия и донейтрализация	Раствор нитрата натрия, инверсионные газы		Емкостное оборудование, насосы, инверсионные колонны, ловушки	

Продолжение таблицы 9.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Раствор нитрата натрия	Фильтрация раствора нитрата натрия	Раствор нитрата натрия, глинистый шлам	Глинистый шлам	Фильтр-прессы	
Раствор нитрата натрия, насыщенный промывной раствор, маточный раствор	Выпаривание и кристаллизация нитрата натрия	Суспензия нитрата натрия, соковый пар		Теплообменное, емкостное оборудование, выпарные установки, насосы	
Суспензия нитрата натрия	Центрифугирование нитрата натрия	Кристаллы нитрата натрия, маточный раствор		Центрифуги	
Кристаллы нитрата натрия, воздух	Сушка нитрата натрия	Нитрат нитрия, запыленный воздух		Барабанные сушилки, вентиляторы, элеваторы, транспортеры	
Газовая фаза (оксиды азота), конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов абсорбции	Газовая фаза (оксиды азота), насыщенный промывной раствор		Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	
Запыленный воздух, конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов сушки нитрита натрия	Воздух в атмосферу, насыщенный промывной раствор	Пыль нитрита натрия	Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	
Запыленный воздух, конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов сушки нитрата натрия	Воздух в атмосферу, насыщенный промывной раствор	Пыль нитрата натрия	Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	
Соковый пар	Конденсация сокового пара	Конденсат сокового пара		Теплообменное оборудование, паро-эжекционные вакуум установки, емкостное оборудование, насосы	
Газовая фаза (оксиды азота), аммиак	Каталитическая очистка отходящих газов	Воздух в атмосферу	Аммиак, оксиды азота	Теплообменное оборудование	Реактор каталитической очистки

Таблица 9.2 — Основное технологическое оборудование производства нитрита натрия и натриевой селитры

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Емкостное оборудование	Хранение	Объем
Выпарные аппараты	Упаривание	Поверхность теплообмена — 500 м^2
Кристаллизаторы	Охлаждение, кристаллизация	Высота — 18700 мм, диаметр сепаратора — 1600 мм
Барабанные сушилки	Сушка	Диаметр — 1600 мм, длина — 8000 мм, число оборотов — 2 об/мин
Промывные колонны (абсорберы)	Очистка запыленного воздуха	Диаметр — 2600 мм, высота — 23900 мм
Конденсаторы	Охлаждение, конденсация	Поверхность теплообмена — от 200 до 350 м^2

Таблица 9.3 — Природоохранное оборудование производства нитрита натрия и натриевой селитры

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Реактор каталитической очистки	Очистка отходящих газов от оксидов азота	диаметр — 2200 мм, высота — 3800 мм

9.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Нормы расходов сырья, материалов и энергоресурсов производства натриевой селитры представлены в таблице 9.4.

Нормы расходов сырья, материалов и энергоресурсов производства нитрата натрия представлены в таблице 9.5.

Таблица 9.4 — Нормы расходов сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве натриевой селитры

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры	
		минимальное	максимальное
Аммиак	т/т	–	0,099
Раствор соды (100%) (полная схема)	т/т	–	0,635
Раствор соды (100%) (короткая схема)	т/т	–	0,65
Азотная кислота (100%) (полная схема)	т/т	–	0,479
Азотная кислота (100%) (короткая схема)	т/т	–	0,815

Окончание таблицы 9.4

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры	
		минимальное	максимальное
Электроэнергия (полная схема)	кВт·ч/т	–	330
Электроэнергия (короткая схема)	кВт·ч/т	–	257
Пар	Гкал/т	–	2,5
Вода оборотная	тм^3/т	–	0,235
Вода	м^3/т	–	0,6

Таблица 9.5 — Нормы расходов сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве нитрита натрия

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры	
		минимальное	максимальное
Аммиак	т/т	–	0,269
Раствор соды (100%)	т/т	–	0,784
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	334
Пар	Гкал/т	–	2,7
Вода оборотная	тм^3/т	–	0,265
Вода умегченная	м^3/т	–	1,0

Характеристика выбросов, сбросов и отходов при производстве нитрита натрия и натриевой селитры приведена в таблицах 9.6–9.8.

Таблица 9.6 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве нитрита натрия и натриевой селитры

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Абсорбционная колонна	Оксиды азота	Каталитическая очистка	0,63	3,34	1,03
	Аммиак		0,4	0,93	0,64
Сушильный барабан	Натрия нитрит	Мокрый пылеуловитель (промыватель)	0,02	0,26	0,09

Таблица 9.7 — Сбросы загрязняющих веществ при производстве нитрита натрия и натриевой селитры

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну нитрита натрия, кг/т		
				Диапазон		Среднее значение
				Минимальное значение	Максимальное значение	
Вода с торцевых уплотнений циркуляционных насосов выпарных аппаратов и кристаллизаторов, из маслохолодильников центрифуг, конденсат сокового пара после промывателей.	Натрий	Промливневая канализ. Сброс в канализационную систему промканала		0,46	3,09	1,8
	Нитрат-анион			0,63	7,99	4,31
	Хлорид-анион (хлориды)			0,42	5,95	5,4
	Нитрит-анион			0,02	1,35	0,75
	Нефтепродукты			0,0008	0,005	0,003
	Сухой остаток			1,5	29,0	15,3

Таблица 9.8 — Отходы производства нитрита натрия и натриевой селитры

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну нитрата натрия и нитрита натрия суммарно, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Отходы фильтрации нитрит-нитратных щелоков при производстве нитрита натрия и нитрата натрия обезвоженные	3	Фильтр-пресс	Передача сторонней организации по договору	0,27	1,643	-
Катализатор на основе алюмосиликата/оксида алюминия ванадиевый отработанный	3	Реактор	Передача сторонней организации по договору	0,018	0,067	-
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Эксплуатация оборудования	сжигание	-	0,042	-
Отходы минеральных масел турбинных	3	Эксплуатация оборудования	Регенерация	-	0,061	-

Раздел 10. Производство карбоната кальция и нитрата кальция

Вторичными продуктами технологии получения удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья, описанной в справочнике НДТ ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот», являются:

– карбонат кальция конверсионный;

– нитрат кальция (аммонизированный раствор, гранулированный продукт).

Производится также водный раствор нитрата кальция. Водный раствор нитрата кальция применяется как основной компонент в составе реагентов (серии «ELIS») для очистки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод путем предотвращения образования сероводорода и других сульфидов в водопроводно-канализационных сетях и очистных сооружениях.

10.1 Производство карбоната кальция

10.1.1 Описание технологического процесса производства карбоната кальция

Исходным процессом является процесс получения удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья, описанный в ИТС НДТ 2 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот». Процесс осуществляется методом азотнокислотного разложения апатитового концентрата по реакции:

$Ca_5F(PO_4)_3 + (10 + x)\ HNO_3 = 3\ H_3PO_4 + 5\ Ca(NO_3)_2 + HF + x\ HNO_3 + 290{,}0$ кДж/моль.

Для получения удобрения с высоким содержанием фосфора в водорастворимой форме необходимо удалить от 60 до 85% кальция от общего количества, поступающего с исходным сырьем, что достигается вымораживанием нитрата кальция при температуре от минус 3 до минус 12 °С.

Кристаллизация ведется в аппаратах периодического или постоянного действия, снабженных змеевиками или теплообменными трубками, в которых циркулирует хладоагент с температурой от минус 25 до плюс 2 °С. Суспензия из кристаллизаторов с выпавшими кристаллами тетрагидрата нитрата кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ поступает на фильтры, где твердая фаза $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ отделяется от маточного раствора, репульпируется в промывной кислоте, промывается свежей азотной кислотой , затем поступает в плавильный бак нитрата кальция. Отфильтрованный азотнофосфорный раствор нейтрализуется аммиаком в две ступени.

Технология получения карбоната кальция состоит из следующих стадий:

– конверсии нитрата кальция (CN);

– приготовления раствора карбоната аммония;

– конверсии нитрата кальция;

– фильтрации карбоната кальция ($CaCO_3$);

– сушки карбоната кальция ($CaCO_3$).

Принципиальная схема производства и описание процесса получения карбоната кальция (мела) приведены на рисунке 10.1.

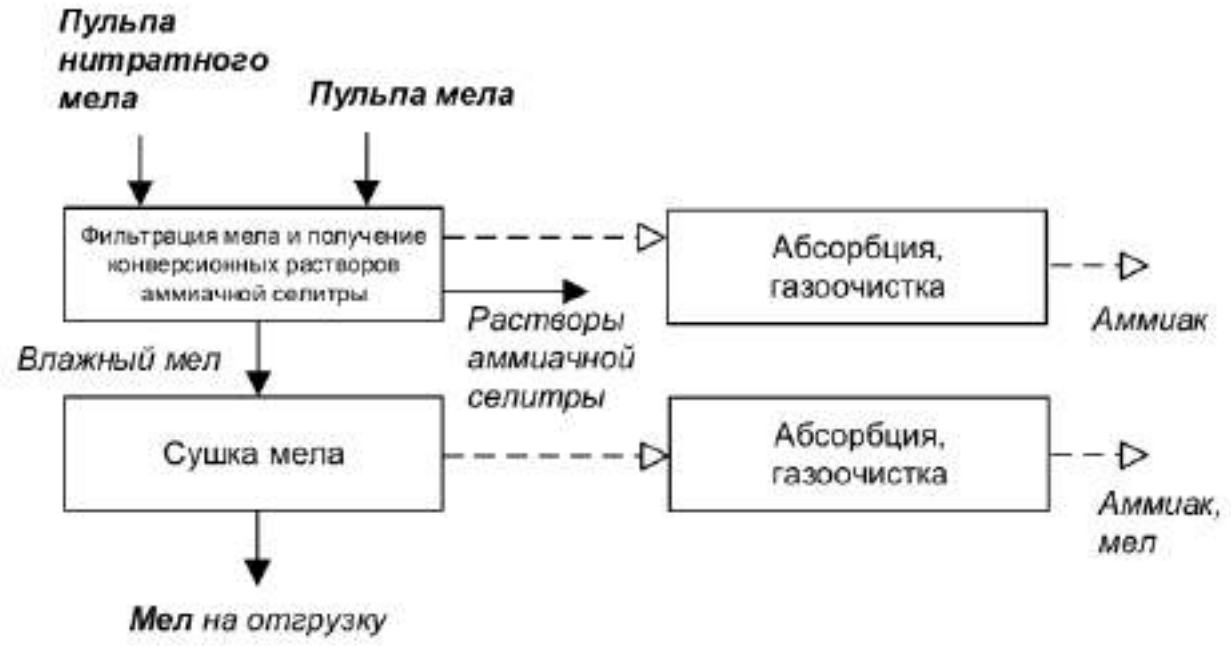

Рисунок 10.1 — Принципиальная схема производства карбоната кальция (мела)

Конверсия нитрата кальция (CN)

Конверсия нитрата кальция в аммиачную селитру и карбонат кальция осуществляется в четыре стадии: приготовление раствора карбоната аммония, конверсия нитрата кальция, фильтрация карбоната кальция, сушка карбоната кальция.

Приготовление раствора карбоната аммония проводится в абсорбционной колонне с насадкой в циркулирующем растворе аммиачной селитры. В колонну подается газообразный аммиак и углекислый газ в заданном соотношении, в результате реакции образуется карбонат аммония и выделяется большое количество тепла, которое снимается в теплообменниках оборотной водой:

$$2\ NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 + 170847\ кДж/кмоль\ (40775\ ккал/кмоль).$$

Конверсия нитрата кальция осуществляется смешением раствора нитрата кальция с приготовленным раствором карбоната аммония в реакторе с мешалкой:

$$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O + (NH_4)_2CO_3 = 2\ NH_4NO_3 + CaCO_3 + 4\ H_2O + Q.$$

Суспензия карбоната кальция, образовавшаяся при конверсии, подается на фильтры, где карбонат кальция отделяется, промывается технологической водой и направляется на сушку в барабанную сушилку.

Слабый раствор аммиачной селитры, отфильтровывается от карбоната кальция и упаривается в выпарных аппаратах до массовой доли амселитры от 89 до 93%.

Приготовление раствора карбоната аммония

В качестве абсорбирующей жидкости используется 32–60%-ный раствор аммиачной селитры.

Для полноты реакции диоксид углерода подается с избытком от 5 до 10% от стехиометрии. Реакция экзотермична.

Принятые технологические параметры и аппаратурное оформление должны обеспечивать степень абсорбции аммиака 99,8% и диоксида углерода 88%. Для обеспечения указанной степени абсорбции температура в кубовой части колонны не должна превышать 60 °С, что достигается снятием тепла реакции из циркулирующего в абсорбере раствора.

Кроме температуры для создания оптимальных условий процесса абсорбции необходимо поддерживать давление в колонне (0,06–0,12) МПа. Снижение давления и повышение температуры выше 60 °С приводит к снижению коэффициента абсорбции. Наряду с верхним температурным пределом 60 °С ограничивается и нижний предел.

Температура в нижней части не должна быть меньше 25 °С, так как понижение температуры ведет к отложению карбоната аммония на насадке колонны и в трубчатке теплообменников.

На выходе из колонны должен получиться раствор карбоната аммония с соотношением $NH_3 : CO_2$ = от 0,8 до 0,9.

Температура и массовая доля аммиака (NH_3) и диоксида углерода (CO_2) в абсорбционной колонне выбраны таким образом, чтобы обеспечить максимальную растворимость образующегося карбоната аммония и минимальную рециркуляцию.

Аммиак и диоксид углерода абсорбируются циркулирующим раствором аммиачной селитры в абсорбционной колонне с образованием карбоната аммония по реакции:

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + Q.$$

Диоксид углерода из межцеховых коммуникаций поступает через сепаратор на всас компрессора для дополнительного компримирования с последующим охлаждением в теплообменнике и отделением влаги в сепараторе.

После компрессора диоксид углерода с давлением до 0,20 МПа (2 кгс/см^2) через концевой холодильник и брызгоотделитель с температурой от 35 до 45 °С поступает в абсорбционную колонну.

Газообразный аммиак поступает в абсорбционную колонну из испарителя аммиака с давлением от 0,12 до 0,20 МПа (от 1,2 до 2,0 кгс/см^2).

Для отвода тепла и полной абсорбции NH_3 и CO_2, циркулирующий раствор аммиачной селитры из абсорбционной колонны насосами подается через систему холодильников. Температура циркулирующего раствора после теплообменников не более 45 °С.

С целью более полного улавливания газов верхняя часть абсорбционной колонны орошается свежим раствором аммиачной селитры, охлажденным в холодильнике до температуры 45 °С.

Раствор аммиачной селитры, содержащий карбонат аммония, подается в реактор конверсии.

Конверсия нитрата кальция

Раствор нитрата кальция подается в реактор конверсии.

Процесс конверсии нитрата кальция в аммиачную селитру и карбонат кальция осуществляется при температуре от 55 до 75 °С и атмосферном давлении по реакции:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4NO_3 + CaCO_3 + Q.$$

Объем реактора рассчитан на время пребывания реакционной смеси (суспензии) в реакторе до 20 мин, после чего суспензия, состоящая из аммиачной селитры и кристаллического карбоната кальция, перетекает в емкость для корректировки.

Режим работы реактора конверсии контролируется поддержанием pH от 7,8 до 8,5 и избыточной объемной доли диоксида углерода в растворе амселитры от 0,15 до 0,5%.

Оптимальная температура в реакторе конверсии поддерживается путем регулирования температуры в плавильном баке нитрата кальция подачей S-пара на нагревательные змеевики и температуры раствора карбоната аммония путем подачи охлаждающей оборотной воды на холодильник карбоната аммония.

На размер образующихся при конверсии кристаллов $CaCO_3$ оказывают влияние:

– pH в реакторе конверсии;

– массовая доля P_2O_5 в растворе аммиачной селитры;

– массовая доля карбоната аммония в растворе АС, подаваемом в реактор;

– температура реакции;

– концентрация раствора нитрата кальция.

Оптимальный размер кристаллов достигается путем проведения реакции конверсии при pH 7,9. При увеличении pH конверсионного раствора уменьшается размер кристаллов, что влечет за собой снижение скорости фильтрации, ухудшение качества отмывки карбоната кальция от селитры и увеличение потерь аммиака (NH_3).

С целью уменьшения растворимости карбоната кальция $CaCO_3$ в растворе амселитры и дальнейшего проскока ионов Ca^{2+} в продукционный раствор амселитры необходимо:

– вести процесс конверсии при более низкой температуре около 66 °С;

– поддерживать массовую долю амселитры от 32 до 60% в реакторе конверсии.

– поддерживать pH в реакторе от 7,8 до 8,5.

Фильтрация карбоната кальция ($CaCO_3$)

Суспензия из сосуда для корректировки питательными насосами подается на ротационные фильтры или карусельные вакуум-фильтры, где происходит отделение карбоната кальция ($CaCO_3$) от раствора аммиачной селитры.

Фильтрация осуществляется под разрежением, создаваемым вакуумным насосом. Раствор аммиачной селитры отсасывается в сепаратор, из которого поступает в гидрозатвор фильтра. Постоянный уровень в гидрозатворе поддерживается количеством раствора аммиачной селитры, выдаваемого насосом на фильтры для удаления мелких частиц.

Воздух и пары из сепаратора поступают в конденсатор, орошаемый охлажденным до 35 °С в холодильнике конденсата технологическим конденсатом, подаваемым циркуляционным насосом.

Конденсат из конденсатора поступает в гидрозатвор.

Постоянный уровень в гидрозатворе поддерживается выдачей части циркулирующего конденсата из насосов в гидрозатвор.

Предусмотрена промывка осадка на фильтрах технологической водой, а также подача технологического воздуха для отдувки и лучшего съема осадка с поверхности фильтра и для регенерации фильтровальной ткани.

Осадок с фильтра с массовой долей воды от 8 до 16% системой ленточных конвейеров транспортируется в отделение отгрузки мелового шлама цеха по переработке карбоната кальция.

При остановке участка по переработке карбоната кальция, с целью обеспечения нормального режима работы как отделения конверсии, так и всего цеха по производству нитроаммофоски в целом, предусмотрена подача осадка с фильтра ленточными конвейерами в сушилку и шнековым конвейером на отгрузку карбоната кальция конверсионного.

Раствор амселитры насосами подается на фильтры для удаления мелких частиц. Раствор амселитры после фильтров поступает в сосуд с мешалкой для регулировки pH, где pH раствора от 6,0 до 8,5 регулируется подачей азотной кислоты.

Затем раствор амселитры перетекает в расходный резервуар аммиачной селитры.

Часть раствора из расходного резервуара аммиачной селитры насосом подается на орошение абсорбционной колонны, а остальное количество раствора амселитры подается в отделение упарки амселитры (AN).

Сушка карбоната кальция ($CaCO_3$)

Сушка карбоната кальция производится до массовой доли воды не более 1,5%.

Влажный карбонат кальция конвейерами подается в сушилку, где сушится до массовой доли воды не более 1,5% и отправляется на отгрузку.

Сушка карбоната кальция может осуществляться различными способами:

– паром с давлением от 0,49 до 0,59 МПа (от 5 до 6 кгс/см^2) или топочными газами в барабанной сушилке;

– горячим воздухом (топочными газами) в вибрационной сушилке «кипящего слоя», включающей три секции: секцию предварительной сушки, сушильную и холодильную секции.

Воздух из сушилки, содержащий пыль $CaCO_3$ и аммиак, направляется в установку очистки газовых выбросов.

Осушенный карбонат кальция охлаждается в барабанных холодильниках или в холодильной секции сушилки «кипящего слоя», а затем в виде готового продукта передаётся на хранение.

Описание технологического процесса получения карбоната кальция приведено в таблице 10.1.

Таблица 10.1 — Описание технологического процесса производства карбоната кальция

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пульпа нитратного мела, пульпа мела	Фильтрация мела и получение конверсионных РАС	Влажный мел Раствор аммиачной селитры	NH_3	Ротационные фильтры, карусельные фильтры,	Скруббер
Влажный мел Газ природный, пар	Сушка мела	Мел	NH_3, мел	Сушильная печь или вибрационная сушилка «кипящего слоя»	Циклоны, скруббер
Мел	Отгрузка готового продукта	Мел	Мел	Силос	Циклоны, рукавный фильтр

10.1.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмисси в окружающую среду при производстве карбоната кальция

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов при производстве карбоната кальция приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве карбоната кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну карбоната кальция	
		минимальный	максимальный
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т		1,955
Аммиак	т/т		0,45
Углекислый газ	т/т		0,63
Электроэнергия	кВт·ч/т		234
Пар	Гкал/т		0,02
Вода оборотная	м³/т		23
Сжатый воздух	нм³/т		95
Природный газ	нм³/т		41
Получение мела сухого из влажного			
Влажный мел (ПМ)	т/т		1,25
Электроэнергия	кВт·ч/т		258/165*
Пар	Гкал/т		0,12
Вода оборотная	м³/т		23
Сжатый воздух	нм³/т		78
Природный газ	нм³/т		41
* При выпуске до 3500 т/свыше 3500 т.			

Выбросы загрязняющих веществ карбоната кальция представлены в таблице 10.3.

Таблица 10.3 — Выбросы в атмосферу производства карбоната кальция (мела)

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну карбоната кальция (мела), кг/т		
			Диапазон		Среднее значение
			минимальное значение	максимальное значение	
Выхлопная труба	Аммиак (NH_3)	Установки очистки газов	1,84	6,12	3,98
Выхлопная труба	Карбонат кальция	Установки очистки газов	0,38	7,19	3,79

При производстве карбоната кальция технологических отходов не образуется, образуется отход: ткань фильтровальная из разнородных материалов, загрязненная минеральными удобрениями (не более 15%), содержащими азот, фосфор и калий

10.2 Производство гранулированного нитрата кальция

10.2.1 Описание технологического процесса производства граннулированного нитрата кальция

Производство основано на разложении (репульпации) карбоната кальция (мела) азотной кислотой в каскаде реакторов с дальнейшим отделением нерастворимых соединений от водного нитрата кальция на пресс-фильтре. Возможна технология переработки нитрата кальция непосредственно с узла фильтрации производства азотно-фосфорного раствора, описанного в справочнике ИТС НДТ 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот».

Очищенный раствор нитрата кальция направляется на гранулирование в аппарат кипящего слоя, в котором распылённый в капли раствор нитрата кальция обезвоживается и кристаллизуется.

Увеличение размера гранул нитрата кальция происходит за счёт напыления последующих слоев нитрата кальция на витающие в кипящем слое мелкие кристаллы нитрата кальция. При достижении критической массы гранулы нитрата кальция под действием силы тяжести выгружаются из гранулятора в переточный охладитель.

В переточном охладителе гранулы охлаждаются до заданной температуры и далее направляются на классификацию, упаковку и отгрузку потребителю.

Принципиальная схема и описание процесса получения гранулированного нитрата кальция приведены на рисунке 10.2 и в таблице 10.4.

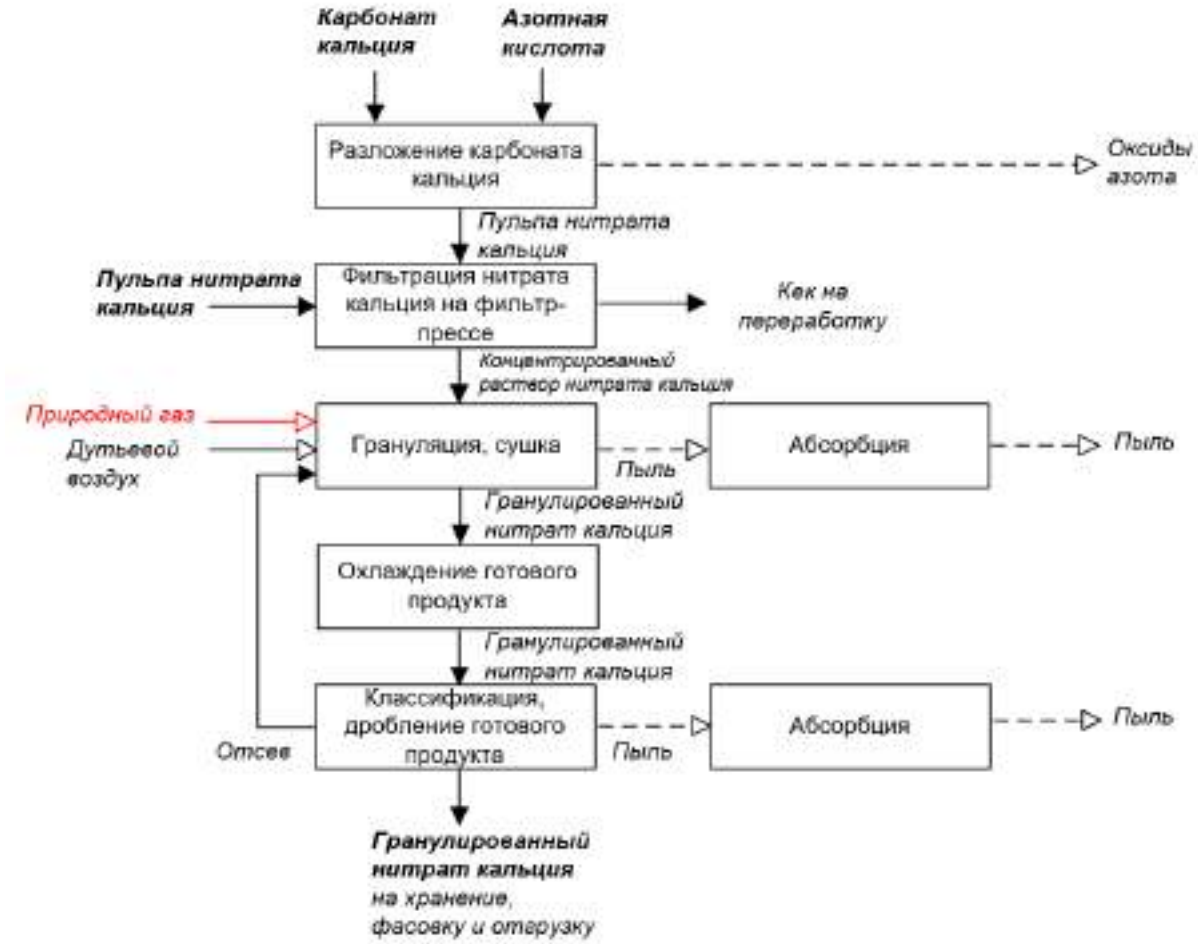

Рисунок 10.2 — Принципиальная схема производства гранулированного нитрата кальция

Таблица 10.4 — Описание технологического процесса производства производства гранулированного нитрата кальция

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Карбонат кальция Азотная кислота Раствор нитрата кальция	Прием и хранение сырья	Карбонат кальция Азотная кислота Раствор нитрата кальция		Силоса Емкостное оборудование	
Карбонат кальция Азотная кислота	Разложение карбоната кальция	Пульпа нитрата кальция	NO, NO_2	Реактора	
Пульпа нитрата кальция	Фильтрация НК	Концентрированный раствор нитрата кальция, кек		Пресс-фильтр	

Окончание таблицы 10.4

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Концентрированный раствор нитрата кальция Природный газ Дутьевой воздух	Грануляция, сушка НК	Гранулированный нитрат кальция	Пыль	Гранулятор	
Гранулированный нитрат кальция	Охлаждение готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Пыль	Охладитель переточный	
Гранулированный нитрат кальция	Классификация, дробление готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Пыль	Дробилка	Скруббер
Гранулированный нитрат кальция	Хранение и отгрузка готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Пыль	Фасовочный аппарат	Скруббер

10.2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии при производстве гранулированного нитрата кальция

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в таблице 10.5.

Таблица 10.5 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция	
		минимальный	максимальный
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т	1,01	1,02
Аммиачная селитра, 100%	т/т	–	0,00164
Мел для промпредприятий	т/т	0,143	0,31
Электроэнергия	кВт·ч/т	180	192
Пар	Гкал/т	–	0,38
Природный газ	м³/т	147	210
Сжатый воздух	м³/т	850	1300

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве гранулированного нитрата кальция приведены в таблице 10.6.

Таблица 10.6 — Выбросы в атмосферу производства гранулированного нитрата кальция

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Азота оксид		0,12	1,22	1,18
Азота диоксид		0,05	1,25	1,21

Технологических отходов при производстве нитрата кальция не образуется. Образуется отход: ткань фильтровальная из разнородных материалов, загрязненная минеральными удобрениями (не более 15%), содержащими азот, фосфор и калий.

10.3 Получение раствора аммонизированного нитрата кальция

10.3.1 Описание процесса

Раствор аммонизированный нитрата кальция (жидкую кальциевую селитру) получают из промежуточного продукта производства удобрений азотнокислотным разложеним фосфатного сырья - плава нитрата кальция.

Плав нитрата кальция с температурой (35–60) °С насосом подается в абсорбционную колонну.

Орошение колонны осуществляется технологической водой, которая подается из расходного резервуара или отпарным конденсатом.

Изменением соотношения плава нитрата кальция и воды достигается необходимая концентрация раствора аммонизированного нитрата кальция (РАНК) (или жидкой кальциевой селитры (ЖКС)).

Для нейтрализации избытка свободной азотной кислоты в растворе нитрата кальция в нижнюю часть колонны подается газообразный аммиак из испарителя аммиака.

Вывод продукционного раствора аммонизированнного нитрата кальция (или жидкой кальциевой селитры) из циркуляционного контура колонны осуществляется по уровню в кубовой части.

Отходящие газы вентилятором направляются в колонну.

Принципиальная схема производства аммонизированного раствора нитрата кальция (РАНК) представлена на рисунке 10.3.

Основное технологическое оборудование и его характеристики представлены в таблице 10.7.

Таблица 10.7 — Основное технологическое оборудование производства нитрата кальция

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Скруббер		Вертикальная цилиндрическая колонна, состоящая из двух секций. Dц.=1500мм, H общ.=16900 мм, H=12500 мм, H юб.=3800 мм, V=25,85 м^3. Вес общ.=12,8 т
Циркулирующий насос		Насос центробежный. Q=(181…34)м^3/ч, H=32 м, D кол.=320 мм, BxLxH=700x1800x800 мм. Вес=625 кг
Холодильник циркулирующей жидкости		Пластинчатый теплообменник. Число пластин — 61 шт. F=63,6 м^3
Вентилятор отходящих газов		Q=7700нм3/ч. Создаваемое разряжение =330мм вод. ст.
Емкость для хранения аммонизированного раствора нитрата кальция		Горизонтальная, цилиндрическая. V=100м^3 – E-FA680A,B; V=50м^3 – E-FA68°C,D
Насос для перекачки аммонизирован-ного нитрата кальция		Насос центробежный. Q=65 м^3/ч, P нагн.=3,7 кгс/см^2
Емкость для хранения аммонизированного раствора нитрата кальция		Цилиндрическая, горизонтальная с эллиптической крышкой. H=2800 мм, V=63 м^3
Емкость для хранения аммонизированного раствора нитрата кальция		Цилиндрическая, горизонтальная. H=3000 мм, L=14600 мм, V=104 м^3
Насос аммонизированного раствора нитрата кальция		Насос центробежный. Q=48,3 м^3/ч, H=48,3 м



Рисунок 10.3 — Принципиальная схема производства аммонизированного раствора нитрата кальция (РАНК)

10.3.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве аммонизированного раствора нитрата кальция

Нормы расхода сырья и энергоресурсов на 1 т продукта приведены в таблице 10.8.

Таблица 10.8 — Нормы расходов сырья и энергоресурсов производства аммонизированного раствора нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция	
		Минимальный	Максимальный
Амиак жидкий технический	т/т	–	0,044
Плав аммиачной селитры	NH_4NO_3т/т	–	0,67
Нитрат кальция	т/т	–	0,9
Воздух технологический и КИПиА	тыс.м^3/т	–	0,2
Электроэнергия усредненная	тыс.кВт·ч/т	–	0,025
Вода из ливнеотстойника	тыс.м^3/т	–	0,0003

Отходящие газы от производства аммонизированного раствора нитрата кальция направляются на смежные производства для очистки.

Сточные воды направляются на смежные производства для дальнейшего использования.

Твердых отходов производства аммонизированного раствора нитрата кальция не образуется.

Раздел 11. Производство кальция хлористого солянокислотным разложением известесодержащего сырья и хлорированием известкового молока

Кальций хлористый (жидкий, порошкообразный, гранулированный) в зависимости от вида и качества продукта применяется в цветной металлургии, химической, лесной, деревообрабатывающей, нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Используется кальций хлористый как жидкость с низкой температурой замерзания в холодильных системах, в строительстве и изготовлении строительных материалов, в том числе как добавка к бетону для ускорения затвердевания и увеличения морозостойкости строительных растворов; в медицине — для протирания стекол с целью предохранения от замерзания, в качестве осушителя газов и жидкостей. Испрользуется при строительстве и эксплуатации автомобильных дорог при поливке дорог для предотвращения пыления, как антиобледенитель дорожных покрытий, а также в качестве реагента (томпанажный раствор) для интенсификации процессов нефтедобычи, в производстве пластификаторов древесно-волокнистых плит, для высадки тяжелых металлов из растворов люминофоров, в качестве составной части шихты при производстве кинескопов. Он является одним из основных компонентов в фармокопейном производстве.

Кальций хлористый выпускается следующих марок:

– кальций хлористый гранулированный;
– кальций хлористый жидкий марки «Л»;
– кальций хлористый жидкий;
– кальций хлористый порошок;
– кальций хлористый кальцинированный, порошок;
– кальций хлористый кальцинированный, гранулы;
– кальций хлористый ингибированный;
– реагенты противогололедные твердые на основе хлористого кальция.

11.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве кальция хлористого

Технологический процесс производства кальция хлористого жидкого заключается в растворении известесодержащего сырья (известнякового камня и известково-известняковой пыли) и его примесей соляной кислотой.

11.1.1 Получение кальция хлористого растворением известнякового камня

Процесс растворения известнякового камня идет в избытке соляной кислоты с выделением тепла и образованием кислого сырца-раствора хлористого кальция, содержащего примеси хлористого магния и железа и нерастворимого в соляной кислоте остатка. Полученный таким способом кислый сырец-раствор хлористого кальция подвергается химической очистке, которая заключается:

– в нейтрализации избыточной соляной кислоты известковым молоком;

– в переводе растворимых примесей ($MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$) в нерастворимые гидроокиси действием известкового молока ($Ca(OH)_2$).

Получаемые на узле растворения абгазы проходят двухступенчатую очистку в насадочных скрубберах. После химической очистки сырец — раствор хлористого кальция — поступает в отстойник, где происходит естественное разделение его на осветленную часть и донную фазу. Осветленная часть представляет собой кальций хлористый технический жидкий, соответствующий требованиям. Донная фаза, содержащая раствор хлористого кальция, гидроокиси: $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и нерастворимый остаток, подвергается фильтрации и объединяется с осветленной частью раствора хлористого кальция.

Часть полученного раствора $CaCl_2$ направляется на склад готового продукта, другая часть подвергается дополнительной фильтрации.

Раствор, подвергнутый фильтрации, соответствует требованиям и может передаваться на залив в железнодорожные цистерны, на узел подкисления растворов, затем на сушку и грануляцию хлористого кальция либо внутризаводским потребителям.

Технологическая схема производства кальция хлористого кальцинированного состоит из следующих узлов:

– приема кальция хлористого жидкого;
– приема природного газа;
– получения сушильного агента;
– обезвоживания (сушки) раствора кальция хлористого;

– очистки отходящих газов;

– фасовки готового продукта;

– утилизации промывных и сточных вод;

– отгрузки готовой продукции потребителю.

Технологический процесс и схема производства гранулированного хлористого кальция из водного раствора хлористого кальция состоят из следующих узлов:

– получения концентрированного раствора хлористого кальция;

– получения сушильного агента;

– обезвоживания концентрированного раствора хлористого кальция с получением гранулированного продукта;

– мокрой очистки отходящих газов;

– охлаждения и транспортировки готового продукта в бункер;

– затаривания, упаковки, хранения и отгрузки готового продукта;

– очистки аспирационных выбросов от пыли $CaCl_2$;

– удаления образующихся твердых и жидких отходов.

Реагенты противогололедные твердые на основе хлористого кальция производятся по аналогичным технологиям:

– смешение хлористого кальция с хлористым натрием и модифицирующими добавками;

– смешение хлористого кальция с хлористым натрием и модифицирующими добавками с последующей грануляцией.

Технологические схемы производства приведены на рисунках 11.1–11.3.



Рисунок 11.1 — Принципиальная схема производства жидкого кальция хлористого

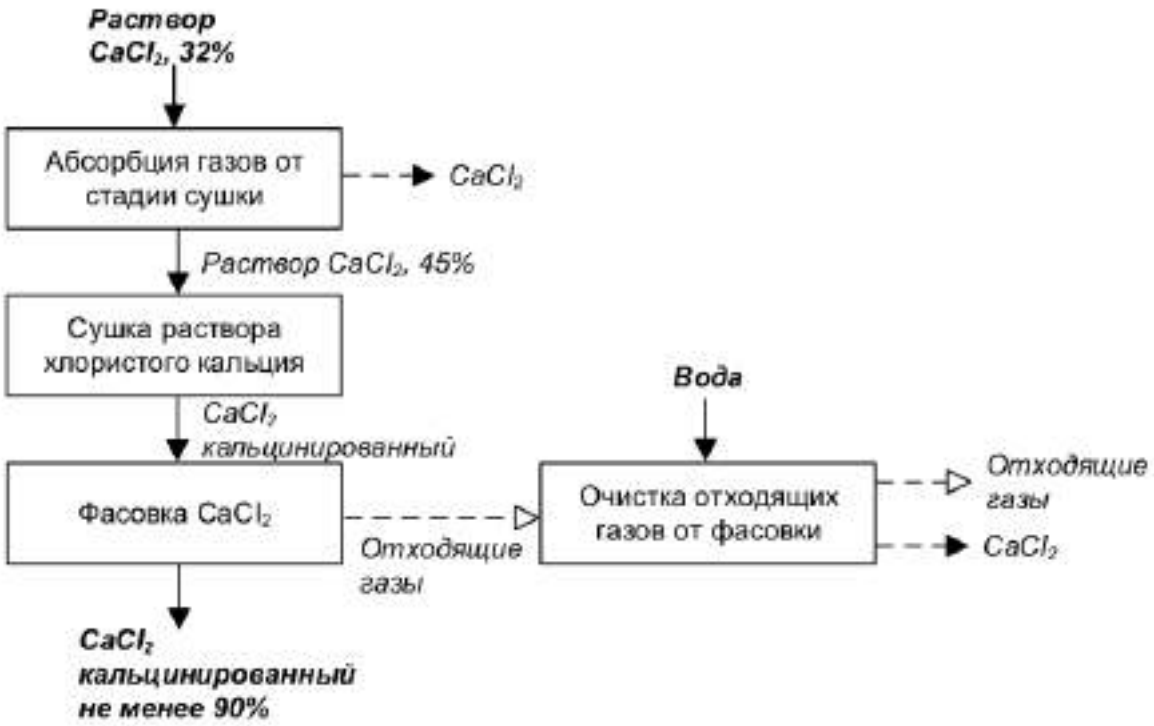

Рисунок 11.2 — Принципиальная схема производства кальция хлористого (порошок)

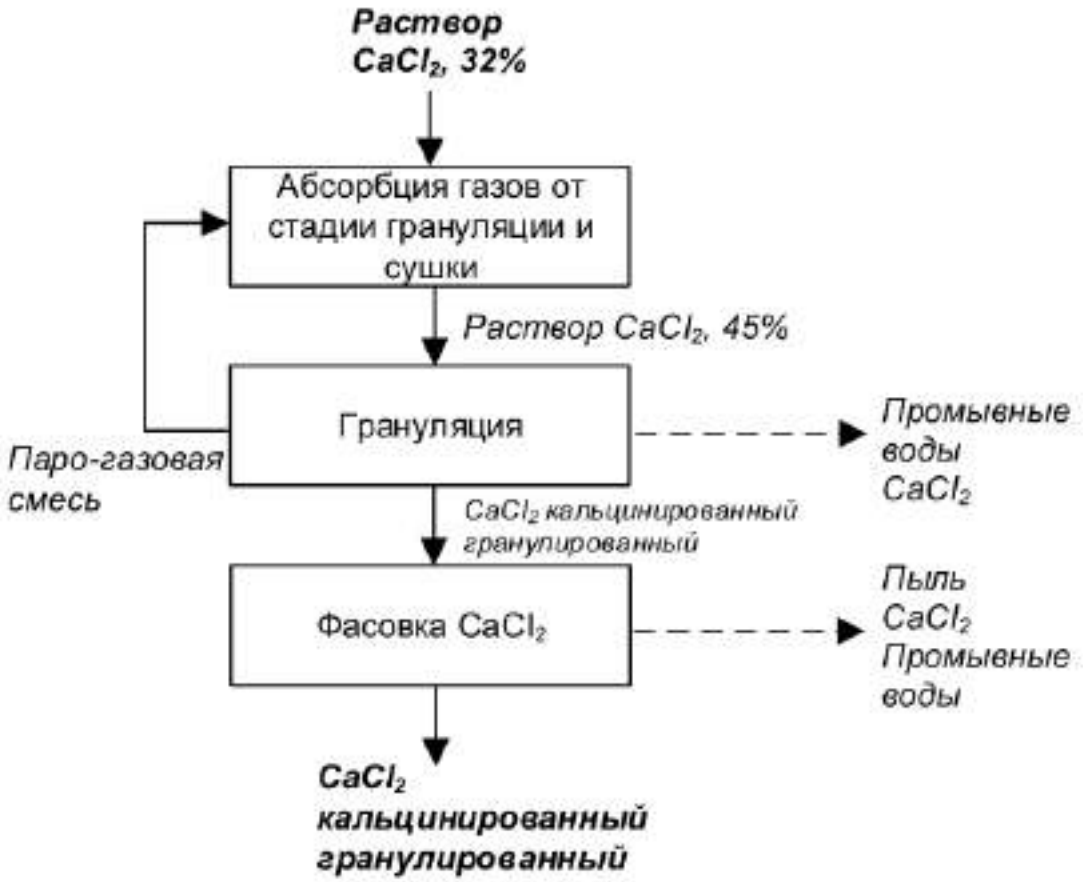

Рисунок 11.3 — Принципиальная схема производства кальция хлористого гранулированного

Описание технологического процесса производства хлористого кальция приведено в таблице 11.1, перечень основного оборудования производства хлористого кальция — в таблице 11.2, природоохранное оборудование производства кальция хлористого — в таблице 11.3.

Таблица 11.1 — Описание технологического процесса производства хлористого кальция

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое обордование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Получение кальция хлористого жидкого					
Соляная кислота, известняк, известковое молоко	Прием и подготовка сырья	Соляная кислота, известняк, известковое молоко	Карбонат кальция	Емкостное оборудование, бункер расходный	
Соляная кислота, известняк,	Растворение известнякового камня	Реакционная масса: кислый сырец — раствор хлористого кальция	—	Растворитель дозатор, скруббер насадочный	
Известковое молоко	Нейтрализация кислого реакционного раствора	Сырец — раствор хлористого кальция	—	Нейтрализатор	
Сырец - раствор хлористого кальция	Осветление и фильтрация	Шлам на размещение Раствор хлористого кальция в емкость	—	Отстойник, Фильтр КМП или аналог	
Раствор хлористого кальция	Дополнительная фильтрация	Кальций хлористый жидкий марки Л	—	Фильтр ПАР или аналог	
Получение кальция хлористого (порошок)					
Раствор $CaCl_2$, 32%	Абсорбция газов от стадии сушки	Раствор $CaCl_2$, 45%	$CaCl_2$	Циркуляционный бак, скруббер пенный, скруббер-каплеотбойник	
Раствор $CaCl_2$, 45%	Сушка раствора хлористого кальция	$CaCl_2$ кальцинированный	—	Сушильная башня, теплогенератор газовый, циклон	

Окончание таблицы 11.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое обордование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
$CaCl_2$ кальцинированный	Фасовка $CaCl_2$	$CaCl_2$ кальцинированный не менее 90%	—	Расходный бункер, винтовой питатель	
Отходящие газы со стадии фасовки, вода	Очистка отходящих газов от фасовки	Скруберные воды в производство $CaCl_2$,	$CaCl_2$ Отходящие газы в атмосферу		Скруббер
Получение кальция хлористого гранулированного					
Раствор $CaCl_2$, 32%	Абсорбция газов от стадии грануляции и сушки	Раствор $CaCl_2$ 45%	—	Реактор	
Раствор $CaCl_2$, 45%	Грануляция	Паро-газовая смесь $CaCl_2$ кальцинированный гранулированный	$CaCl_2$ Промывные воды с узла грануляции	Гранулятор кипящего слоя, Теплогенератор газовый,	
$CaCl_2$ гранулированный	Фасовка	$CaCl_2$ кальцинированный гранулированный	$CaCl_2$ Промывные воды с узла фасовки	Фасовочная машина	

Таблица 11.2 — Основное технологическое оборудование производства кальция хлористого

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Растворитель	Растворение известнякового камня	Объем 27,8 $м^3$
Фильтр КМП	Фильтрация реакционной массы	Площадь фильтрации 25 $м^2$

Окончание таблицы 11.2

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Башня сушильная	Сушка хлористого кальция	Производительность 1,1 т/ч D=5500 мм H=10480 мм V=180 м^3 Вертикальный цилиндрический аппарат с тангенциальным вводом сушильного агента. Конус сушильной башни оборудован эл. вибраторами и ручными толкателями. Сталь углеродистая, теплоизолирован
Скруббер насадочный	Предназначен для очистки абгазов с узла растворения известняка	Сталь углеродистая гуммированная, футерованная графитовой плиткой, Н — 9660 мм. Высота рабочего слоя из колец Рашига 4 м
Гранулятор с секциями КС и газоочистки	Гранулирование хлористого кальция	Производительность 4,4 т/ч D=3000–4000 мм; H=26 000 мм
Циклон	Улавливание пыли кальция хлористого из отработанных газов	D=2200 мм, H=4600 мм Сталь углеродистая
Скруббер-каплеотбойник	Улавливание капельной влаги из отработанного сушильного реагента	Имеет два ряда титановых кассет с фторопластовой стружкой. Снабжен распылительными форсуноками. Материал — титан ВТ-1-0

Таблица 11.3 —Природоохранное оборудование производства кальция хлористого

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Скруббер пенный	Мокрая очистка отходящих топочных газов	Оборудован двумя рабочими решетками и каплеотбойным слоем колец Рашига. Имеет форсунки для промывки отбойного слоя колец орошающей жидкостью Материал — титан ВТ-1-0

11.1.2 Получение кальция хлористого растворением пыли известково-известняковой

Способ получения кальция хлористого технического жидкого основан на взаимодействии соляной кислоты (побочном продукте синтеза хладонов и мономера-4) с пылью известково-известняковой в стехиометрическом соотношении.

Реакция синтеза протекает с большим выделением тепла и пенообразованием вследствие выделения углекислого газа. Полученный раствор кальция хлористого, содержащий механические примеси, из реактора синтеза перекачивается через гидроциклон в отстойники. Сгущенная часть раствора из гидроциклона подвергается отстаиванию и механической очистке в песколоувителе. Отходы после пескоуловителя передаются на размещение.

В процессе отстаивания раствора с массовой долей основного вещества не менее 32,5% происходит осаждение нерастворимых примесей в виде сгущенного осадка и осветление верхних слоев раствора. Скорость процесса отстаивания контролируется по изменению уровня осветленной части раствора в отстойнике. Осветленная

часть раствора самотеком сливается в сборник готового продукта, шламовая часть разбавляется водой. Полученный после дополнительного отстаивания слабый раствор кальция хлористого с массовой долей менее 32% возвращается в производство. Сгущенный осадок после каждой операции отстаивания размывается водой и направляется в шламонакопитель.

Образующиеся кислые технологические газы из реактора синтеза протягиваются через стальную абсорбционную колонну, орошаемую речной водой. Колонна - вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого на решетках уложены кольца Ра-шига. Отработанная вода из куба колонны по трубопроводу самотеком сливается в емкость и далее передаётся на станцию нейтрализации кислых стоков.

Раствор кальция хлористого из сборников готового продукта отгружается потребителю в ЖДЦ, контейнерах-цистернах, передвижных емкостях.

Технологический процесс производства кальция хлористого технического жидкого состоит из следующих стадий:

– прием и хранение сырья;

– синтез кальция хлористого;

– перекачка раствора в отстойники;

– отстаивание и слив товарного продукта;

– розлив готового продукта.

Технологическая схема производства кальция жидкого приведена на рисунке 11.4.

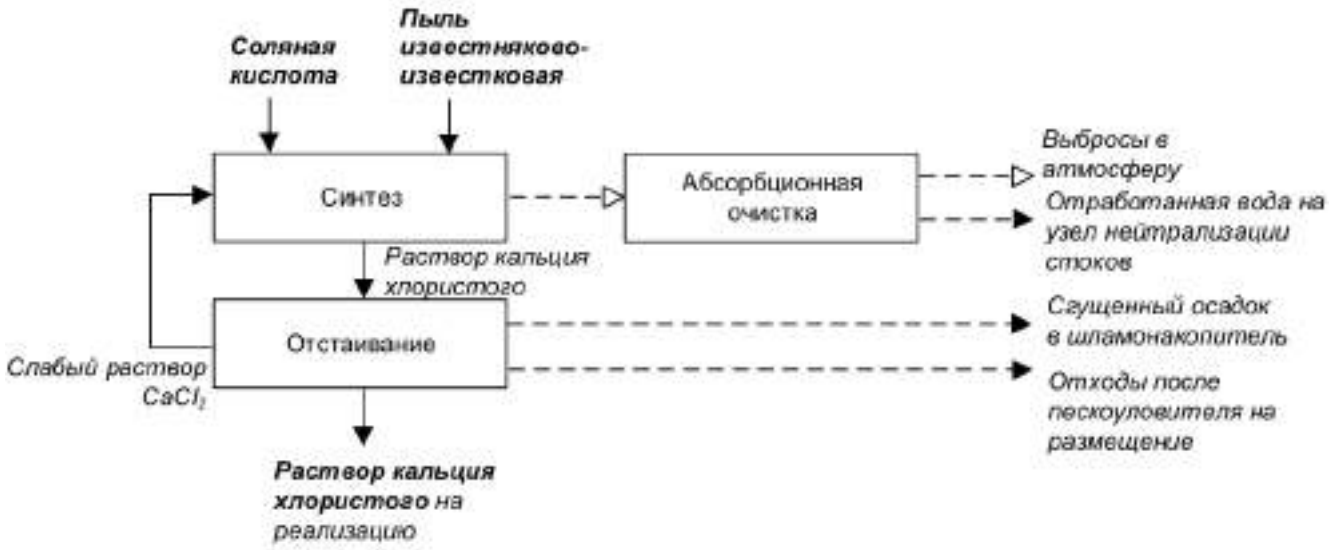

Рисунок 11.4 — Принципиальная схема производства жидкого кальция хлористого технического

Производство кальция хлористого жидкого путем ратсворения пыли известково-известняковой соляной кислотой состоит из четырех основных стадий:

На стадии приема и хранения сырья

Соляная кислота (побочный продукт синтеза хладонов и мономера-4) по кислотопроводу поступает в емкости для хранения, из которых передается в производство. Пыль известняково-известковая поступает в ЖД, автотранспорте, передается на

хранение в силосы, транспортируется в производство в контейнерах. Запыленный воздух проходит очистку в циклоне, рукавном фильтре.

На стадии синтеза

Синтез кальция хлористого осуществляют в реакторах периодического действия, для чего в реактор подают соляную кислоту и при непрерывном перемешивании порциями загружают пыль известково-известняковую.

Процесс получения кальция хлористого протекает по реакции:

$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Q$

с большим выделением тепла и пенообразованием вследствие выделения углекислого газа. Температура в реакторе синтеза поддерживается не более 60 °С, отвод тепла осуществляется циркуляцией реакционной массы через теплообменник, охлаждаемый водой. После загрузки расчетного количества известесодержащего сырья процесс продолжается при постоянном перемешивании до полной нейтрализации соляной кислоты, одновременно подачей сухого известесодержащего сырья доводят значение pH среды в реакторе не менее 7.

На стадии отстаивания

Раствор кальция хлористого, содержащий механические примеси, из реактора синтеза перекачивается через гидроциклон в отстойники. Сгущенная часть раствора из гидроциклона подвергается отстаиванию и механической очистке в песколоувителе. Отходы после пескоуловителя передаются на размещение. В процессе отстаивания раствора с массовой долей основного вещества не менее 32,5% происходит осаждение нерастворимых примесей в виде сгущенного осадка и осветление верхних слоев раствора. Скорость процесса отстаивания контролируется по изменению уровня осветленной части раствора в отстойнике. Осветленная часть раствора самотеком сливается в сборник готового продукта, шламовая часть разбавляется водой. Полученный после дополнительного отстаивания слабый раствор кальция хлористого с массовой долей менее 32% возвращается в производство. Сгущенный осадок после каждой операции отстаивания размывается водой и перекачивается в шламонакопитель.

На стадии хранения готового продукта, передачи потребителю

Раствор кальция хлористого из сборников готового продукта отгружается потребителю в ЖДЦ, контейнерах-цистернах, передвижных емкостях.

Основное технологическое оборудование производства жидкого кальция хлористого путем растворения соляной кислотой пыли известково-известняковой представлено в таблице 11.4, природоохранное оборудование производства кальция хлористого путем растворения соляной кислотой пыли известково-известняковой — в таблице 11.5.

Таблица 11.4 — Основное технологическое оборудование производства кальция хлористого путем растворения соляной кислотой пыли известково-известняковой

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Основные характеристики технологического оборудования
Реактор синтеза	Растворение пыли известняково-известковой	Вертикальный, цилиндрический с коническим днищем и плоской крышкой, имеет лопастную мешалку V = 40 м^3.

Окончание таблицы 11.4

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Основные характеристики технологического оборудования
Отстойник	Предназначен для осаждения нерастворимых примесей из раствора-сырца	Горизонтальный цилиндрический аппарат со сливными патрубками, расположенными по высоте аппарата. V=63 м^3.

Таблица 11.5 — Природоохранное оборудование производства кальция хлористого путем растворения соляной кислотой пыли известково-известняковой

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Основные характеристики природоохранного оборудования
Колонна абсорбционная	Предназначена для очистки технологических сдувок с узла синтеза	Стальной вертикальный цилиндрический аппарат с кубом в нижней части. Насадка — кольца Рашига (из керамики). D=800 мм, H=6965 мм
Фильтр рукавный	Предназначен для очистки запыленного воздуха на узле приема и хранения сырья	Тип ВК-90. F фильтр.= 90 м^2. Количество рукавов 30 шт. D рукава — 150 мм
Циклон	Предназначен для очистки запыленного воздуха на узле приема и хранения сырья	Тип НЦ-15. D=600 мм
Фильтр рукавный	Предназначен для очистки запыленного воздуха на узле приема и хранения сырья	Тип ФК-90, F фильтра=30 м^2, количество рукавов = 30 шт., D рукава — 150 мм

11.1.3 Получение кальция хлористого жидкого хлорированием известкового молока

Способ получения кальция хлористого жидкого основан на взаимодействии хлора с гидроксидом кальция, содержащимся в известковом молоке. С целью обезвреживания гипохлорита кальция и растворенного хлора, содержащихся в прохлорированном щелоке, последний нагревают и продувают воздухом в присутствии восстановителя (мелассы, лигносульфаната). Обезвреженные щелока подвергают фильтрации и выпариванию.

Сырьем для производства известкового молока служит камень известняковый. Камень известняковый подвергается обжигу в шахтной печи за счет тепла, выделяющегося при горении природного газа. Получаемая в процессе обжига известь негашеная комовая подвергается гашению водой в аппаратах гашения. Образующееся известковое молоко подвергается очитке от нерастворимых примесей в последовательно установленных классификаторе и гидроциклоне. Известковое молоко после очистки направляется на хлорирование и другим потребителям.

Принципиальная схема производства представлена на рисунке 11.5.

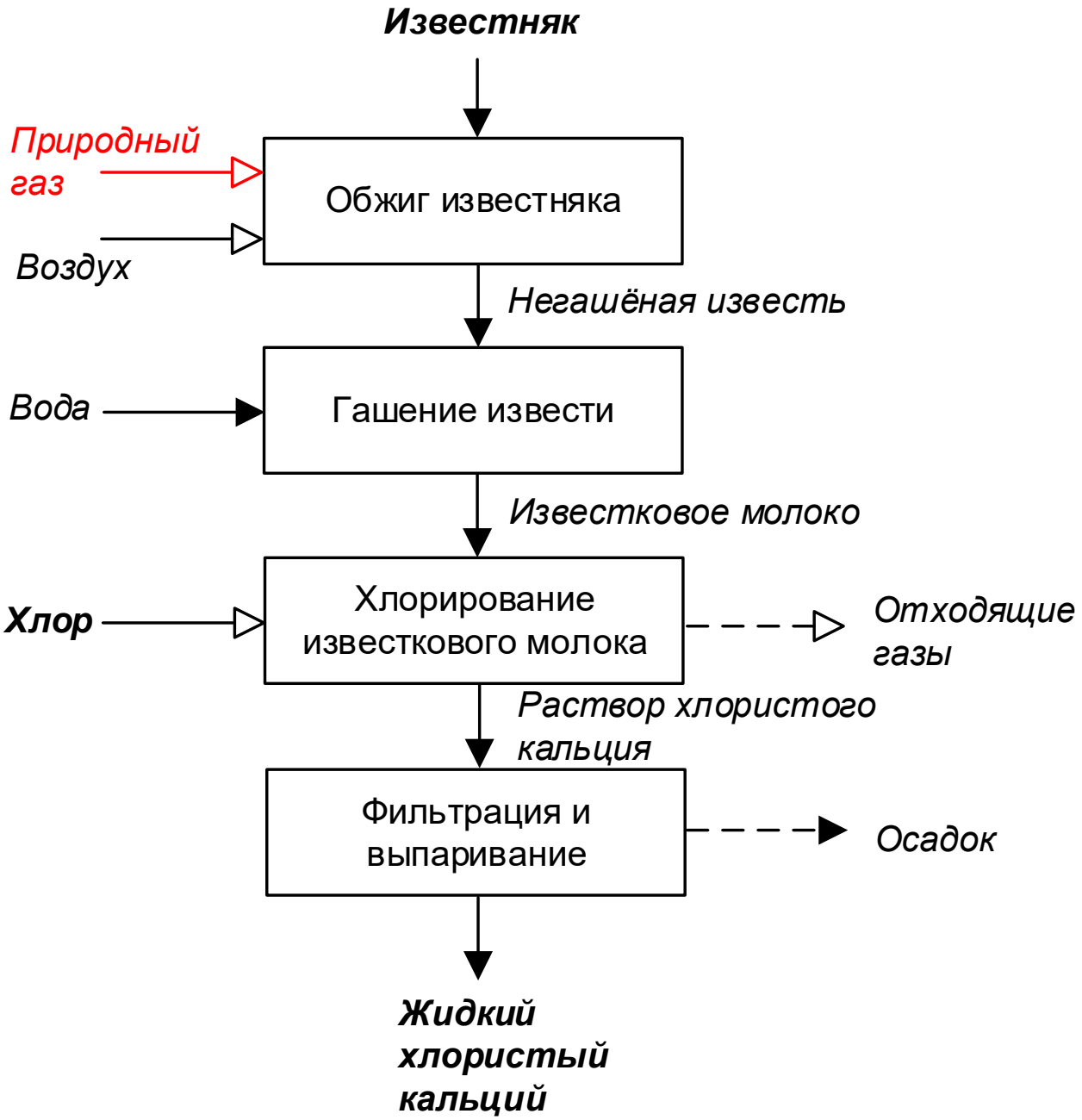

Рисунок 11.5 — Принципиальная схема производства жидкого кальция хлористого технического

Описание технологического процесса производства хлористого кальция приведено в таблице 11.6, перечень основного оборудования производства хлористого кальция — в таблице 11.7.

Таблица 11.6 — Описание технологического процесса производства хлористого кальция

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Известняк, вода	Приготовление известкового молока	Известковое молоко	Оксид кальция	Печь обжига, емкостное оборудование	
Известковое молоко, хлор	Хлорирование известкового молока	Реакционная масса: раствор хлористого кальция	Хлорид кальция	Колонна хлорирования	
Раствор хлористого кальция	Фильтрация и выпаривание	Раствор хлористого кальция в емкость Шлам на размещение	—	Рамный фильтр-пресс, испаритель	

Таблица 11.7 — Основное технологическое оборудование производства кальция хлористого

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Печь обжига шахтная	Обжиг известкового камня	Производительность – 200 т/сутки Объем шахты – 365 м^3
Колонна хлорирования	Хлорирование известкового молока	D=1000 мм; L=12200 мм
Испаритель	Выпаривание раствора хлористого кальция	D=1600 мм; H=4000 мм
Фильтр-пресс рамный	Фильтрация раствора хлористого кальция	Площадь фильтрации – 63 м^2
Классификатор спиральный	Классификация сыпучего материала	L=6730 мм B=1290 мм H=1585 мм

11.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве хлористого кальция

Нормы расходов сырья, материальных и энергетических ресурсов при производстве кальция хлористого приведены в таблицах 11.8–11.10.

Таблица 11.8 — Нормы расходов сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве кальция хлористого из известкового камня

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Камень известняковый	т/т	0,28	0,311
Соляная кислота, 100%	т/т	0,233	0,8
Едкий натр	т/т	0,0003	0,0004
Фторгипс	т/т	0,03	0,03
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого жидкого			
Электроэнергия	кВт·ч/т	4,7	13,6
Пар	Гкал/т	0,02	0,104

Окончание таблицы 11.8

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,02
Вода производственная	м³/т	0,01	0,04
Воздух сжатый	м³/т	10	64
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого (порошок)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	74	75
Пар	Гкал/т	-	-
Вода горячая	Гкал/т	-	-
Вода производственная	м³/т	0,1	0,5
Воздух сжатый	м³/т	2000	2500
Природный газ	м³/т	200	240
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого гранулированного			
Электроэнергия	кВт·ч/т	100	113,2
Пар	Гкал/т	0,06	0,07
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,01
Вода производственная	м³/т	0,08	0,3
Воздух сжатый	м³/т	529	740
Природный газ	м³/т	200	272

Таблица 11.9 — Нормы расходов сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве жидкого кальция хлористого из пыли известково-известняковой

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Кислота соляная (HCl 22 %)	т/т	1,29	1,564
Пыль известняково-известковая	т/т	0,34	0,414
Электроэнергия	кВт·ч/т	21,1	27,1
Вода производственная	м³/т	7,1	14
Воздух сжатый	нм³/т	103,3	115

Таблица 11.10 — Нормы расходов сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве жидкого кальция хлористого хлорированием известкового молока

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 т кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Камень известняковый	т/т	0,54	0,54
Хлор	т/т	0,26	0,26
Вода речная	м³/т	8,78	8,78
Природный газ	т.у.т./т	0,04	0,04
Электроэнергия	кВт·ч/т	98,2	98,2
Пар	Гкал/т	0,43	0,43

Выбросы в атмосферу при производстве кальция хлористого приведены в таблицах 11.11 – 11.13.

Таблица 11.11 — Выбросы в атмосферу при производстве кальция хлористого

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			Диапазон		Среднее значение
			минимальное значение	максимальное значение	
Производство кальция хлористого жидкого	Взвешенные вещества	Пылеулавливание	—	—	0,049
	Водород хлористый	Абсорбция	0,057	0,166	0,12
Производство кальция хлористого твердого (порошкового, гранулированного)	Кальций карбонат	Абсорбция	0,057	0,066	0,062
	Кальций хлорид	Абсорбция	—	—	23,87

Таблица 11.12 — Выбросы в атмосферу при производстве кальция хлористого хлорированием известкового молока (подготовка сырья – обжиг известнякового камня, гашение)

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 т известкового молока, кг/т		
			Диапазон		Среднее значение
			минимальное значение	максимальное значение	
Производство кальция хлористого жидкого	Азота диоксид	—	0,026	0,028	0,027
	Азота оксид	—	0,005	0,007	0,006
	Сера диоксид	—	0,005	0,007	0,006
	Углерод оксид	—	0,140	0,160	0,150
	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	—	0,013	0,015	0,014

Таблица 11.13 — Выбросы в атмосферу при производстве кальция хлористого хлорированием известкового молока

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 т продукции, кг/т		
			Диапазон		среднее значение
			минимальное значение	максимальное значение	
Производство кальция хлористого жидкого	Хлор	—	0,040	0,070	0,055
	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	—	0,0006	0,0010	0,0008

Сбросы при производстве кальция хлористого солянокислотным растворением известнякового камня отсутствуют.

Образующиеся абсорбционные (скрубберные) жидкости и промывные воды в методе получения кальция хлористого растворением соляной кислотой камня известнякового возвращаются в производственный цикл.

Сгущенный осадок после отстаивания кальция хлористого технического жидкого, полученного растворением пыли известняково-известковой соляной кислотой, направляется на шламонакопитель.

Образующаяся в результате мокрой очистки технологических сдувок с узла синтеза кальция хлористого на основе пыли известково-известняковой отработанная вода из абсорбционной колонны передается на узел нейтрализации кислых стоков.

В процессе производства кальция хлористого из известкового камня образуется шлам-отход известь некондиционная в количестве 6360,8 тонн в год. Отход направляется на размещение.

При механической очистке раствора-сырца кальция хлористого, полученного на основе пыли известняково-известковой, образуется отход от пескоуловителя (с содержанием SiO_2 70 %) в количестве 2 тонн в год. Отход направляется на размещение.

В процессе производства кальция хлористого хлорированием известкового молока образуется осадок при утилизации хлора и хлорсодержащих газов в количестве 5,9-7,1 кг/т продукта. Отход направляется на размещение. Также в производстве образуются отходы различных видов загрязненных фильтровальных тканей.

Раздел 12. Производство сульфата кальция

По происхождению получаемый сульфат кальция можно разделить на две большие группы:

1) гипс и ангидрит природного происхождения;

2) химически осажденные гипс, полугидрат сульфата кальция и ангидрит.

Получение продуктов первой группы относится к горнодобывающей промышленности (производство нерудных строительных материалов) и в настоящем справочнике НДТ не рассматривается.

Ко второй группе относится сульфат кальция, который образуется в различных производствах в качестве побочного продукта:

– реагипс (сернистый гипс, сульфогипс) образуется при мокрых способах улавливания SO_2 (десульфуризация, сероочистка) из отходящих газов процессов сжигания топлива в различных технологических агрегатах ТЭС, металлургии, химической промышленности и других производств;

– фосфогипс, фосфополугидрат — побочные продукты производства экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным способом;

– борогипс — побочный продукт сернокислотного разложения борсодержащих минералов при получении борной кислоты;

– цитрогипс — образуется при получении лимонной кислоты биохимическом способом;

– фторангидрит (фторогипс) — побочный продукт сернокислотного производства плавиковой кислоты из полевого шпата;

– хлорогипс (рапный гипс) — получается при кальциевой очистке рассолов от сульфатов;— образуется при осаждении из растворов (например, сточных вод) сульфатов железа известковым молоком;

– титаногипс — побочный продукт сернокислотной переработки титанового сырья;

– гидролизный гипс — побочный продукт технологической обработки целлюлозы;

– тартратогипс — побочный продукт производства винной кислоты.

В связи с крупнотоннажностью производства в России фосфорсодержащих минеральных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) особое место в производственных мощностях сульфата кальция занимают производители фосфогипса и фосфополугидрата. При рассмотрении вопросов транспортирования, хранения и использования оба продукта часто именуют просто фосфогипсом.

При получении 1 т P_2O_5 в ЭФК на отечественных предприятиях образуется 4,20-6,5 т фосфогипса (в пересчете на сухой дигидрат сульфата кальция). Откуда следует, что при полной загрузке российских мощностей по производству ЭФК может образовываться 13,5 млн т фосфогипса в год (в пересчете на сухой дигидрат сульфата кальция).

12.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве фосфогипса

В справочнике НДТ ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот» приведена подробная информация по производству ЭФК с попутным получением фосфогипса. Там же приведены основные направления использования фосфогипса.

Процесс производства ЭФК и фосфогипса состоит из следующих основных стадий:

1) приема и хранения фосфатного сырья и серной кислоты;

2) экстракции — разложения фосфатного сырья с кристаллизацией сульфата кальция в форме дигидрата или полугидрата;

3) фильтрации — разделения реакционной пульпы на вакуум-фильтрах с многократной противоточной промывкой осадка;

4) концентрирования ЭФК;

5) хранения ЭФК (кремнефтористоводородной кислоты);

6) хранения фосфогипса;

7) абсорбционной очистки образующихся в процессе производства фторсодержащих газов перед выбросом в атмосферу (с получением кремнефтористоводородной кислоты)

Принципиальная схема производства ЭФК и фосфогипса с указанием стадий технологического процесса представлена на рисунке 12.1.

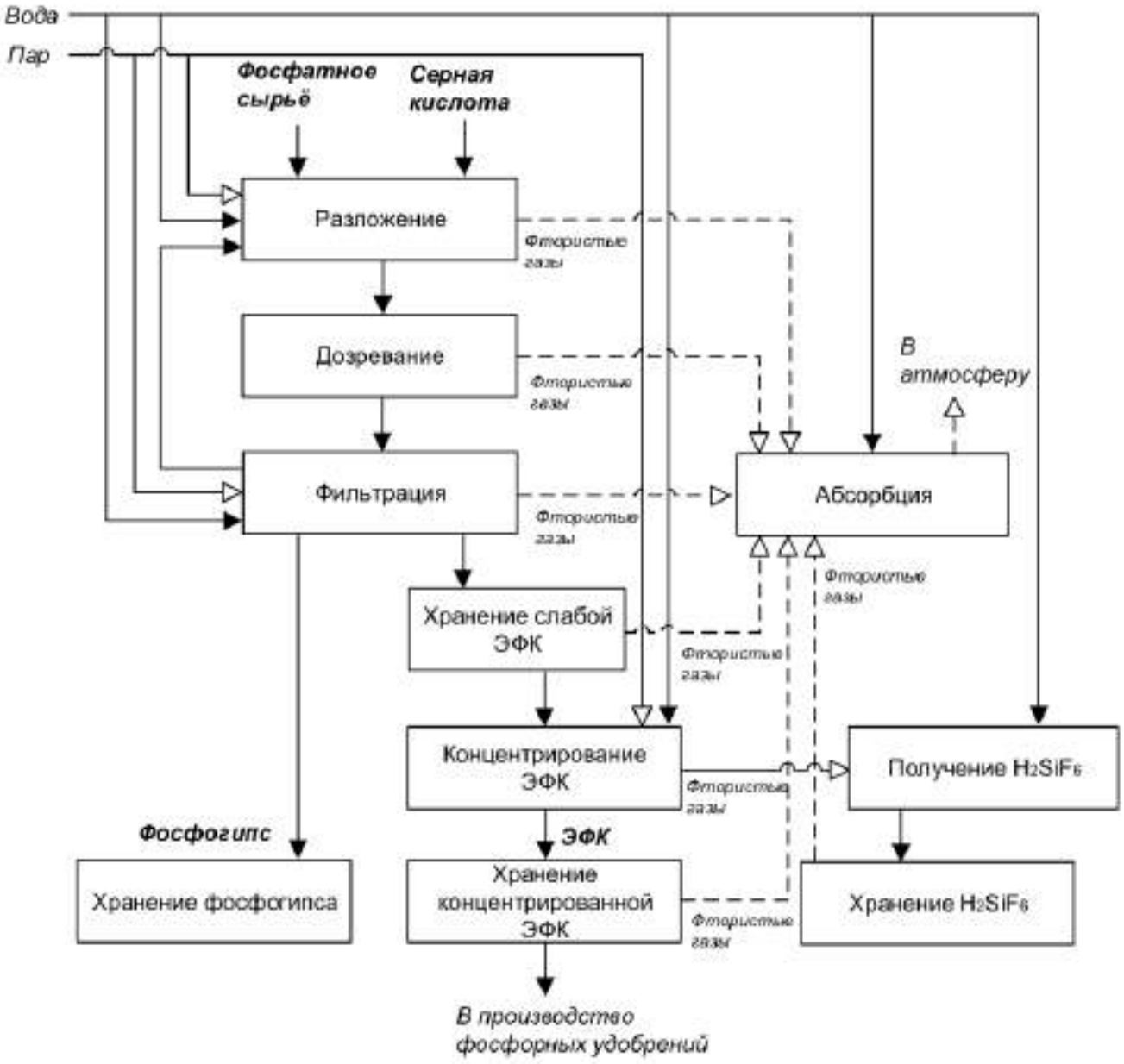

Рисунок 12.1 — Принципиальная схема производства ЭФК и фосфогипса

Хранение фосфогипса происходит на специально организованных объектах складирования. Со стадии хранения фосфогипс может быть использован в народном хозяйстве как непосредственно, так и после дополнительной обработки для изменения его качественных характеристик.

В настоящее время на предприятиях дополнительная обработка фосфогипса проводится в целях уменьшения содержания в нем свободной влаги и/или увеличения его плотности за счет уплотнения.

12.1.1 Непосредственное использование фосфогипса

Фосфогипс в народном хозяйстве России используется в качестве следующих продуктов:

– кальцийсеросодержащего удобрения;

– мелиоранта;

– добавки при производстве комплексных NPS/NPKS/PKS серосодержащих удобрений;

– строительного материала, используемого при сооружении автомобильных дорог;

– строительного материала для сооружения дамб;

– сырья для производства термосульфата кальция.

12.1.2 Дополнительная обработка фосфогипса

После дополнительной обработки фосфогипс используется в качестве:

– кальцийсеросодержащего удобрения;

– мелиоранта;

– добавки к цементному клинкеру перед его помолом в качестве регулятора сроков схватывания цемента;

– добавки при производстве комплексных NPS/NPKS/PKS серосодержащих удобрений;

– наполнителя в лакокрасочной промышленности;

– строительного материала для сооружения дамб.

Дополнительная обработка при производстве названных продуктов подразумевает следующие стадии:

1) вылеживание фосфогипса на объекте складирования;

2) взрыхление материала с возможной транспортировкой на специальный участок;

3) фасовку и отгрузку потребителю.

12.2 Текущие уровни эмиссий в окружающую среду

В процессе производства ЭФК и фосфогипса в газовую фазу выделяются соединения фтора. Отходы производства отсутствуют.

Основными вредными компонентами выбросов в атмосферу являются фторсодержащие газы. Данные по выбросам представлены в таблицах 12.1 и 12.2.

Для очистки отходящих газов от фтора перед выбросом в атмосферу используются абсорбционные системы. Метод определения содержания фтора в отходящих газах — потенциометрический.

Таблица 12.1 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фосфогипса полугидратным методом

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	Абсорбция	0,006	0,019	0,013

Таблица 12.2 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фосфогипса дигидратным методом

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	Абсорбция	0,005	0,028	0,015

В производстве ЭФК и фосфогипса сточные воды, непосредственно сбрасываемые во внешние водоемы, не образуются. Технологические растворы, содержащие фтор, P_2O_5 и другие компоненты, перерабатываются в цикле производства ЭФК и фосфогипса. Очищенные воды после нейтрализации повторно используются в водооборотных циклах цехов ЭФК и предприятий.

Раздел 13. Производство сульфата алюминия

Сульфат алюминия является наиболее распространенным коагулянтом, применяемым в водоочистке для обработки питьевых и промышленных вод. Коагулирующие свойства обусловлены образованием коллоидной гидроокиси алюминия и основных сульфатов в результате гидролиза. В процессе коагуляции $Al(OH)_3$ коллоидные частицы примесей, находящиеся в воде, захватываются и выделяются вместе с гидроксидом алюминия в виде студенистых хлопьев. После химической обработки воду фильтруют.

Жидкий сульфат алюминия (коагулянт) заливают в цистерны, стальные контейнеры и бочки согласно нормативным документам, утвержденным в установленном порядке.

Основные физико-химические свойства алюминия сульфата технического жидкого (коагулянта):

– химическая формула основного вещества — $Al_2(SO_4)_3$;

– удельный вес — 1,26÷1,28 г/см^3.

Область применения алюминия сульфата технического жидкого (коагулянта) — очистка воды от примесей.

Сырьем для получения алюминия сульфата технического жидкого являются гидроксид алюминия и серная кислота.

Производство осуществляется методом разложения гидроксида алюминия серной кислотой с получением раствора сульфата алюминия. Актуальные обобщенные данные об объемах выпуска данного продукта отсутствуют.

13.1 Производство алюминия сульфата технического жидкого

13.1.1 Описание технологических процессов, применяемых при производстве алюминия сульфата технического жидкого

Процесс производства алюминия сульфата технического жидкого состоит из следующих основных стадий:

– приема исходного сырья — серной кислоты, хозяйственно-питьевой воды и гидроксида алюминия;

– приготовления пульпы гидроксида алюминия;

– нейтрализации пульпы гидроксида алюминия серной кислотой с получением плава сульфата аммония;

– разбавления плава водой с получением раствора сульфата алюминия;

– очистки раствора сульфата алюминия от нерастворимого остатка путем фильтрования.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 13.1.

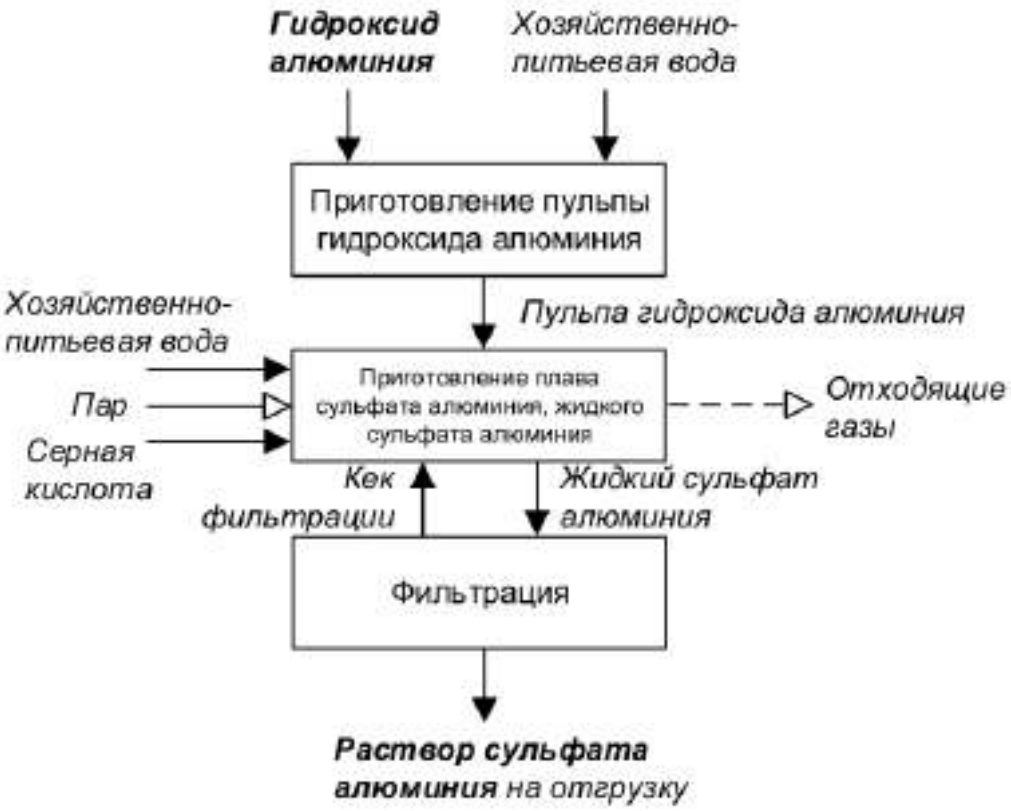

Рисунок 13.1 — Производство алюминия сульфата технического жидкого

Прием исходного сырья

Серная кислота, содержащая от 92,5% до 94% H_2SO_4, поступает по трубопроводу в приемные баки. Гидроксид алюминия поступает в мягких контейнерах типа «биг-бег» и через приемный бункер загружается в бак приготовления пульпы, заполненный хозяйственно-питьевой водой.

Приготовление пульпы гидроксида алюминия

Приготовление пульпы гидроксида алюминия осуществляется в периодическом режиме. Из приемного бункера в бак, заполненный хозяйственно-питьевой водой, подается гидроксид алюминия. Пульпа гидроксида алюминия готовится с плотностью от 1370 до 1400 кг/м^3.

Нейтрализация пульпы гидроксида алюминия серной кислотой с получением плава сульфата алюминия

Процесс получения плава сульфата алюминия осуществляется в периодическом режиме. В приготовленную суспензию гидроксида алюминия осуществляют равномерную дозировку серной кислоты.

Взаимодействие гидроксида алюминия с серной кислотой описывается следующим уравнением реакции:

$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.

Процесс сопровождается экзотермическим эффектом (558,7 кДж/кг плава сульфата алюминия с концентрацией 16,2% в пересчете на Al_2O_3).

Тепло, выделяющееся в ходе реакции, разогревает реакционную смесь до температуры кипения плава от 110 до 120 °С. Для увеличения полноты прохождения реакции взаимодействия гидроксида алюминия с серной кислотой в реактор после окончания кипения плава подается пар. Время варки составляет от 30 до 40 мин.

В процессе реакции и при нагреве реакционной массы паром выделяется небольшое количество водяных паров, которые несут с собой брызги плава и аэрозоль серной кислоты. Удаление паровой смеси в атмосферу производится за счет естественной конвекции через вентиляционную трубу.

Разбавление плава водой с получением раствора сульфата алюминия

Для приготовления жидкого коагулянта используют плав с концентрацией от 14 до 16% в пересчете на Al_2O_3. В реактор с приготовленным плавом при постоянном перемешивании подается хозяйственно-питьевая вода для разбавления до получения раствора сульфата алюминия требуемой концентрации (от 6,7 до 7,7% в пересчете на Al_2O_3).

Очистка раствора сульфата алюминия от нерастворимого остатка путем фильтрования

Для снижения содержания в растворе сульфата алюминия малорастворимых примесей ниже 0,05% и получения осветленного раствора производится фильтрация неосветленного раствора на рамном пресс-фильтре. Кек после фильтрации представляет собой неразложившийся гидроксид алюминия, возвращается в производство. Готовый продукт направляется в емкости хранения.

Описание технологического приведено в таблице 13.1.

Таблица 13.1 — Описание технологического процесса производства алюминия сульфата технического жидкого

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Серная кислота, гидроксид алюминия, хозяйственно-питьевая вода	Прием исходного сырья	Сырье		Емкостное оборудование, бункер, ц/б насосы	
Гидроксид алюминия, хозяйственно-питьевая вода	Приготовление пульпы гидроксида алюминия	Пульпа гидроксида алюминия		Емкостное оборудование	
Пульпа гидроксида алюминия, серная кислота, пар	Получение плава сульфата алюминия	Плав сульфата алюминия	Пыль, аэрозоль серной кислоты	Емкостное оборудование, ц/б насосы	
Плав сульфата алюминия, хозяйственно-питьевая вода	Получение раствора сульфата алюминия	Раствор сульфата алюминия		Емкостное оборудование	
Раствор сульфата алюминия	Очистка раствора сульфата алюминия фильтрованием	Алюминия сульфат технический жидкий		Рамный пресс-фильтр	

Основное технологическое оборудование производства алюминия сульфата технического жидкого представлено в таблице 13.2.

Таблица 13.2 — Основное технологическое оборудование производства производства алюминия сульфата технического жидкого

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Фильтр-пресс	Фильтрация жидкого сульфата алюминия	Площадь фильтрации 71,9 м^2

13.1.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве сульфата алюминия

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве алюминия сульфата технического жидкого приведены в таблице 13.3.

Таблица 13.3 — Нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве алюминия сульфата технического жидкого

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну	
		минимальный	максимальный
Гидроксид алюминия в пересчете на 100% Al_2O_3	т/т	0,073	0,087
Серная кислота	т/т	–	0,21
Хозяйственно-питьевая вода	тыс. м^3/т	0,646	0,68
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	–	0,03
Тепловая энергия (пар 6 ата)	Гкал/т	–	0,05

Характеристика выбросов загрязняющих веществ, образующихся при производстве алюминия сульфата технического жидкого, приведена в таблице 13.4.

Таблица 13.4 — Выбросы в атмосферу производства алюминия сульфата технического жидкого

Источник выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Вентиляционная труба	Серная кислота	–	–	0,005	–
Вентиляционная труба	Диалюминий триоксид (в пересчете на алюминий)	–	–	0,00001	–

В производстве алюминия сульфата технического жидкого сточные воды и отходы не образуются.

13.2 Производство сернокислого алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Сернокислотный алюминий (Сульфат алюминия, химическая формула Al_2SO_4), выпускается в составе производства диоксида титана в виде гранул или водного раствора. Сернокислый алюминий применяют в качестве коагулянта, а также в текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности. Сырьем производства сернокислого алюминия служит гидроксид алюминия.

13.2.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве сернокислого алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Производство сульфата алюминия состоит из следующих стадий:

– приготовления суспензии;

– синтеза сульфата алюминия.

В зависимости от формы выпускаемого продукта технологический процесс может также включать следующие стадии:

1) при получении раствора сульфата алюминия:

– растворение;

– отстаивание;

– хранение и передачу потребителю;

2) при получении гранулированного сульфата алюминия:

– грануляцию;

– упаковку.

Поточная схема производства сульфата алюминия приведена на рисунке 13.2.

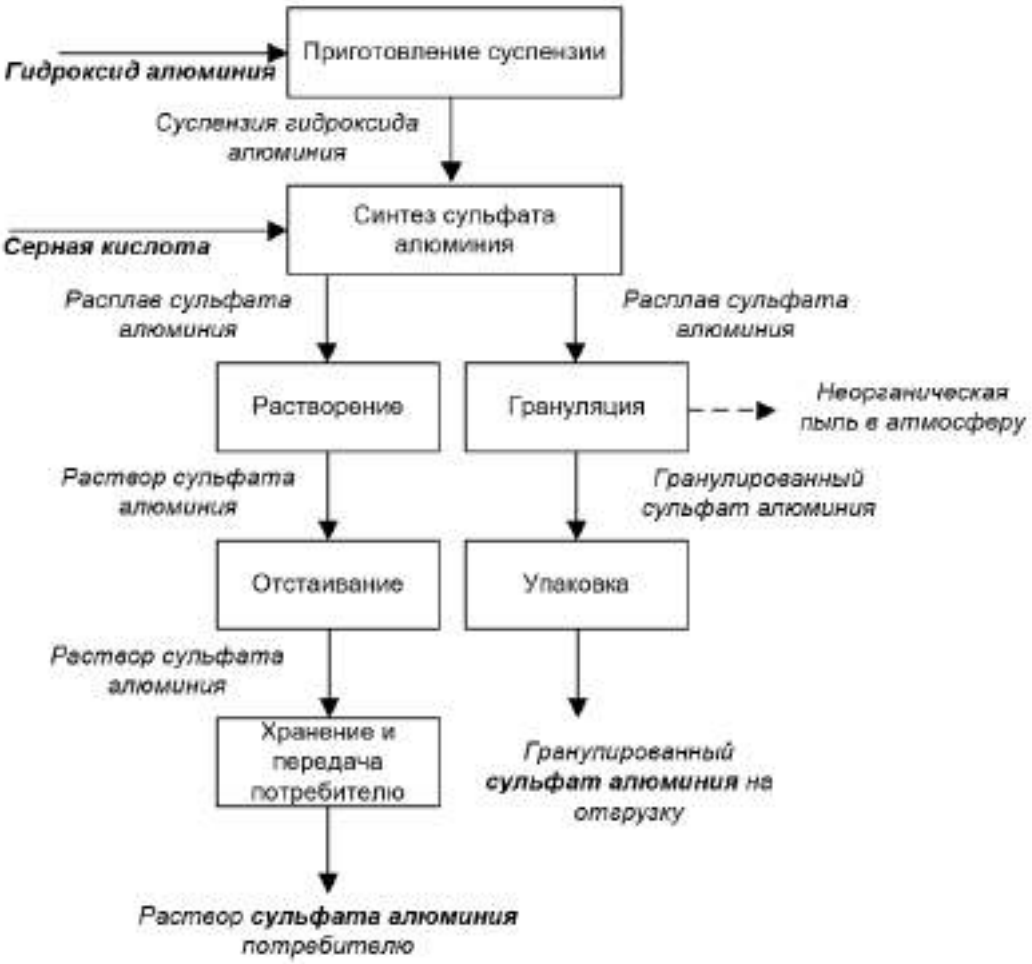

Рисунок 13.2 — Производство сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Суспензию гидроксида алюминия готовят в химочищенной воде в аппарате с мешалкой. Синтез сульфата алюминия проводят в реакторе, подавая в него суспензию гидроксида алюминия и серную кислоту при температуре 100–120 °С. Полученный расплав сульфата алюминия подают на стадию растворения для приготовления раствора сульфата алюминия или в барабан-гранулятор для приготовления гранулированного сульфата алюминия. Очистку выбросов в атмосферу на стадии грануляции от неорганической пыли осуществляют с применением циклонов.

Описание технологического процесса приведено в таблице 13.5, перечень основного технологического и природоохранного оборудования — в таблицах 13.6–13.7 соответственно.

Таблица 13.5 — Описание технологического процесса производства сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Гидроксид алюминия	Приготовление суспензии	Суспензия гидроксида алюминия		Аппарат с мешалкой	
Суспензия гидроксида алюминия Серная кислота	Синтез сульфата алюминия	Расплав сульфата алюминия на стадию растворения и на стадию грануляции		Реактор	
Расплав сульфата алюминия со стадии синтеза	Растворение	Раствор сульфата алюминия		Аппарат с мешалкой	
Раствор сульфата алюминия	Отстаивание	Раствор сульфата алюминия			
Раствор сульфата алюминия	Хранение и передача потребителю	Раствор сульфата алюминия			
Расплав сульфата алюминия со стадии синтеза	Грануляция	Гранулированный сульфат алюминия	Неорганическая пыль в атмосферу	Барабан-гранулятор Барабанное сито	Циклон
Гранулированный сульфат алюминия	Упаковка	Гранулированный сульфат алюминия		Бункер	

Таблица 13.6 — Перечень основного оборудования производства сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Аппарат — вертикальный, цилиндрический с плоским отбортованным днищем и съемной крышкой	Для приготовления суспензии гидроксида алюминия Al(OH)3 или песка тригидрата оксида алюминия (влажный) химочищенной водой	Оборудован мешалкой
Реактор синтеза — вертикальный, цилиндрический с плоским днищем.	Предназначен для синтеза сернокислого алюминия	
Гранулятор — горизонтальный вращающийся барабан		
Сито барабанное — вращающийся сетчатый барабан		
Дробилка — молотковая		Крупность загружаемого материала до 100 мм

Таблица 13.7 — Перечень природоохранного оборудования производства сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Аспирационная установка	Очистка запыленного воздуха	Циклонная система

13.2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 13.8.

Таблица 13.8 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве сульфата алюминия жидкого как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на 100% Al_2O_3)

Наименование	Единицы измерения	Расход кг на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Гидроксид алюминия или песок тригидрата оксида алюминия (влажный)	100% Al_2O_3,	1037,0	1037,0
Серная кислота	мнг	3037,0	3037,0
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,062	0,062
Тепловая энергия (пар 6 ата)	Гкал/т	0,281	0,636
Вода техническая	$м^3$/т	1,5	1,5

Характеристика выбросов, образующихся при производстве сульфата алюминия, приведена в таблице 13.9, сточных вод — в таблице 13.10.

Таблица 13.9 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на тонну натуры жидкого сернокислого алюминия)

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
		Диапазон		среднее значение
		минимальное значение	максимальное значение	
Серная кислота	–	0,001	0,001	0,001
Хлористый водород		0,016	0,018	0,017
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20%		7,10	8,10	7,60

Характеристика отходов, образующихся при производстве сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана, приведена в таблице 13.10.

Таблица 13.10 — Отходы, образующиеся при производстве сульфата алюминия как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на тонну натуры жидкого сернокислого алюминия)

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				Диапазон		среднее значение
				минимальное значение	максимальное значение	
Стоки производств диоксида титана и железооксидных пигментов	4	Производство диоксида титана и железооксидных пигментов в смеси	Размещение в кислотонакопителе	20931,6	23191,8	22061,7

Раздел 14. Производство фтористых соединений

Фтор довольно широко распространен в природе. По содержанию в литосфере он занимает 13-е место среди прочих элементов. Фтор весьма рассеян в природе; присутствуя почти во всех осадочных и магматических породах, он крайне редко образует значительные скопления. Лишь около 10 минералов можно назвать фторсодержащими. Наибольшее количество фтора находится в слюдах, важнейшим минералом также является апатит. В настоящее время промышленное значение имеют два минерала — флюорит (плавиковый шпат) и апатит.

Фтористые соединения используются для производства алюминия, в технологии редких металлов, в холодильной технике. Широкое развитие получила промышленность органических фторпроизводных, которая занимает ведущее место по потреблению фтора. Фторсодержащие полимеры обладают ценнейшим антикоррозионными и теплофизическими свойствами, что делает их незаменимыми материалами в химической промышленности и машиностроении. Значительное количество фтористых соединений используется в черной металлургии, в промышленности строительных материалов, в производстве керамических изделий.

14.1 Область применения

14.1.1 Область применения синтетического фторида кальция (CaF_2)

Синтетический фторид кальция может служить эффективным заменителем флюоритового концентрата в производстве фтористого водорода или плавиковой кислоты сернокислотным разложением и методом высокотемпературного гидролиза. Синтетический фторид кальция по своим свойствам иногда превосходит флюорит. Он легче разлагается серной кислотой по сравнению с природным флюоритовым концентратом, что снижает расход серной кислоты на получение HF.

Искусственный фторид кальция может быть получен с меньшим содержанием вредных примесей, чем плавиковый шпат. Важное место может занять искусственный

CaF_2 в металлургической промышленности в виде окатышей или брикетов, потребность в котором может составить сотни тысяч тонн. Исследования показали возможность получения на основе синтетического фтористого кальция окатышей и брикетов, которые пригодны для выплавки стали. Мелкодисперсный фтористый кальций может использоваться в производстве специальных марок термостойких резин.

Синтетический фторид кальция более низкого качества (с высоким содержанием SiO_2, $CaCO_3$, Fe_2O_3 и других примесей) пригоден для получения вяжущих материалов и в качестве наполнителя при производстве пластмасс. Потребности цементной промышленности в этом продукте будут в основном определяться масштабами его производства на заводах фосфорных удобрений и поэтому до известной степени неограниченны.

14.1.2 Область применения гексафторида серы

Гексафторид серы (SF_6, элегаз) — негорючий газ без цвета и запаха. Среди свойств, которые представляют интерес для промышленности, следует отметить следующие:

– в 5 раз тяжелее атмосферного воздуха;

– инертен в пределах температур до 500 °С — 700 °С;

– до 300 °С не реагирует ни с одним из материалов, применяемых в высоковольтной электротехнике;

– не вступает в реакцию с кислотами и щелочами, водородом и кислородом;

– малорастворим в воде, диэтиловом эфире и этиловом спирте;

– хорошо растворяется в нитрометане;

– отличается низкой теплопроводностью и высокой теплоемкостью;

– обладает высокими пробивным напряжением и электрической прочностью.

Но такими свойствами обладает чистый газ. При нарушении технологии производства в элегазе могут содержаться примеси, по своим отравляющим свойствам превосходящие фосген, например, S_2F_{10}. Примеси кислорода и паров воды приводят к ускоренному образованию продуктов разложения, вредных для человека и окружающей среды и негативно влияющих на оборудование. Продукты разложения реагируют с металлами с образованием их фторидов, образуют твердые примеси, которые откладываются на поверхностях аппаратуры. Электрический разряд приводит к разложению элегаза, что обусловливает высокие требования к обработке рабочих поверхностей электротехнической аппаратуры.

Требования к чистоте различны для разных областей применения:

1) гексафторид серы для электротехнической отрасли и электроники: в качестве изолятора и хладагента в высоковольтной технике, рабочего тела в дугогасящих устройствах; широко применяется в электронике, например, при производстве конденсаторов, подложек и т. п.;

2) элегаз в металлургии: применяют в качестве защитной среды при выплавке некоторых металлов, например, сплавов магния, а также для очистки расплавов алюминия;

3) элегаз в медицинской технике: применяют для изготовления лазерного и импульсного оборудования, а также гигиенических средств на основе кальция фторида;

4) элегаз в оборудовании для пожаротушения: одобрен в качестве агента в газовом пожаротушении ВНИИПО МВД России электротехнических и электронных приборов;

5) гексафторид серы для строительной и других отраслей: в качестве заполнителя внутренней полости стеклопакетов; возможность определять галогениды при малой их концентрации определяет использование гексафторида серы как газа-тестера для обнаружения течей в ответственном оборудовании: трубопроводах, котлах отопления и т. п.

14.1.3 Область применения безводного фтористого водорода

Безводный фтористый водород (БФВ) — бесцветный токсичный газ (при стандартных условиях) с резким запахом, при комнатной температуре существует преимущественно в виде димера H_2F_2, ниже 19,54 °С — бесцветная подвижная летучая жидкость. Смешивается с водой в любом отношении с образованием фтороводородной (плавиковой) кислоты. Образует с водой азеотропную смесь с концентрацией 35,4% HF.

Безводный фтористый водород является базовым сырьем для производства всех соединений фтора, использующихся в промышленности, — хладонов, фторполимеров, огнегасящих компонентов, элементов для изотопного обогащения, газовых и жидких диэлектриков, антифрикционных и биологически активных компонентов, газотранспортных сред и т. д.

Сырьем для получения БФВ являются неорганические фториды.

14.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время в рассматриваемой отрасли промышленности

14.2.1 Производство фтора

Процесс получения фтора технического состоит из следующих основных стадий:

– приема и испарения фтороводорода;
– приготовления электролита;
– насыщения электролизеров;
– получения фтора технического путем электролиза;
– транспортировки фтора потребителям.

Технологическая схема производства фтора состоит из следующих стадий: подготовки фтористого водорода и электролита; электролиза; очистки газов, полученных при электролизе; компримирования; хранения и транспортировки фтора.

Прием и испарение фтористого водорода

Безводный фтористый водород в жидкой фазе центробежным насосом перекачивают по межцеховому трубопроводу в расходные емкости. Температуру в расходных емкостях при приеме и хранении фтористого водорода поддерживают не выше 15 °С, а при испарении — 25–35 °С. Для испарения фтористого водорода в змеевик, установленный в расходной емкости, подают пар давлением 7 кгс/см^2 и разогревают

жидкий фтористый водород в расходной емкости до температуры 25–35 °С. Фтористый водород в виде паров из расходной емкости поступает на подпитку электролизеров и приготовление электролита.

Приготовление электролита

Необходимый для пуска электролизера электролит готовят смешением фтористого водорода и чистого бифторида калия в обогреваемых баках. При приготовлении электролита газообразный фтористый водород из испарителей поступает в бак через специальный барботер, чем одновременно достигается и хорошее перемешивание.

Необходимый для производства фтора бифторид калия готовят смешением рассчитанных количеств плавиковой кислоты и поташа или едкого кали либо применяют готовый калий фтористый кислый поступающий на производство в барабанах.

Получение фтора технического

Для придания безводной HF электропроводности в электролит добавляют фторид калия. Получение фтора технического, таким образом, осуществляют электролизом раствора трифторида калия в электролизерах специальной конструкции. Электролизер представляет собой ванну прямоугольной формы с плоскопараллельными электродами. Корпус электролизера изготовлен из стали. По центру в верхней части корпуса ванны горизонтально приварена стальная плита со штуцерами, которая разделяет электролизер на две одинаковые секции. Каждая секция электролизера комплектуется катодным и анодным блоками, змеевиковым теплообменником и крышкой. Катодный блок секции состоит из 6 стальных катодных пластин, которые для улучшения циркуляции электролита выполнены с перфорацией. Катодные пластины приварены к стенке корпуса электролизера со стороны катодной шины. Для исключения температурных перекосов катодные пластины (с другой стороны электролизера) установлены в направляющие, выполненные из уголков. Теплообменник каждой секции состоит из трех змеевиков, изготовленных из стальных труб, которые проложены внутри корпуса ванны вдоль катодов в несколько рядов. Крышка секции электролизера стальная, плакированная никелем. К крышке приварены по 4 прямоугольных колокола из никеля, которые объединяются в верхней части под крышкой. На крышке размещены штуцеры: для отвода фтора из анодного пространства, для продувки анодного и катодного пространств, для установки над катодным пространством предохранительных мембран, для вывода и крепления токоподводящих стержней анодов. Анодный блок секции электролизера состоит из 12 угольных анодов, которые подвешиваются на крышке электролизера внутри колоколов на медных токоподводящих стержнях. Угольные аноды располагают внутри корпуса электролизера параллельно катодным пластинам. Вывод токоподводящих стержней осуществляется через отверстия в крышке, на которой токоподводящие стержни крепятся и одновременно электроизолируются от нее с помощью сальниковых устройств. Для сальниковой набивки используют фторопласт-4. Крышки секций с укрепленными на них блоками устанавливают на корпус электролизера через электроизолирующую прокладку.

На центральной плите электролизера размещены штуцеры:

– для подачи фтористого водорода через барботер в электролит;

– для отвода водорода из катодного пространства;

– для установки КИПиА.

Перед включением в работу электролизер заполняют электролитом. Для разделения катодного и анодного пространств электролит в электролизер заливают до

такого уровня, чтобы нижний край анодных колоколов погрузился в электролит на глубину 80–120 мм. Глубина погружения колокола в электролит определяет давление газа в анодном пространстве, которое должно быть не более 120 мм вод. ст.

Электролизеры монтируют на изоляторах в отдельных изолированных кабинах. На всех трубопроводах электролизера устанавливают разъединители из токонепроводящего материала.

В кабинах, где установлены электролизеры, поддерживают разрежение от постоянно действующей вытяжной системы. При падении разрежения вытяжной вентиляции до 30 мм вод. ст. автоматически размыкаются вводные контакторы полупроводниковых выпрямительных агрегатов (ВАК), при этом прекращается питание электролизеров электрическим током. Группы электролизеров объединяют в серии и каждую серию включают в электрическую цепь постоянного тока последовательно. Питание электролизеров постоянным током осуществляют от полупроводникового выпрямительного агрегата с водяным охлаждением. При исчезновении протока воды на охлаждение полупроводниковых выпрямительных агрегатов и регуляторов напряжения (РНТО) автоматически размыкаются вводные контакторы, при этом отключается питание электроэнергией ВАКов и РНТО, которые установлены на подстанции. Подвод тока к угольным анодам — внутренний, через медные токоподводящие стержни. Подвод тока к катодам — внешний, через приваренную к корпусу электролизера катодную шину. Нагрузка по току на серию электролизеров составляет не более 10 кА.

При ведении процесса электролиза на электродах протекают следующие реакции:

– на угольном аноде:

$$2F^- — 2e \rightarrow F_2;$$

– на стальном катоде:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2.$$

Транспортировка фтора технического потребителю

Фтор технический из электролизеров по общему коллектору поступает в газгольдер колокольного типа. В качестве затворной жидкости используют расплав трифторида калия с содержанием в нем 37–40% (вес.) фтористого водорода. Чтобы трифторид калия находился в расплавленном состоянии, в газгольдере поддерживают температуру 80–110 °С. Из газгольдера фтор технический центробежной газодувкой подают с давлением не более 200 мм вод. ст. в распределительный коллектор. Из распределительного коллектора фтор технический транспортируется на потребление в производстве фторуглеродных смазок, а также в отделение компримирования для последующего использования в производстве фторуглерода, фторуглеродных жидкостей и элегаза. Для исключения утечки фтора из газодувки в сальниковое уплотнение непрерывно подают азот в количестве 500–800 л/ч. В производстве фторуглерода, фторуглеродных жидкостей и элегаза применяют фтор технический давлением не более 0,6 кгс/см^2. Для сжатия газа используют агрегат компрессорный мембранного типа 1,6МК, который состоит из мембранного компрессора, электродвигателя и коммуникаций для подсоединения к внешним сетям. Агрегат снабжен системой автоматики. Агрегат компрессорный мембранный по принципу действия и устройству относится к ма-

шинам объемного типа. Сжатие газа в компрессоре происходит в результате уменьшения камеры сжатия вследствие поступательного движения поршня, где в качестве поршня используется круглая гибкая мембрана. Для заполнения мембранных блоков компрессора используется смазка УПИ (перфторированное масло). Фтор технический из распределительного коллектора через зернистый фильтр, где отфильтровывается от твердых частиц электролита и других абразивов, поступает в компрессор и сжимается до давления не более 0,6 кгс/см^2. Сжатый газ через маслоотделитель нагнетается в буферную емкость и передается потребителю.

Очистка полученных при электролизе газов

Газы, выходящие из электролизера, особенно фтор, захватывают с собой некоторое количество пылеобразного электролита, который может забивать арматуру и контрольно-измерительные приборы, поэтому проводят очистку фтора пропусканием его через пылеотстойники и фильтры. Газы также уносят с собой HF, кислород, небольшие количества оксида фтора и фторуглеродных соединений. От фтористого водорода газы (водород и фтор) очищают охлаждением их до минус 50 °С; при этом происходит его конденсация. Сконденсированный фтористый водород собирается в емкость, откуда через испарительную систему подается обратно на питание электролизеров.

Очистка водорода от фтористого водорода

Абсорбционный метод очистки

Водород с примесью фтористого водорода из общего коллектора, в который предусмотрен поддув азота расходом не более 4 м^3/ч поступает с давлением 5–40 мм вод. с. в абсорбционную колонну. В абсорбционной колонне непрерывно насосом циркулирует орошающий раствор гидрата окиси калия. Орошающий раствор концентрацией 20–28% (вес.) готовят в растворителе и периодически закачивают насосом в куб абсорбционной колонны.

Фтористый водород, содержащийся в газовой фазе, взаимодействует с гидратом окиси калия с образованием фторида калия и выделением тепла.

Для снятия избыточного тепла орошающий раствор циркулирует через теплообменник, охлаждаемый водой. Температура циркуляционного раствора должна быть не более 60 °С. С целью ускоренного получения бифторида калия для нужд производства, технологическая схема предусматривает подачу по сифону в куб абсорбционной колонны фтористого водорода из расходной емкости.

Водород, очищенный от фтористого водорода, сбрасывают из абсорбционной колонны по газоотводной линии через гидрозатвор и огнепреградитель в атмосферу за пределы цеха. В гидрозатвор через промежуточный бачок непрерывно подают воду с расходом 10–15 л/ч. Слив воды с гидрозатвора в сборник сточных вод производят через переливной бачок. Гидрозавтор предназначен для обеспечения давления 5–40 мм вод. ст. в абсорбционной колонне.

Промывные воды после подготовки абсорбционной колонны к ремонту откачивают в сборник сточных вод.

В процессе очистки водорода орошающий раствор периодически контролируют на содержание в нем фтористого водорода. При содержании в орошающем растворе 7–11% (вес.) фтористого водорода, раствор из куба абсорбционной откачивают насосом через рукавный фильтр в кристаллизатор.

Адсорбционный метод очистки

Катодный газ под давлением поступает в приемную емкость, а из нее в поглотители, где происходит очистка газа перед выбросом его в атмосферу. Для предотвращения конденсации фтористого водорода нижняя часть катодных поглотителей обогревается паровыми регистрами.

Выходящий из поглотителей газ с температурой не менее + 20 °С подается в грязеотстойники, затем разбавляется газообразным азотом и выбрасывается в атмосферу через трубу рассеивания.

Известняк считается отработанным, если массовая концентрация фтора в сдувках после поглотителя превышает установленное значение.

Выделение бифторида калия

В кристаллизаторе орошающий раствор, принятый из куба абсорбционной колонны, охлаждают, при перемешивании, до температуры 5–10 °С. Для охлаждения подают рассол с температурой минус 5 °С.

Охлажденный раствор сливают из кристаллизатора на нутч-фильтр и отфильтровывают кристаллический бифторид калия от маточного раствора с помощью вакуум-насоса.

Маточный раствор собирают в сборнике и насосом откачивают в растворитель для приготовления раствора гидрата окиси калия.

Для исключения попадания маточного раствора в вакуум-насос на линии вакуума установлена ловушка.

Влажную соль бифторида калия из нутч-фильтра загружают на сушку в печь с электрообогревом. Сушку соли проводят при температуре 110–120 °С в течение 6–9 ч. Температура в печи поддерживается автоматически. Пары из печи отсасываются вентилятором и передаются для очистки на скруббер с последующим сбросом в атмосферу за пределы цеха.

Высушенную и охлажденную до температуры 40 °С соль бифторида калия выгружают из печи, затаривают в полиэтиленовые мешки и отправляют на склад.

Утилизация отходов

Перед выводом в ремонт расходных емкостей остатки фтористого водорода из них испаряют и передают по газоотводной линии в абсорбционную колонну для получения плавиковой кислоты.

Имеется возможность передачи остатков фтористого водорода в колонну. Пары фтористого водорода в абсорбционной колонне улавливаются водой, которая непрерывно циркулируется в колонне насосом.

Воздух, очищенный от паров фтористого водорода, поступает на скруббер с последующим сбросом в атмосферу за пределы цеха.

Водный раствор фтористого водорода из куба абсорбционной колонны откачивают насосом в растворитель и насосом передают на нейтрализацию гидратом окиси калия в растворитель.

Нейтрализованный раствор из растворителя используют для орошения в абсорбционных колоннах или передают в кристаллизаторы с целью выделения соли бифторида калия.

Отработанный электролит (трифторид калия) из электролизеров собирают в плавильные ковши и периодически подвергают регенерации с целью выделения соли бифторида калия.

Регенерацию электролита проводят в растворителе, в который предварительно закачивают маточный раствор из аппарата или заливают воду. При включенной мешалке растворителя и непрерывной циркуляции маточного раствора (воды), осуществляемой насосом, в растворитель сливают загрязненный расплавленный электролит из плавильного ковша в количестве 300 кг. При перемешивании отработанный электролит растворяется. Полученный раствор из растворителя перекачивают насосом в аппарат, где нейтрализуют гидратом окиси калия до содержания в растворе 7–11% (вес.) фтористого водорода. Из растворителя полученный раствор откачивают в кристаллизатор с последующей переработкой и выделением соли бифторида калия аналогично переработке орошающего раствора из абсорбционных колонн.

Отработанную насадку зернистых фильтров периодически подвергают регенерации. Для проведения регенерации насадки фильтры отключают от работающей системы, продувают азотом, отсоединяют от коммуникаций и транспортируют вместе с насадкой в специальную кабину.

Насадку в фильтрах промывают водой до нейтральной среды, контроль по универсальной индикаторной бумаге, после чего сушат горячим воздухом с температурой 100–120 °С и расходом не более 100 м^3/ч, регулируемый ограничительной диафрагмой. Воздух для сушки насадки подогревают в подогревателе с электрообогревом. Высушенную насадку выгружают из фильтра и подвергают просеиванию через сетку для разделения по фракциям в целях дальнейшего использования в фильтрах. Гранулы с размерами 3–5 мм — нижний слой, менее 3 мм — верхний слой.

Отработанный известняк через разгрузочный люк поглотителей ссыпается в транспортные средства и вывозится на полигон для размещения.

Коксовые пластины (аноды) нейтрализуются раствором кальцинированной соды, вывозятся на полигон для размещения.

Отработанный электролит, электролитная пыль на узле пропарки и нейтрализации оборудования нейтрализуются раствором кальцинированной соды, образовавшиеся стоки сливаются в канализацию кислых стоков.

Очистка стоков и выбросов

Воздух с примесью фтористого водорода, вытесняемый из расходных емкостей при приеме в них безводного фтористого водорода, по газоотводной линии поступает в абсорбционную колонну для получения плавиковой кислоты или абсорбционную колонну. Пары фтористого водорода в абсорбционной колонне улавливаются водой, которая непрерывно циркулируется в колонне насосом.

Воздух, очищенный от фтористого водорода через скруббер, выбрасывается в атмосферу за пределы цеха.

Воздух из производственных помещений от оборудования, где возможно выделение кислых паров и газов поступает на газоочистные установки. Каждая газоочистная установка оборудована вытяжным вентилятором, скруббером и циркуляционным насосом, подающим в скруббер на орошение 0,6–3,0% раствор соды кальцинированной или раствор едкого натра.

Скруббер 1 обслуживает помещение и кабины зала электролиза. Скруббер 2 обслуживает помещение газгольдеров и отделение получения бифторида калия.

Объем щелочного раствора в скруббере должен быть не более 2500 л.

Температура циркулирующего в скруббере 1 раствора контролируется контуром и должна быть не менее 2 °С.

Расход циркулирующего раствора контролируется контуром и должен быть в пределах 10–40 м^3/ч.

Для постоянного контроля концентрации циркулирующего раствора соды или едкого нарта скрубберы 1 оборудованы pH-метрами, pH циркулирующего раствора 1 должна быть не менее 8 ед.

Очищенный вентиляционный воздух из скрубберов сбрасывается в атмосферу за пределы цеха.

Анодные сдувки поступают в очистные установки для нейтрализации примесей фтора и фтористого водорода перед сбросом в атмосферу.

Для нейтрализации этих примесей применяется дробленый, отсеянный от глиноземов щебень из карбонатных пород (известняк) размером 20÷80 мм.

Анодные сдувки под давлением поступают в приемную емкость, затем направляются в поглотитель, заполненный известняком. Процесс нейтрализации известняком в поглотителе идет с выделением тепла (температура в поглотителе не более 400 °С). Выходящий из поглотителя газ подается в грязеотстойники. Из грязеотстойника газ подается в вентиляционный газоход, где происходит разбавление сдувок выбросами из вытяжной системы производственных помещений корпусов и далее в трубу рассеивания.

Известняк считается отработанным, если массовая концентрация фтора в сдувках после поглотителя превышает установленное значение.

Воды от промывки технологического оборудования при подготовке его к ремонту и смывы с полов собираются в сборник стоков (зумпф), где происходит осаждение механических примесей. Из зумпфа осветленные воды откачивают погружным насосом в канализацию кислых стоков.

Отработанная вода из рубашек теплообменной аппаратуры, компрессора сливается в канализацию условно чистых стоков.

Вода, сливаемая из гидрозатвора абсорбционной колонны, вакуум-насоса, сальников насосов собирается в сборник стоков, откуда сливается или откачивается насосом в канализацию кислых стоков.

Слив плавиковой кислоты из отдельных участков трубопроводов и из аппаратов анодного и катодного отделений (грязеотстойники) производится в канализацию кислых стоков для последующей нейтрализации

Взаимосвязь стадий производства фтора схематично представлена на рисунке 14.1.

Описание технологического процесса и основное оборудование приведено в таблицах 14.1 и 14.2.

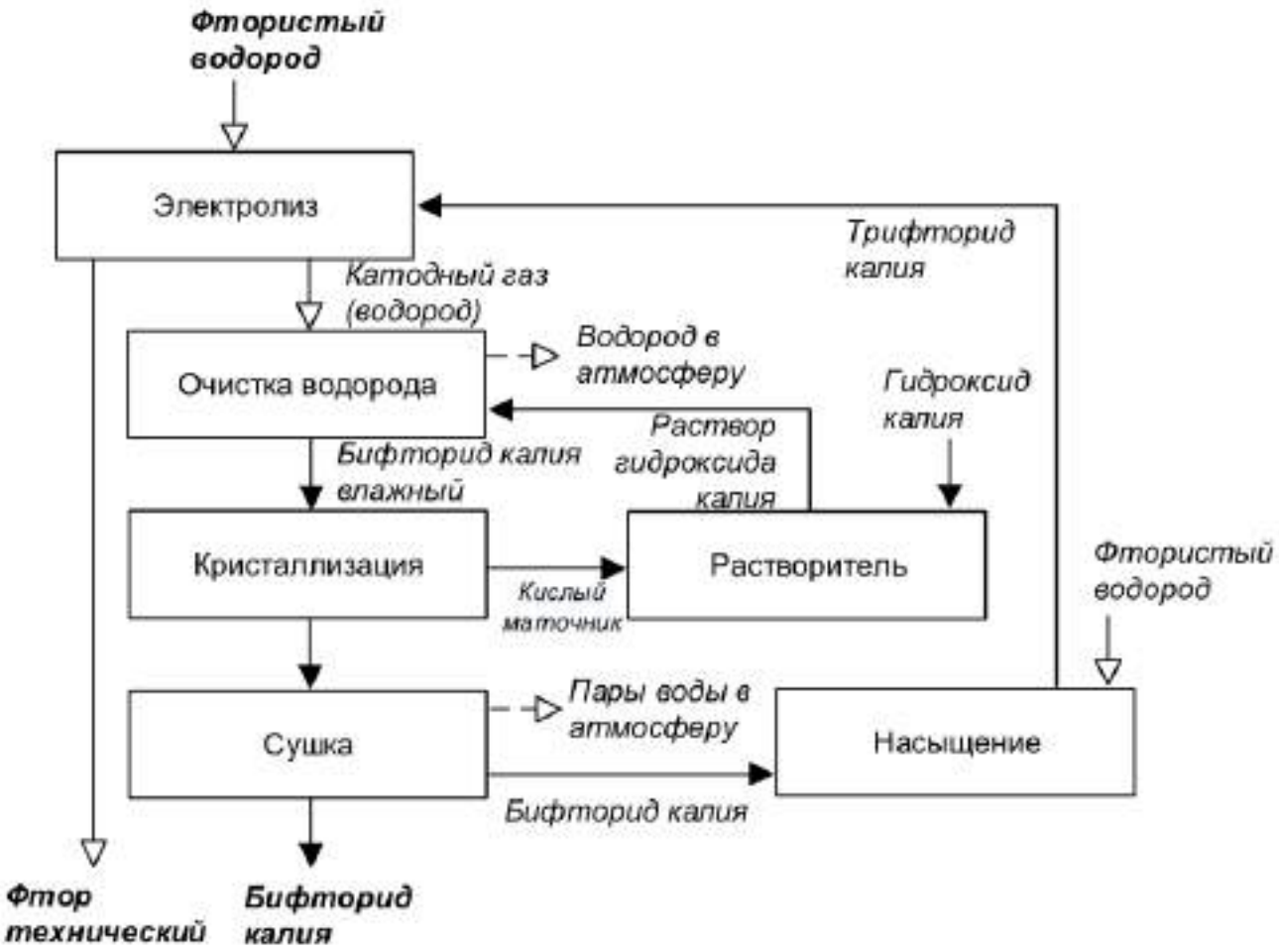

Рисунок 14.1 — Взаимосвязь стадий производства фтора

Таблица 14.1 — Описание технологического процесса производства фтора

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Жидкий фтористый водород	Прием жидкого HF	Жидкий фтористый водород	HF	Расходная емкость фтористого водорода	
Жидкий фтористый водород	Испарение жидкого HF	Газообразный фтористый водород	HF	Испарительная емкость, предназначенная для приема, хранения и испарения фтористого водорода	
Газообразный фтористый водород, трифторидкалия	Электролиз	Фтор газообразный, водород газообразный	HF	Электролизная ванна	

Окончание таблицы 14.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Фтор газообразный	Сжатие фтора технического	Фтор газообразный	HF	Центробежная газодувка, газгольдер	
Фтор газообразный	Транспортировка фтора потребителю	Фтор газообразный	HF	Агрегат компрессорный мембранный	

Таблица 14.2 — Основное технологическое оборудование производства фтора

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Испарительная емкость	Основное технологическое оборудование. Предназначена для приема, хранения и испарения фтористого водорода	V = 5 м^3 Поверхность теплообмена змеевикового обогревателя 0,7 м^2
Электролизная ванна	Основное технологическое оборудование. Получение фтора	Прямоугольный аппарат, разделенный центральной плитой на 2 секции. Комплектуется катодным и анодными блоками, змеевиковым теплообменником и двумя полукрышками. Катодный блок состоит из 12 стальных пластин с перфорацией. Анодный блок состоит из 24 угольных анодов
Компрессор	Основное технологическое оборудование. Подготовка фтора для хранения и транспортировки	Производительность по воздуху — 11 м^3/ч Давление нагнетания допустимое — 0,4–1,25 МПа (не более 12,5 кгс/см^2)

14.2.2 Производство фтористого кальция

Технология производства фтористого кальция состоит из следующих основных стадий:

– приготовления раствора фтористого калия;

– разбавления раствора хлористого кальция;

– получения суспензии синтетического фтористого кальция;

– фильтрации суспензии и промывки осадка фтористого кальция;

– сушки фтористого кальция;

– дробления и просева фтористого кальция.

Принципиальная схема процесса получения фтористого кальция приведена на рисунке 14.2.

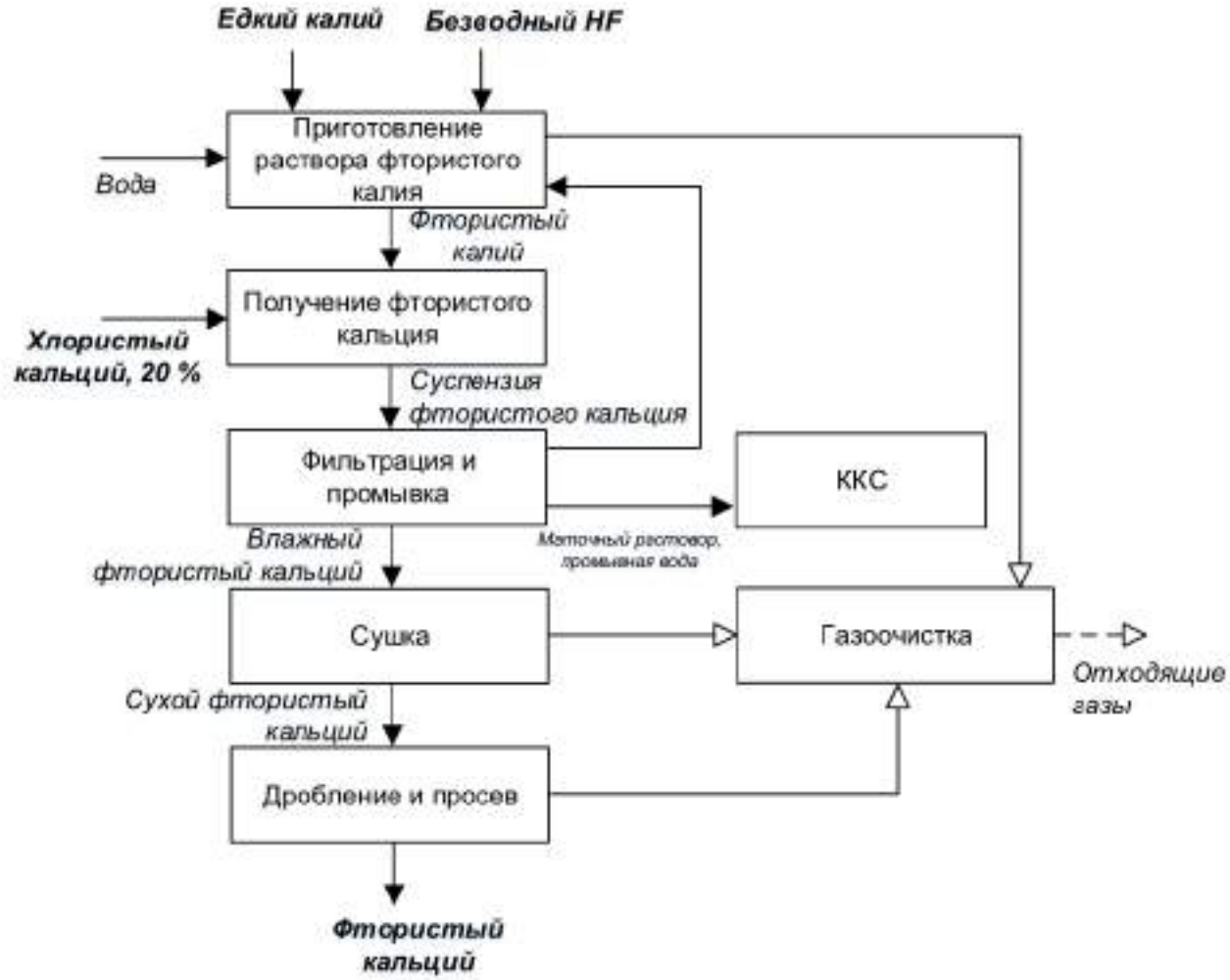

Рисунок 14.2 — Принципиальная схема процесса получения фтористого кальция

Приготовление раствора фтористого калия

Раствор фторида калия получается периодически из безводного фтористого водорода, хозяйственной воды и едкого калия в реакторе.

В реакторе происходит экзотермическая реакция:

$$HF + KOH = KF + H_2O + 73{,}6 \text{ кДж/моль}.$$

Для снятия излишка тепла раствор, содержащийся в реакторе, при помощи насоса циркулирует через теплообменник, охлаждаемый рассолом с температурой минус 15 °С.

Полученный раствор фторида калия с концентрацией 15–25% центробежным насосом перекачивается в емкость, или мерник. Из емкости раствор фторида калия периодически насосом закачивается в мерник. Из мерника раствор фторида калия расходуется для получения синтетического фтористого кальция.

Разбавление раствора хлористого кальция

Раствор хлористого кальция с концентрацией не менее 32% поступает в автоцистерне из цеха, из которой насосом перекачивается в сборник. Из сборника расчетное количество раствора хлористого кальция закачивается в промежуточную емкость,

в эту же емкость подается расчетное количество пожаро-хозяйственной воды из заводского трубопровода, затем производится циркуляция раствора в течение 1,5–2 ч с помощью насоса. Из мерника раствор хлористого кальция расходуется для получения синтетического фтористого кальция.

Получение суспензии синтетического фтористого кальция

Синтетический фтористый кальций получается в реакторе в результате химического взаимодействия хлористого кальция и фторида калия в растворе при температуре 100–110 °С.

$$CaCl_2 + 2KF = CaF_2\downarrow + 2KCl.$$

Расчетное количество раствора хлористого кальция из мерника самотеком сливается в реактор. Раствор хлористого кальция в реакторе нагревается до температуры 100–110 °С при непрерывном перемешивании мешалкой. Образовавшаяся суспензия фтористого кальция дополнительно выдерживается в реакторе при температуре 100–110 °С и непрерывном перемешивании мешалкой в течение 20–30 мин. После выдержки суспензия сливается на нутч-фильтр для фильтрации и промывки.

Фильтрация суспензии и промывка осадка фтористого кальция

Фильтрация суспензии и промывка осадка фтористого кальция производится на нутч-фильтре, на котором вакуум-насосом создается разрежение минус 1–0 кгс/см^2. В качестве фильтрующего материала применяется бельтинг. В качестве промывной жидкости используется подогретая пожаро-хозяйственная вода, которая подается на нутч-фильтр из сборника.

Сушка фтористого кальция

Промытый осадок фтористого кальция из нутч-фильтра выгружается на противни, которые перевозятся специальной тележкой и далее помещаются в печь сушки, обогрев которой производится паром Р = 4 кгс/см^2. Температура в печи поддерживается в пределах 90–140 °С. Процесс сушки длится 36–48 ч.

Дробление и просев фтористого кальция

Высушенный и самоохлажденный до температуры не выше 40 °С фтористый кальций из противней загружается в бункер вальцев для дробления. Раздробленный фтористый кальций поступает в мельницу воздушную, после размола фтористый кальций улавливается в циклоне. Размолотый фтористый кальций из циклона высыпается в бункер сеялки для просеивания, откуда загружается в мешки.

Описание технологического процесса и основное оборудование приведены в таблицах 14.3 и 14.4.

Таблица 14.3 — Описание технологического процесса производства фтористого кальция

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
20% раствор едкого калия; безводный HF	Смешение 20% раствора едкого калия и безводного HF	Раствор фтористого калия	HF	Реактор для получения фтористого калия, теплообменник	
32% раствор хлористого кальция, вода	Смешение раствора: 32 раствора хлористого кальция и воды	Раствор хлористого кальция	—	Емкость промежуточная для раствора хлористого кальция	
20% раствор фтористого калия; 20% раствор хлористого кальция	Реакция 20% раствора фтористого калия и 20% раствора хлористого кальция	Суспензия CaF_2 в растворе хлористого калия	—	Реактор с обогревом и мешалкой	
Суспензия CaF_2 в растворе хлористого калия	Фильтрация суспензии фтористого кальция	Сырой CaF_2, раствор хлористого калия	—	Нутч-фильтр для фильтрации и промывки синтетического фтористого кальция	
Сырой CaF_2	Сушка фтористого кальция	Сухой CaF_2	—	Печь-сушилка	
Сухой CaF_2	Дробление и просев фтористого кальция	Сухой CaF_2, дробленый	—	Вальцовая дробилка	
Сухой CaF_2, дробленый	Рассев	Отсеянный CaF_2	—	Сеялка для просева синтетического фтористого кальция	

Таблица 14.4 — Основное технологическое оборудование производства фтористого кальция

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Реактор	Получение фтористого калия, реакция HF с KOH	Вертикальный цилиндрический аппарат: диаметр — 1200 мм, высота — 1300 мм, объем — 1,5 $м^3$
Емкость	Разбавление раствора хлористого кальция	Горизонтальный цилиндрический аппарат: диаметр — 1300 мм, длина — 2600 мм, объем — 2,5 $м^3$, Р-налив

Окончание таблицы 14.4

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Нутч-фильтр	Фильтрация и промывки синтетического фтористого кальция	Вертикальный цилиндрический аппарат без верхней крышки: высота — 330 мм, Р-вакуум
Печь сушки	Сушка синтетического фтористого кальция	Горизонтальный цилиндрический аппарат с установленным внутри паровым змеевиком и наружной изоляцией и обогревом: диаметр — 1300 мм, Р-атмосферное, длина — 1800 мм
Вальцы для дробления синтетического кальция	Дробление	Вальцы. Эл. двигатель: n — 1500 об./мин., N — 1,7 кВт
Мельница воздушная	Размол синтетического фтористого кальция	Мельница воздушная. Эл. двигатель n — 3000 об./мин, N — 10 кВ
Сеялка	Рассев синтетического фтористого кальция	Сеялка. Эл. двигатель n — 950 об./мин, N — 4,5 кВт

14.2.3 Производство гексафторида серы

Процесс получения гексафторида серы (элегаза) состоит из следующих основных стадий:

– приема и хранения серы;

– синтеза гексафторида серы;

– пиролиза газа синтеза;

– очистки газа пиролиза водно-щелочным методом;

– осушки и компримирования сырца гексафторида серы;

– очистки гексафторида серы методом ректификации;

– розлива гексафторида серы.

Принципиальная схема производства гексафторида серы приведена на рисунке 14.3.

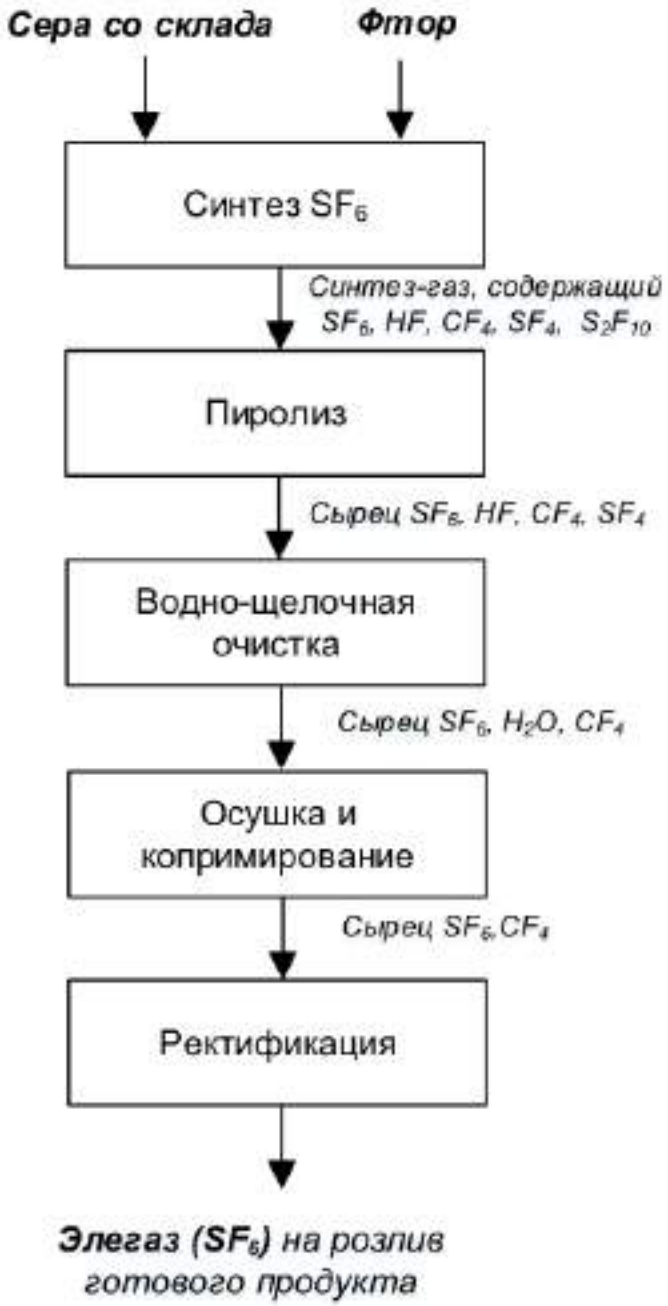

Рисунок 14.3 — Принципиальная схема производства гексафторида серы

Прием и хранение серы

Прием и хранение серы осуществляется следующим образом: разгрузка с автотранспорта на склад хранения серы, доставка со склада хранения серы на пандус элегаза.

Синтез гексафторида серы

Сера загружается в плавитель серы. Плавитель серы оборудован загрузочным люком, рубашкой для обогрева и корзиной с сеткой для улавливания твердых примесей из расплава. Расплавленная сера из плавителя передавливается по серопроводу сжатым азотом давлением не более 0,6 кгс/см^2 в реакторы синтеза гексафторида серы. Серопроводы обогреваются паром Р = 5 кгс/см^2. Реактор синтеза представляет собой пятисекционный горизонтальный аппарат, секции которого с одной стороны со-

единены серным коллектором и четыре секции с другой стороны объединены коллектором ввода фтора. Эти четыре секции заполнены расплавом серы и работают на синтез гексафторида серы, а пятая секция, как контрольный реактор, заполнена застывшим плавом серы, что позволяет связывать избыток фтора, оставшийся в газе синтеза.

Пиролиз газа синтеза

Для очистки от основной токсичной примеси — пентафторида серы — газ синтеза подвергается пиролизу.

Предварительно газ подогревается в нагревателе газа, который состоит из двух секций. Далее газ поступает в реактор пиролиза, где при температуре стенки реактора 475–500 °С происходит разложение пентафторида серы. Очищенный от пятифтористой серы газ из блока пиролиза с температурой 350–450 °С поступает в смеситель. Охлажденный в смесителе до температур 60–120 °С газ направляется на узел очистки газов пиролиза.

Очистка газа пиролиза водно-щелочным методом

Очистка газа от кислых примесей, а также тетрафторида серы и сульфурилфторида производится в трех последовательно установленных насадочных колоннах, орошаемых водой и раствором едкого калия. В первой по ходу газа колонне производится водная отмывка реакционного газа от основной массы кислых примесей. Далее газ проходит последовательно две колонны, орошаемые раствором едкого калия.

Осушка и компримирование сырца гексафторида серы

Влажный очищенный газ, поступающий со стадии очистки, охлаждается в теплообменнике, в межтрубное пространство которого подается рассол с температурой минус 15 °С. Охлажденный газ направляется в колонны, заполненные цеолитом, где происходит его осушка до содержания влаги, соответствующей температуре точки росы не выше минус 40 °С. Далее осушенный газ очищается от пыли цеолита на фильтрах и поступает в ресивер. Осушенный газ из ресивера через фильтр газовый поступает в компрессор, где сжимается до 10–16 кгс/см^2.

Очистка гексафторида серы методом ректификации

Очистка гексафторида серы осуществляется непрерывной ректификацией в двух последовательных ректификационных колоннах. Сырец гексафторида серы из ресивера поступает на дополнительную осушку в осушители и далее в теплообменник, где охлаждается рассолом минус 15 °С до температуры 7–15 °С.

Розлив гексафторида серы

Гексафторид серы содержанием основного вещества не менее 99,9% мас. со стадии ректификации поступает в одну из емкостей готового продукта. Соответствующий требованиям гексафторид серы разливают в баллоны.

Описание технологического процесса и основное оборудование приведены в таблицах 14.5 и 14.6.

Таблица 14.5 — Описание технологического процесса производства гексафторида серы

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
Сера твердая	Прием и хранение серы	Сера жидкая	—	Плавитель серы	
Сера жидкая, фтор	Синтез гексафторида серы	Синтез газ: SF_6, HF, CF_4, SF_4, S_2F_{10}	—	Реактор синтеза	
Синтез газ: SF_6, HF, CF_4, SF_4, S_2F_{10}	Пиролиз газа синтеза	Сырец SF_6, HF, CF_4, SF_4,	SF_6	Реактор пиролиза	
Сырец SF_6, HF, CF_4, SF_4,	Очистка газа синтеза	SF_6, CF_4, H_2O	SF_6	Три последовательно установленные насадочные колонны	
SF_6, CF_4, H_2O	Осушка и компримирование	Сырец SF_6, CF_4	SF_6	Теплообменник, колонны с цеолитом для осушки газа, газовые фильтры, компрессор	
Сырец SF_6, CF_4	Ректификация гексафторида серы	Элегаз SF_6	SF_6	Ректификационная колонна, осушитель, теплообменник	
Элегаз SF_6	Розлив готового продукта	Элегаз SF_6	SF_6	Емкость-хранилище	

Таблица 14.6 — Основное технологическое оборудование производства

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Плавитель серы	Плавление серы	Вертикальный аппарат с рубашкой V = 0,4 м^3
Реактор синтеза	Процесс синтеза гексафторида серы	Сварной аппарат с 5 горизонтальными секциями, верхняя часть которых охлаждается водой, нижняя оборудована рубашкой для обогрева паром V = 0,4 м^3
Блок пиролиза	Разложение пентафторида серы	Тип «труба в трубе» V = 303 л, температура стенки — 500 °С

Окончание таблицы 14.6

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Колонна нейтрализации	Водная отмывка реакционного газа от кислых примесей	Колонна царговая, насадочная. Насадка — кольца Рашига из фторопласта-4 Н — 6970 мм; Д — 250 мм
Колонна осушительная для осушки сырца	Осушка от влаги	Вертикальный цилиндрический аппарат Д — 500, Н — 3000, оборудован объемной корзиной. Насадка — цеолит NaA
Компрессор	Сжатие газа	Мощность — 4 кВт
Колонна ректификации	Конденсация	Колонна царговая насадочная Д — 159 мм; Н — 7300 мм; $P_{раб}$ — 14,5 кгс/см^2
Емкость для хранения товарного гексафторида серы	Сбор и хранение	Вертикальный аппарат с эллиптическим днищем V — 6,3 м^3; $P_{раб}$ — 20 кгс/см^2

14.2.4 Производство безводного фтористого водорода

В настоящее время в Российской Федерации производство безводного фтористого водорода осуществляется по двум способам:

-– пирогидролизом обедненного гексафторида урана (ОГФУ);

– термическим разложением плавикового шпата серной кислотой.

14.2.4.1 Производство водорода фтористого безводного методом пирогидролиза обедненного гексафторида урана

В процессе обогащения урана по изотопу ^{235}U образуются обогащенный урановый продукт, который используется для изготовления топлива для АЭС, и побочный продукт — обедненный гексафторид урана.

ОГФУ относится к ядерным материалам, т. е. материалам, содержащим или способным воспроизвести делящиеся ядерные вещества и подлежащим государственному учету и контролю на федеральном и ведомственном уровнях. ОГФУ отличается от гексафторида природного урана изотопным составом и тем, что содержание изотопа ^{235}U в нем в несколько раз ниже.

ОГФУ — один из наиболее масштабных вторичных источников урана, поскольку является сырьем ядерной чистоты, что делает его привлекательным для производства ядерного топлива, а также вторичным источником фтора для неядерных направлений (металлургия, химическая промышленность).

Несмотря на более чем полувековой опыт безопасного хранения, ОГФУ все же представляет потенциальную химическую опасность. Поэтому для обеспечения химической и промышленной безопасности, а также для снижения токсикологических, химических и экологических рисков при авариях запасы ОГФУ переводят в стабильные

формы, более подходящие для долгосрочного хранения. Предпочтительной формой такого хранения является инертная, химически стойкая, нелетучая и нерастворимая оксидная форма — закись-окись урана U_3O_8 (обедненная закись-окись урана) в виде прессованного порошка, который может храниться в контейнерах упрощенной конструкции из нелегированной стали в течение длительного времени.

Схема процесса переработки ОГФУ приведена на рисунке 14.4. В основе реконверсии ОГФУ лежит технология пирогидролиза парами воды. Процесс осуществляется в две стадии. Вначале ОГФУ переводят в оксофторид (UO_2F_2). Затем UO_2F_2 при повышенной температуре (около 500 °С) переходит в U_3O_8.

$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$$

$$6UO_2F_2 + 6H_2O \rightarrow 2U_3O_8 + 12HF + O_2.$$

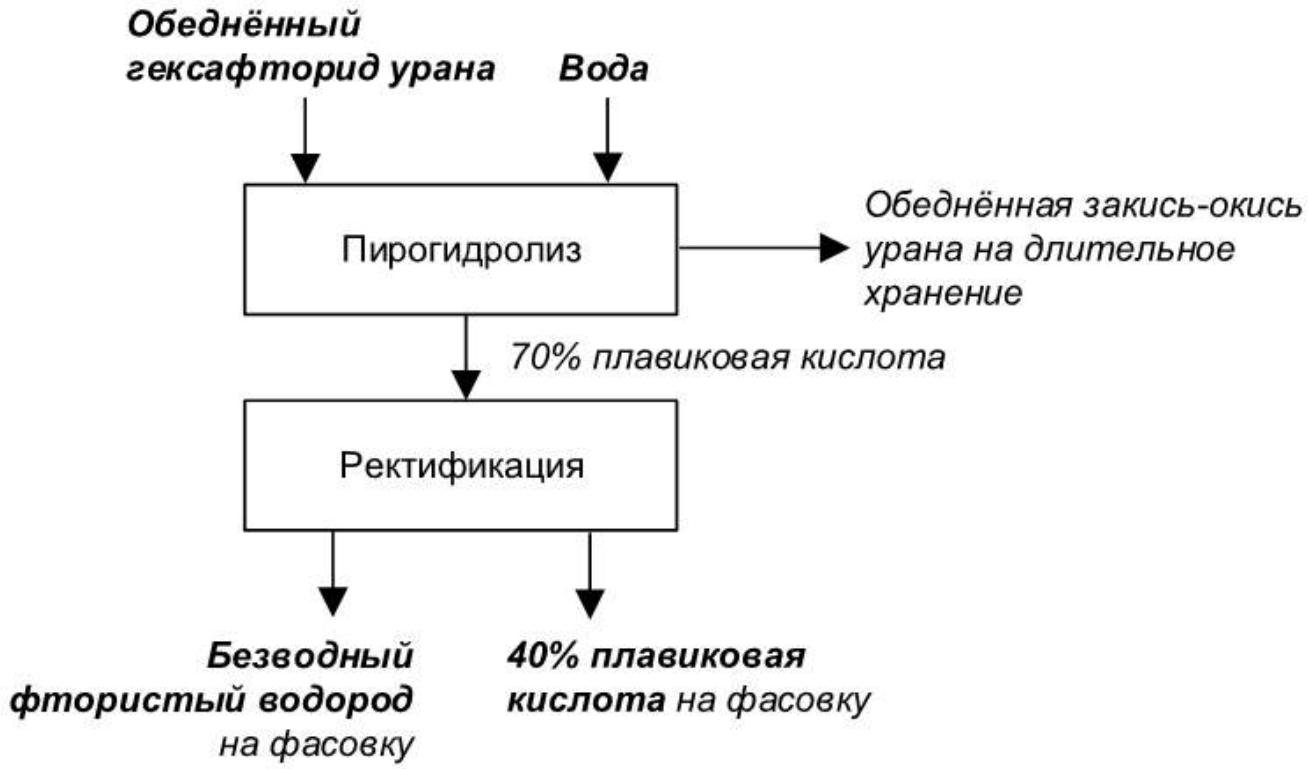

Рисунок 14.4 — Схема получения БФВ из ОГФУ

В результате пирогидролиза фтор переводится в 70% плавиковую кислоту, которая направляется на реализацию, а также на установку ректификации с получением безводного фтористого водорода и 40% плавиковой кислоты. Закись-окись урана уплотняется и упаковывается в контейнеры.

14.2.4.2 Производство водорода фтористого безводного методом термического разложения плавикового шпата серной кислотой

Процесс производства безводного фтористого водорода состоит из следующих основных стадий:

– приема, хранения, транспортировки и подготовки сырья;

– разложения плавикового шпата серной кислотой;

– предварительной очистки и охлаждения реакционного газа;

– конденсации реакционного газа;

– ректификации;

– абсорбции и десорбции.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 14.5.

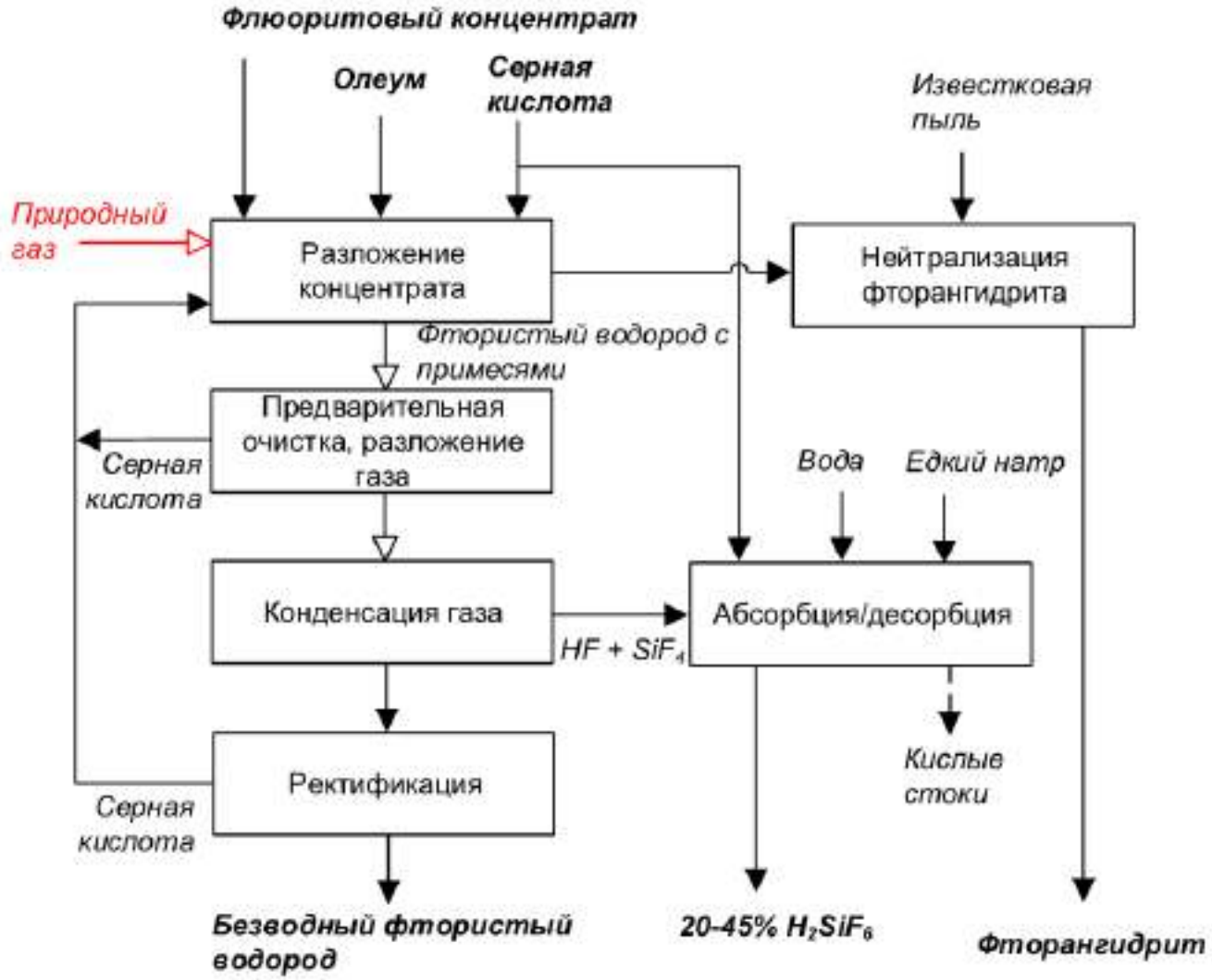

Рисунок 14.4 — Производство БФВ из плавикового шпата

Прием, хранение, транспортировка и подготовка сырья

Плавиковый шпат доставляется на переработку железнодорожным транспортом, далее передается на хранение в силосы, откуда пневмотранспортом подается в производство.

Олеум и серная кислота поступают в железнодорожных цистернах, передаются на хранение, а затем в виде моногидрата, полученного смешением олеума и серной кислоты, направляются в производство.

Разложение плавикового шпата серной кислотой

Получение безводного фтористого водорода основано на обработке флюоритового флотационного концентрата серной кислотой:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF.$$

Разложение сырья осуществляется во вращающейся барабанной реакционной печи, оснащенной реактором-смесителем. Барабан печи вмонтирован в кладку, выполненную из шамотного кирпича, имеет разгрузочное устройство для непрерывного удаления продуктов реакции. Обогрев барабана печи осуществляется топочными газами, образующимися при сжигании природного газа в нагревательной камере печи (топке). Полученный газ, содержащий фтористый водород, передается на последующие стадии. Кислый отвал, состоящий в основном из сульфата кальция и непрореагировавших серной кислоты и плавикового шпата, нейтрализуется известковой пылью, полученный фторангидрит отгружается потребителю железнодорожным или автотранспортом.

Предварительная очистка и охлаждение реакционного газа

Реакционный газ с температурой от 160 до 190 °С, объемной долей HF не менее 70%, а также продукты побочных реакций: H_2O, SO_2, SiF_4, S, CO_2 вместе с небольшим количеством непрореагировавших шпата и серной кислоты подвергаются промывке возвратными кислотами в промывной колонне насадочного типа, после чего передаются в форконденсатор, где охлаждаются захложенной водой до температуры не более 70°С. Конденсат поступает на распределительную тарелку промывной колонны, несконденсировавшийся газ — на стадию конденсации.

Конденсация реакционного газа

Реакционный газ подается в конденсаторы, установленные последовательно, охлаждаемые рассолом. Кондесат HF (сырец) с массовой долей кислот не менее 90% самотеком сливается в сборники для последующей ректификации. Несконденсировавшийся газ с температурой не более 0°С подается в систему последовательно установленных колон для улавливания HF и SiF_4, нейтрализации кислых газов щелочью перед выбросом в атмосферу.

Ректификация

Для производства безводного фтористого водорода применяется «обратная» ректификация, при которой на первой стадии из сырца в максимальной степени извлекается фтористый водород вместе с низкокипящими соединениями SO_2 и SiF_4, в кубовый остаток переходят высококипящие соединения H_2O и H_2SO_4.

На второй стадии в отпарочной колонне фтористый водород отделяется от SO_2 и SiF_4. Готовый продукт из куба колонны поступает в промежуточные сборники, далее на склад готового продукта, откуда отгружается потребителю по трубопроводам или в контейнерах, установленных на железнодорожной платформе.

Абсорбция и десорбция

Доизвлечение фтористого водорода из газовой смеси после стадии конденсации основано на его поглощении жидкостью — моногидратом серной кислоты. Применяются абсорберы колонного типа с насадкой, организация потоков серной кислоты и газа противоточная, последовательно двух- или трехступенчатая с рециркуляцией кислоты.

Получаемый на стадии абсорбции раствор фторсодержащей серной кислоты подвергается десорбции с последующим возвращением серной кислоты на стадию абсорбции. А газ, содержащий в основном SiF_4, поступает в две последовательно установленные колонны, орошаемые водой. Полученная в результате абсорбции SiF_4 кремнефтористоводородная кислота отгружается потребителю в железнодорожных цистернах.

Описание технологического процесса приведено в таблице 14.7, перечень основного технологического оборудования — в таблице 14.8.

Таблица 14.7 — Стадии производства БФВ из плавикового шпата

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Серная кислота, олеум, плавиковый шпат	Прием, хранение, транспортировка и подготовка сырья	Сырье	-	Емкостное оборудование, смеситель, ц/б насосы	
Плавиковый шпат, серная кислота, возвратная серная кислота, природный газ	Разложение плавикового шпата серной кислотой	Фтористый водород + примеси H_2O, SO_2, SiF_4, S, CO_2; непрореаг. CaF_2 и H_2SO_4; кислый отвал	-	Барабанная печь	
Кислый отвал, известковая пыль	Нейтрализация кислого отвала	Фторангидрит (ПП)	Фторгипс загрязненный	Смеситель Шнек	
Фтористый водород + примеси H_2O, SO_2, SiF_4, S, CO_2; непрореаг. CaF_2 и H_2SO_4	Предварительная очистка, охлаждение реакционного газа	Фтористый водород + примеси; серная кислота + примеси	-	Промывная колонна насадочного типа, форконденсатор (кожухотрубчатый теплообменник), емкостное оборудование, насосы	
Фтористый водород + примеси	Конденсация реакционного газа	Смесь HF+ SiF_4; Сырец HF + примеси SO_2, H_2SO_4, H_2SiF_6	-	Конденсатор (кожухотрубчатый теплообменник), емкостное оборудование, насосы	
Сырец HF + примеси SO_2, H_2SO_4, H_2SiF_6	Ректификация	Безводный HF (ГП); возвратная H_2SO_4	-	Ректификационная колонна, емкостное оборудование, насосы	
Смесь HF+ SiF_4; серная кислота; вода; едкий натр	Абсорбция и десорбция	20÷45% H_2SiF_6 (ПП)	Кислые стоки	Колонны абсорбционные/ десорбционные насадочные, емкостное оборудование, насосы	

Таблица 14.8 — Оборудование производства БФВ из плавикового шпата

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Технологические характеристики
Смеситель	Предназначен для смешения серной кислоты и олеума с получением моногидрата	Аппарат цилиндрический, вертикальный с перегородками, заполнен стружкой из Ф-4. D = 200 мм, H = 1510 мм
Печь реакционная	Предназначена для разложения плавикового шпата серной кислотой	Горизонтальный вращающийся барабан D = 2520 мм, L = 21857 мм, обогревается природным газом. Барабан печи имеет уклон (50´ – 1°) в сторону выгрузки. Питание печи — через загрузочную головку от РС-2М, разгрузка печи — выгрузочным шнеком.
Колонна промывная	Предназначена для предварительной очистки и охлаждения реакционного газа	Вертикальный, цилиндрический, цельносварной аппарат с конусным днищем. Упорядоченная насадка из цилиндрических колец Рашига из Ф-4. H = 5145 мм, D = 1000 мм
Форконденсатор	Предназначен для охлаждения реакционного газа	Теплообменник вертикальный, кожухотрубчатый D = 800 мм, H = 4075 мм, F = 22 м^2
Конденсатор	Предназначен для конденсации реакционного газа	Теплообменник кожухотрубчатый, вертикальный, F = 116 м^2, D = 1000 мм, H = 4345 мм
Ректификационные колонны (колонная для очистки от высококипящих компонентов, колонная для очистки от низкокипящих компонентов)	Предназначены для очистки фтористого водорода от высококипящих и низкокипящих компонентов	Вертикальные, цилиндрические, верхняя часть колонны тарельчатая (4 и 8 тарелок) и насадочная, насадка — кольца Рашига, D = 1200–1400 мм, H = 10100–10290 мм
Колонна абсорбционная	Предназначена для улавливания HF	Вертикальная, цилиндрическая, насадка – кольца Рашига. D = 1200 мм, H = 10000 мм.
Колонна абсорбционная	Предназначена для улавливания SiF_4	Цилиндрическая, насадочная. Насадка – полиэтиленовые кольца Рашига, D = 1200 мм, H = 9100 мм
Колонна десорбционная	Предназначена для десорбции HF	Цилиндрическая вертикальная, царговая с плоской съемной крышкой, насадка — кольца из 06ХН28МДТ, H = 7900 мм, D = 800 мм, Куб колонны D = 1600 мм, V куба = 3,2 м^3

14.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

14.3.1 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии при производстве фтора

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 14.9.

Таблица 14.9 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве фтора

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 т фтора	
		Минимальный	Максимальный
Калий едкий	т/т	0,009	0,065
Фтористый водород	т/т	1,01	1,45
Азот	м^3/т	59	100
Карбонатные породы	т/т	0,250	0,650
Электроэнергия	кВт·ч/т	11 360	18200
Вода	м^3/т	264	714
Пар	Гкал/т	1,105	15,64
Холод — 15	Гкал/т	0,00	0,04

Выбросы и сбросы загрязняющих веществ приведены в таблицах 14.10 и 14.11. Осуществляется сброс сточных вод в систему водоотведения.

Таблица 14.10 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фтора

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете 1 тонну фтора серы, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Производство фтора	Фтористый водород, растворимые фториды	Конденсация, водная и щелочная абсорбция. Адсорбционная очистка	-	1,52	1,52

Таблица 14.11 — Сбросы загрязняющих веществ при производстве фтора

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну фтора, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Производство фтора	Фторид-анион	Накопитель, канализация кислых стоков	Нейтрализация		20,45	

14.3.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии при производстве фтористого кальция

Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве фтористого кальция приведены в таблице 14.12.

Таблица 14.12 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве фтористого кальция

Наименование	Единицы измерения	На 1 тонну фтористого кальция	
		минимальный	максимальный
Калий едкий	кг/т	1650	1850
Фтористый водород, 100%	кг/т	–	600
Кальций хлористый 32% марка «Л»	кг/т	4900	5370
Электроэнергия	кВт·ч/т	7500	7500
Пар	Гкал/т	–	27,7
Вода производственная	$м^3$/т	–	200
Вода хозяйственная	$м^3$/т	–	38

Выбросы загрязняющих веществ и прочие факторы воздействия приведены в таблицах 14.13.

Сбросы и производственные отходы не образуются.

Таблица 14.13 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фтористого кальция

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну фтористого кальция, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство фторида кальция	Фтористый водород, растворимые фториды	Абсорбция	–	2,41	–

14.3.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии при производстве гексафторида серы

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 14.14.

Таблица 14.14 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве гексафторида серы

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		минимальный	максимальный
Сера молотая	т/т	0,24	0,37
Калий едкий	т/т	0,037	0,242
Цеолит	кг/т	0,13	0,9
Фтор-газ	т/т	0,83	1,0
Электроэнергия	кВт·ч/т	1184	1736
Пар	Гкал/т	3,11	15,6
Вода производственная	$м^3$/т	0,0	29,1
Вода оборотная	$м^3$/т	150	1220
Холод — 15	Гкал/т	0,25	2,3
Холод — 40	Гкал/т	1,02	2,2
Воздух	$м^3$/т	700	1976
Азот	$м^3$/т	10	50

Выбросы и сбросы загрязняющих веществ приведены в таблицах 14.15 и 14.16.

Таблица 14.15 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве гексафторида серы

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну гексафторида серы кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство гексафторида серы	Гексафторид серы (SF_6)	—	3,75	16,6	16,52
	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор))	—	0,009	0,012	0,011

Таблица 14.16 — Сбросы загрязняющих веществ при производстве гексафторида серы

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну гексафторида серы, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Производство гексафторида серы	Фторид ион	Накопитель, канализация кислых стоков	–	–	139,7	–

14.3.4 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии при производстве безводного фтористого водорода

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве безводного фтористого водорода (БФВ) приведены в таблице 14.17.

Таблица 14.17 — Нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве безводного фтористого водорода из плавикового шпата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 т продукта	
		минимальный	максимальный
Плавиковый шпат, м. ФФ-95	т	2,14	2,3793
Олеум, 100%	т	2,07	2,22
Кислота серная, 100%	т	0,73	0,7519
Пыль известковая	т	0,38	0,47
Натр едкий, 100%	т	0,019	0,034
Электроэнергия	кВт·ч	128	289
Вода производственная	$м^3$	9,1	9,62
Воздух сжатый	$м^3$	484	1244
Пар	Гкал	0,53	0,79
Холод минус 20	Гкал	0,79	0,85
Газ природный	$м^3$	0,138	0,16
Побочные продукты			
Кислота кремнефтористоводородная техн.	т	0,068	0,146
Фторангидрит	т	3,68	4,10

Характеристика выбросов и отходов, образующихся при производстве БВФ, приведена в таблицах 14.18–14.19. Сброса сточных вод во внешнюю среду производство БФВ из плавикового шпата не имеет. Кислые стоки со стадии абсорбции/десорбции направляются на станцию нейтрализации кислых стоков.

Таблица 14.18 — Выбросы в атмосферу производства БФВ из плавикового шпата

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну БВФ, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Азота диоксид	–	0,024	0,353	0,247
Азота оксид	–	0,04	0,057	0,043
Взвешенные вещества	–	0,083	0,568	0,447
Серная кислота	Абсорбция	0,0005	0,005	0,001
Фториды газообразные (HF, SiF_4 (в пересчете на фтор)	Абсорбция	0,00008	0,03	0,0006

Таблица 14.19 – Отходы производства БФВ из плавикового шпата

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Фторгипс загрязненный	4	–	Захоронение	3,0	6,39	4,7

Раздел 15. Производство алюминия фтористого технического

Фторид алюминия в основном используется при получении первичного алюминия, также он может применяться в стекольной промышленности и при производстве эмалей. Добавка фторида алюминия в качестве флюса в электролитические ванны вместе с криолитом и плавиковым шпатом позволяет снизить температуру электролитной массы и повысить текучесть электролита. При производстве первичного алюминия на 1 т продукции расходуется от 15 до 40 кг фторида алюминия. Из-за проблем с эмиссией фтор-газов на предприятиях первичного алюминия потребление фтористых солей значительно снизилось за последние 30–40 лет.

Фторид алюминия согласно его физическим свойствам подразделяют на продукт высокой насыпной плотности (High bulk density — HBD) и низкой насыпной плотности (Low bulk density — LBD). Получают эти продукты принципиально разными способами: первым — так называемым «сухим» способом, обрабатывая активированный оксид алюминия газообразным фтороводородом, вторым — гидрохимическими способами при нейтрализации кремнефтороводородной кислоты (далее КФВК) или фтороводородной кислоты гидроксидом алюминия (в настоящий момент не применяется).

Вне зависимости от того, что содержание основного вещества в продуктах LBD выше, что, несомненно, является их конкурентным преимуществом, производители первичного алюминия, использующие автоматические системы дозировки реагентов, отдают предпочтение продуктам HBD. Фторид алюминия высокой плотности проще дозируется (без зависания в бункере), и его быстрое погружение в расплавленный

электролит позволяет избежать излишних потерь фтора с аспирационными газами за счет пирогидролиза и пылеуноса. Кроме того, производители первичного алюминия, использующие автоматические системы дозировки реагентов, предпочитают использовать фторид алюминия примерно одинаковой плотности с глиноземом.

Свойства фторида алюминия определяются технологией. Следующие два основных процесса лежат в основе двух наиболее распространенных технологий фторида алюминия:

1. При использовании газообразного фтороводорода и глинозема по следующей реакции:

$Al_2O_3 + 6HF = 2\ AlF_3 + 3H_2O$.

2. Гидрохимические процессы основаны на реакции КФВК и гидроксида алюминия по следующим реакциям:

$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$

При производстве фторида алюминия HBD («сухой» процесс) в виде отхода генерируется 2,4–2,5 т ангидрита сульфата кальция (фторгипса) на 1 т физ. массы AlF_3.

При переработке КФВК образуется побочный продукт кремнегель в количестве 0,67 т на 1 т физ. массы AlF_3.

15.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Несмотря на то, что получение фторида алюминия из КФВК становится все более важным, «сухой» процесс все же доминирует в мире. Порядка 80% фторида алюминия производится по этому способу. В России AlF_3 по этому способу не производится.

15.1.1 «Сухой» способ производства фторида алюминия

Фторид алюминия получают обработкой активированного Al_2O_3 безводным фтороводородом в реакторе кипящего слоя. Сырьем для получения безводного фтороводорода служит флюорит (плавиковый шпат), кислотного качества (т. е. с содержанием CaF_2 свыше 97% масс.), серная кислота (H_2SO_4) и гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$).

В основе процесса лежат следующие реакции:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{<400°C} Al_2O_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$Al_2O_3 + 6HF \xrightarrow{<600°C} 2\ AlF_3 + 3H_2O \quad (2)$$

$$2\ AlF_3 + 2\ H_2O \xrightarrow{>300°C} Al2O_3 + 6HF \quad (3)$$

Блок-схема процесса приведена на рисунке 15.1.

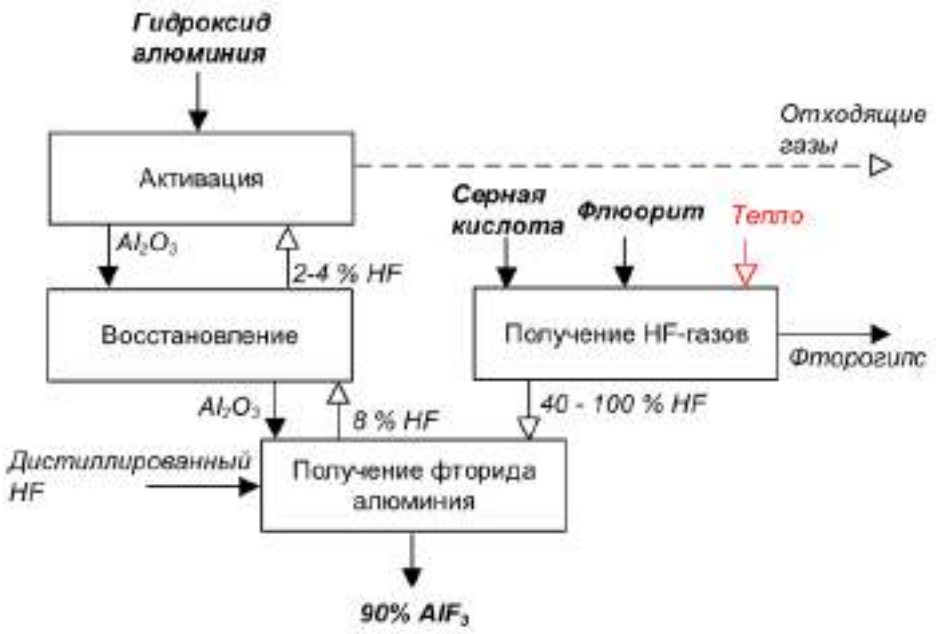

Рисунок 15.1 — Блок-схема процесса получения фторида алюминия «сухим» способом

15.1.2 Получение фторида алюминия при переработке КФВК

«Легкий» фторид алюминия получают при нейтрализации раствора КФВК гидроксидом алюминия («гидрохимические» способы). Производства «легкого» фторида алюминия часто находятся на одной площадке с производствами фосфорсодержащих удобрений, т. к. источником дешевого фтора при этом является КФВК – побочный продукт получения упаренной экстракционной фосфорной кислоты (см. ИТС по наилучшим доступным технологиям «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот, 2019 г.). При использовании КФВК в качестве фторсодержащего сырья фторид алюминия получают следующими способами:

а) с осаждением тригидрата фторида алюминия:

$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_{3(р\text{-}р)} + SiO_2\downarrow + 4H_2O$

$AlF_{3(р\text{-}р)} + 3H_2O = AlF_3 \cdot 3H_2O_{(тв)}\downarrow$

$AlF_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{<300°C} AlF_3 \cdot 0{,}5H_2O + 2{,}5H_2O$

$AlF_3 \cdot 0{,}5H_2O \xrightarrow{<550°C} AlF_3 \cdot + 0{,}5H_2O$

$2\ AlF_3 + 2\ H_2O \xrightarrow{>300°C} Al_2O_3 + 6HF;$

б) с осаждением аммонийного криолита:

$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_{3(р\text{-}р)} + SiO_2\downarrow + 4H_2O$

$AlF_{3(р\text{-}р)} + NH_4F_{(р\text{-}р)} = NH_4F \cdot AlF_{3(тв)}\downarrow$

$NH_4F \cdot AlF_{3(тв)} \xrightarrow{600°C} AlF_3 + NH_3 + HF$

$2\ AlF_3 + 2\ H_2O \xrightarrow{>300°C} Al_2O_3 + 6HF.$

В настоящее время в России «легкий» AlF_3 из КФВК производится по способу а) через осаждение тригидрата фторида алюминия (далее ТФА).

В основе технологии лежит свойство фторида алюминия образовывать пересыщенный раствор с длительным индукционным периодом кристаллизации, что позволяет отфильтровать кремнегель из реакционной массы. Из пересыщенного водного раствора фторид алюминия при температуре 85–95 °С кристаллизуется в виде тригидрата $AlF_3 \cdot 3H_2O$, который отфильтровывается и прокаливается сначала при температуре 300 °С до полугидрата, а затем при 550 °С до безводного фторида алюминия.

Технология производства фторида алюминия из КФВК через осаждение ТФА состоит из следующих основных стадий:

– нейтрализации КФВК и удаления SiO_2;

– кристаллизации ТФА;

– сушки и прокалки ТФА;

– очистки отходящих газов;

– очистки аспирационных газов.

Блок-схема производства фторида алюминия из КФВК через осаждение ТФА показана на рисунке 15.2.

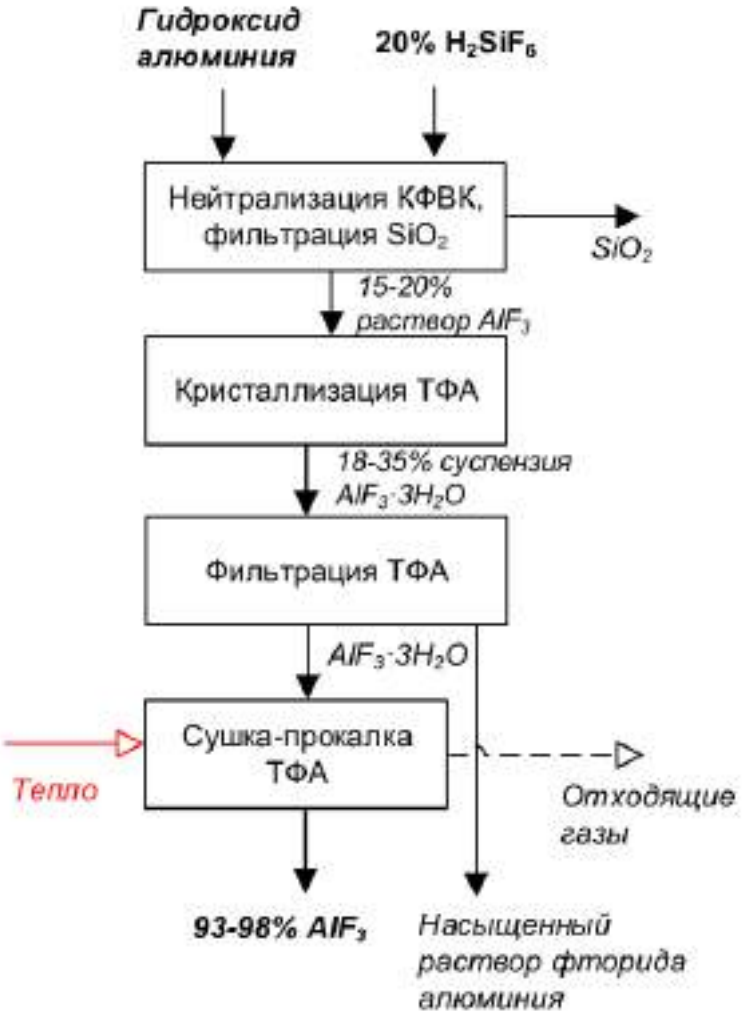

Рисунок 15.2 — Блок-схема процесса получения «легкого» фторида алюминия из КФВК

Нейтрализация КФВК и удаление SiO_2

На первой стадии технологического процесса нагревают КФВК и загружают в реактор, затем туда подают гидроксид алюминия. Реакция является экзотермической, вследствие чего реакционная смесь разогревается до температуры 95–100 °С. В результате реакции образуются водный раствор фторида алюминия и твердый аморфный SiO_2. Кремнегель выделяют из раствора путем фильтрования, также промывают водой. Существенным отличием и особенностью технологии, используемой в России, является то, что гидроксид алюминия применяется в виде влажного порошка (что обусловлено условиями поставки). Для равномерной подачи в процесс его суспендируют водой.

Нагрев КФВК производится в подогревателе, который представляет собой цилиндрическую емкость, оборудованную барбатерами острого пара. Нагрев производится в периодическом режиме.

Реактор-нейтрализатор представляет собой цилиндрическую емкость с коническим днищем, которая оборудована мешалкой лопастного типа. Реактор работает в периодическом режиме. Степень нейтрализации КФВК определяется по электропроводимости раствора.

Разделение реакционной смеси осуществляется на ленточном вакуум-фильтре со сходящим полотном. Данное оборудование позволяет эффективно промывать осадок кремегеля, снижая потери целевого продукта.

Кристаллизация ТФА

После выделения аморфного SiO_2 пересыщенный метастабильный раствор фторида алюминия помещают в кристаллизатор, в котором происходит кристаллизация твердого ТФА ($AlF_3 \cdot 3H_2O$), который затем также отделяют на фильтре. Жидкую фазу (маточный раствор) направляют на абсорбцию отходящих газов, а затем в производство экстракционной фосфорной кислоты.

Реактор кристаллизации представляет собой цилиндрическую емкость с коническим днищем, оборудованную трехуровневым импеллером-мешалкой. Подогрев раствора осуществляется при помощи барботажа острого пара при помощи барбатера.

Фильтрование ТФА проводят при помощи ленточного вакуум-фильтра со сходящим полотном.

Сушка и прокалка ТФА

Влажные кристаллы ТФА направляются на сушку-прокалку во вращающуюся барабанную печь, где происходит прогрев материала и удаление кристаллизационной влаги.

Отходящие газы, содержащие пыль фторида алюминия, последовательно проходят чистку в циклонах, рукавном фильтре, абсорбере и направляются в атмосферу через санитарную трубу.

Для сушки и прокаливания кристаллов ТФА могут применяться барабанные печи двух конструкций: противоточная барабанная печь конвективного действия и противоточная барабанная печь конвективно-кондуктивного действия.

Конвективная печь представляет собой противоточный вращающийся барабан, оборудованный подпорными кольцами для задержки продукта и увеличения времени пребывания его в печи.

Конвективно-кондуктивная печь представляет собой противоточный вращающийся барабан, в котором продукт сначала проходит конвективную зону сушки, оборудованную подьемно-лопастной насадкой, затем продукт попадает в кондуктивную зону, где прогрев продукта происходит через стенку.

Для рекуперации тепла продукта может использоваться вращающийся трубчатый холодильник. Охлаждение продукта производится атмосферным воздухом, который после прохождения теплообменника подается на горение природного газа и разбавление топочных газов.

Для рекуперации тепла отходящих газов может быть использован кожухотрубчатый теплообменник. Охлаждение отходящих газов осуществляется атмосферным воздухом, подогретый в теплообменнике воздух направляется на горение природного газа и разбавление топочных газов.

Очистка отходящих газов

Газы, отходящие от стадии сушки-прокалки, содержащие пыль продукта и газообразные фтористые соединения, проходят стадию очистки перед выбросом в атмосферу.

На первой стадии очистки производится очистка от пыли с использованием групповых циклонов. На данной стадии также применяется рукавный фильтр. Пыль продукта возвращается на стадию сушки-прокалки.

На второй стадии обеспыленные газы проходят абсорбционную очистку в абсорбере. Абсорбер представляет собой цилиндрический аппарат, орошаемый водным раствором фторида алюминия. Для интенсификации абсорбции в аппарате устанавливаются 2 провальные решетки. В расширенной части абсорбера (брызгоуловителе) может быть установлена ступень АПС с подпиткой водой.

Использование двухступенчатой системы очистки позволяет достигать высокой степени очистки газов от загрязняющих веществ и максимально возвращать целевой продукт в технологический процесс, экономя сырьевые ресурсы.

Очистка аспирационных газов

Газы, отходящие от емкостного и фильтровального оборудования, содержащие газообразные фтористые соединения, подвергаются абсорбционной очистке. Для этого используется абсорбер, орошаемый слабым раствором кремнефтороводородной кислоты и водой. Абсорбер представляет собой цилиндрический аппарат. Для интенсификации абсорбции в аппарате устанавливаются провальная решетка. В расширенной части абсорбера (брызгоуловителе) может быть установлена ступень АПС с подпиткой водой.

15.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве трифторида алюминия

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве фторида алюминия при переработке КФВК приведены в таблице 15.1.

Таблица 15.1— Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве фторида алюминия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фторида алюминия	
		минимальный	максимальный
Кремнефтористоводородная кислота	т/т		1
Гидроксид алюминия	т/т		0,89
Топливо (природный газ)	тыс. $нм^3$/т		0,185
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т		0,3
Низкопотенциальный пар	Гкал/т		1,1
Сжатый воздух	тыс. $нм^3$/т		0,075

Особенностью «гидрохимических» способов производства фторида алюминия из КФВК является то, что данное производство находится на одной площадке с производством фосфорсодержащих удобрений, где КФВК образуется в качестве побочного продукта производства упаренной ЭФК, и очень сильно связано производственными потоками с производством ЭФК. К примеру, производство ЭФК передает в производство фторида алюминия раствор КФВК, обратно производство фторида алюминия передает маточный раствор, который используется при получении КФВК, и сточные воды на нейтрализацию известковым молоком. Собственные сбросы отсутствуют.

Собственных многотоннажных отходов производство фторида алюминия не образует. Получаемый SiO_2 репульпируется водой и направляется в производство ЭФК в составе сточных вод, а затем совместно с фосфогипсом направляется в шламонакопитель.

Характеристика выбросов, образующихся при производстве фторида алюминия при переработке КФВК, приведены в таблице 15.2.

Таблица 15.2 — Выбросы в атмосферу производства фторида алюминия

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1тонну торида алюминия, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Фториды газообразные	Обеспыливание, абсорбция	2,39	2,89	2,65

Раздел 16. Производство натрия кремнефтористого технического

Натрий кремнефтористый технический (химическая формула Na_2SiF_6 — далее КФН) выпускается промышленностью в виде мелкокристаллического порошка серого цвета.

Чистый Na_2SiF_6 представляет собой кристаллический порошок белого цвета, истинная плотность 2,7 г/$см^3$, растворимость при 25 °С составляет 0,76 г в 100 г воды.

Натрий кремнефтористый имеет широкую область применения, основные из них приведены ниже:

– как инсектицид;

– в производстве стекла, керамической плитки, непрозрачных эмалей;

– в производстве цемента в качестве минерализатора;

– в производстве кислотоупорных цементов и замазок;

– для обработки тканей;

– для фторирования питьевой воды;

– для консервирования древесины;

– в металлургии при получении бериллия и марганца;

– может выступать в качестве исходного сырья для получения фторсодержащих соединений, таких как NaF, Na_3AlF_6, HF.

Основным сырьем для получения кремнефторида натрия является кремнефтороводородная кислота, получаемая при производстве упаренной ЭФК (см. производство ЭФК ИТС 2-2020). КФН может также получаться при обескремнивании фтороводородной кислоты путем добавления к ней расчетного количества Na_2CO_3.

Промышленные способы получения КФН различны, отличаются они в первую очередь видом осадителя, в качестве которого могут выступать NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3.

16.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Промышленные способы получения КФН могут отличаться видом осадителя. Для промышленного получения, с учетом возможностей предприятий по переработке и утилизации маточных растворов КФН, оптимальным реагентом является кальцинированная сода (Na_2CO_3). При ее использовании маточные растворы не содержат хлоридов и сульфатов и могут быть легко утилизированы.

16.1.1 Способ нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя

В основе процесса лежит следующая химическая реакция:

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \quad (1).$$

Технология получения кремнефтористого натрия нейтрализацией кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя состоит из следующих основных стадий:

– приготовления содового раствора;

– нейтрализации КФВК содовым раствором;

– сгущения разбавленной суспензии КФН;

– сушки сгущенной суспензии КФН;

– очистки отходящих газов.

Принципиальная технологическая схема производства КФН из КФВК и соды приведена на рисунке 16.1.

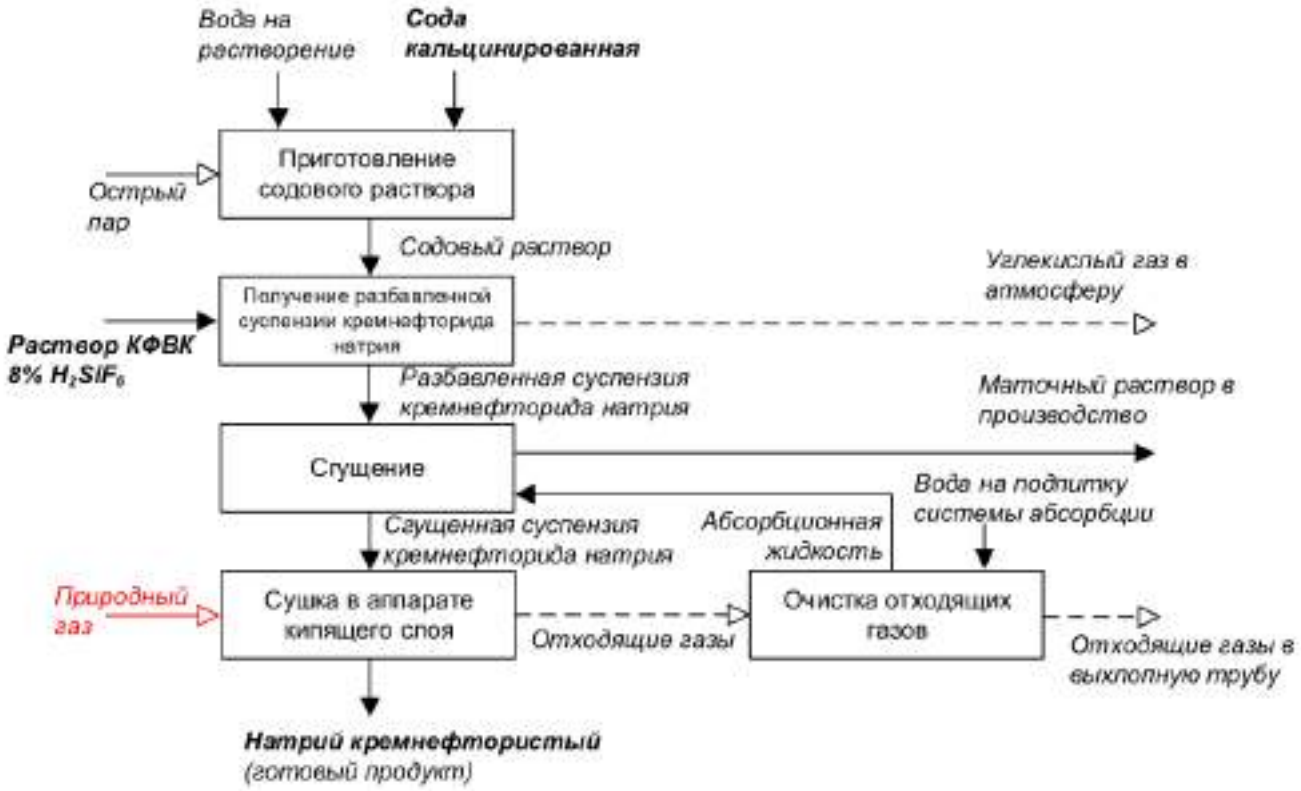

Рисунок 16.1 Принципиальная технологическая схема производства КФН из КФВК и соды.

КФН получают при осаждении кристаллов Na_2SiF_6 нейтрализацией кремнефтороводородной кислоты с концентрацией не менее 8% содовым раствором, затем полученную суспензию сгущают в радиальных сгустителях, сгущенную суспензию направляют на сушку в аппарат кипящего слоя с подслоем из кварца. Готовый продукт улавливают в циклонах, и затаривают. Маточные растворы направляют на нейтрализацию, с получением осветленной воды, используемой в водооборотном цикле предприятия. Отходящие газы от стадии сушки КФН подвергаются абсорбционной очистке и выбрасываются в атмосферу.

Стадия приготовления содового раствора

Кальцинированная сода поступает в мешках типа «БигБэг» из которых выгружается в специальные бункера. Приготовление содового раствора производится периодически при помощи емкости с мешалкой. Концентрация содового раствора составляет не менее 15%. Для растворения соды используется речная вода или паровой конденсат.

Стадия нейтрализации КФВК содовым раствором

Нейтрализация КФВК производится периодическом режиме. В реактор подается раствор КФВК, затем добавляется содовый раствор. При pH = 2,5…6,0 образуется суспензия КФН.

Реактор нейтрализации представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем, футерованный диабазовой плиткой в 2 слоя, оснащенный лопастной мешалкой.

В верхней части реактора установлен брызгоотбойник, предназначенный для предотвращения выплескивания пены из реактора.

Сгущение разбавленной суспензии КФН

Разбавленная нейтрализованная суспензия КФН из буферного сборника подается в сгуститель, где сгущается до Т/Ж не более 3/1, затем подается в сборник сгущенной суспензии. Осветленная жидкость, представляющая собой маточный раствор КФН, направляется на утилизацию на станцию нейтрализации кислых стоков.

Сгуститель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем, оснащенный перемешивающим устройством.

Сушка сгущенной суспензии КФН

Сушка сгущенной суспензии КФН осуществляется дымовыми газами от сжигания природного газа с температурой 500…700 °С в аппарате кипящего слоя «КС». Сгущенная суспензия КФН при помощи сжатого воздуха распыляется на кварцевый слой распределительной решетки аппарата «КС». Аппарат «КС» работает на вынос продукта.

Пылегазовая смесь, содержащая фтористые газы, из аппарата кипящего слоя поступает в циклоны, где продукт улавливается и ссыпается в бункер готового продукта.

Очистка отходящих газов

Газ после циклонов, содержащий фтористые газы, мелкодисперсный КФН, пары воды и продукты сгорания топлива, направляется на мокрую очистку в скруббер, орошаемый слабым щелочным раствором. Дебалансный абсорбционный раствор подается на стадию сгущения.

Скруббер представляет собой полую башню, оснащенную форсунками для распыления абсорбционной жидкости на дымовые газы.

16.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в таблице 16.1.

Таблица 16.1 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве кремнефторида натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кремнефторида натрия	
		минимальный	максимальный
Кремнефтористоводородная кислота	т/т	–	0,82
Сода кальцинированная техническая в натуре	т/т	–	0,73
Топливо (природный газ)	тыс. нм^3/т	–	0,081
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	–	0,168
Низкопотенциальный пар	Гкал/т	–	0,35
Сжатый воздух	тыс. нм^3/т	–	0,18

Характеристика выбросов, образующихся при производстве кремнефтористого натрия нейтрализацией кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта, приведена в таблице 16.2.

Таблица 16.2 — Выбросы в атмосферу производства натрия кремнефтористого технического

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну Na_2SiF_6, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Фториды газообразные	Обеспыливание, абсорбция	–	0,054	–
	Фториды неорганические хорошо растворимые (пыль кремнефтористого натрия)		–	1,32	–

Раздел 17. Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов

Основные сферы применения неорганических фосфатов:

– в производстве удобрений;

– в производстве кормовых фосфатов;

– в производстве синтетических моющих средств (стиральные порошки и т. д.) — триполифосфат натрия;

– пищевые фосфаты.

17.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

17.1.1 Производство дефторированного фосфата (ДФФ)

Производство фосфата дефторированного (кальция фосфата кормового) осуществляется методом гидротермокислотной переработки Ковдорского апатитового концентрата в присутствии фосфорной кислоты, едкого натра и кварцсодержащей добавки во вращающихся обжиговых печах.

Мощность производства фосфата дефторированного составляет 220 тыс. т в год натуры, содержащей не менее 41 % P_2O_5.

Количество технологических линий — 5.

В состав производства фосфата дефторированного входит установка получения гидрооксида аммония (аммиачной воды).

Производство фосфата дефторированного осуществляется методом гидротермокислотной переработки апатитового концентрата с добавкой фосфорной кислоты и каустической соды во вращающихся обжиговых печах.

Узлы приема сырья, его хранения, а также все технологическое оборудование, находящееся по технологической цепочке после обжиговых печей, являются общими для всего производства, включающее бункера для приема клинкера, его размола, рассева, затарки и отгрузки.

Сырьем для производства ДФФ являются:

– экстракционная фосфорная кислота;

– апатитовый концентрат;

– каустическая сода;

– песок кварцевый.

Процесс производства дефторированного (кормового) фосфата состоит из следующих основных стадий:

– приема и хранения апатитового концентрата, едкого натра, кварцсодержащей добавки и фосфорной кислоты;

– дозирования апатитового концентрата, фосфорной кислоты, едкого натра и кварцсодержащей добавки, приготовления шихты в смесителях;

– гидротермокислотной переработки шихты (обесфторивание);

– классификации продукта после печи, фасовки готового продукта марки «G»;

– размола клинкера, охлаждения и фасовки готового продукта марки «P»;

– приготовления аммиачной воды;

– очистки отходящих газов от пыли и фтористых соединений;

– утилизации тепла и приготовления питательной воды для котлов-утилизаторов.

Схема производства дефторированного фосфата приведена на рисунке 17.1.

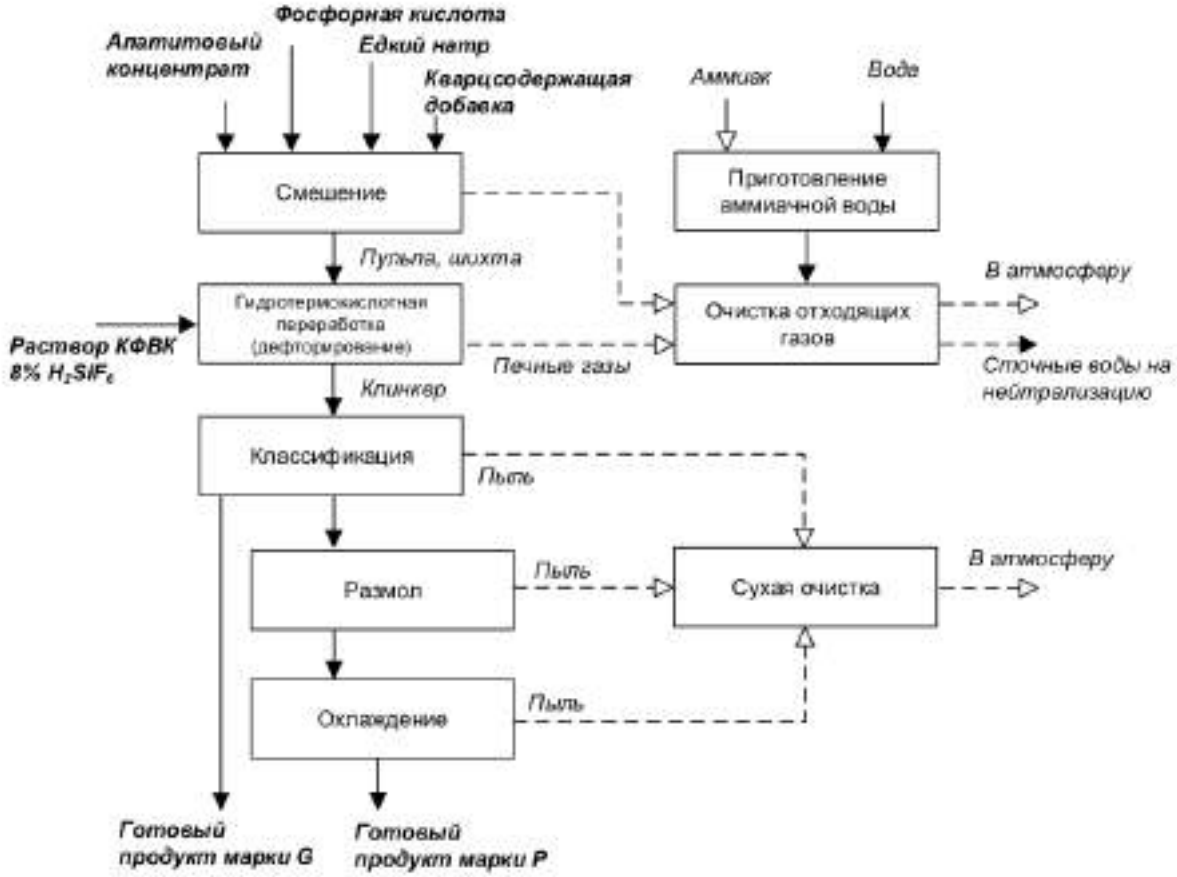

Рисунок 17.1 — Производство дефторированного фосфата

Апатитовый концентрат поступает в цех в вагонах и разгружается в бункерные траншеи. Далее ленточными конвейерами сырье направляется в перегрузочные бункера, откуда пневмокамерными насосами транспортируется в приемные бункера печного отделения или в накопительный силос.

Подача апатитового концентрата осуществляется по трубопроводам пневмотранспортом при помощи сжатого воздуха с давлением 0,4÷0,7 МПа (4÷7 кгс/см^2), поступающего из компрессорной.

Воздух, транспортирующий апатит в силос бункера очищается в циклонах, рукавных фильтрах и вентиляторами выбрасывается в атмосферу.

Песок кварцевый доставляется в цех автотранспортом.

Раствор каустической соды (едкого натра) поступает в цех в цистернах и автотранспортом, затем раскачивается в хранилище.

Из хранилища раствор едкого натра подается на технологические нитки.

Экстракционная фосфорная кислота поступает в цех в железнодорожных цистернах и раскачивается в хранилище, из которого затем подается на технологические нитки.

Приготовление шихты в смесителях

Из приемного бункера апатитовый концентрат подается в двухвальный смеситель.

Апатитовый концентрат смешивается в двухвальном смесителе с фосфорной кислотой.

Далее пульпа через слив поступает в установленный последовательно за двухвальным смесителем одновальный смеситель, в который подается раствор едкого натра, поступающий из хранилища по кольцевому трубопроводу. Сюда же с помощью весового дозатора из приемных бункеров подается песок кварцевый.

Шихта после одновального смесителя поступает по загрузочному устройству во вращающуюся печь обжига.

Гидротермокислотная переработка шихты (обесфторивание)

Обжиг шихты осуществляется во вращающейся печи, представляющей собой металлический футерованный внутри огнеупорным материалом цилиндрический корпус (барабан) диаметром 3,6 м и длиной 100 м, установленный на шести роликоопорах с уклоном 3,5 град.

Выгрузочный участок печи снабжен рекуператорами, проходя через которые клинкер охлаждается, а воздух, поступающий в печь для сжигания природного газа, нагревается.

Холодная зона печи имеет свободный вход в пыльную камеру, через которую по загрузочной форсунке шихта поступает на обжиг.

Процесс обесфторивания протекает при температуре 1340÷1400 °С.

Механизм процесса в общем виде описывается уравнением:

$4Ca_{10}(PO_4)_6FOH + 8H_3PO_4 + SiO_2 + 16NaOH = 8Ca_5Na_2(PO_4)_4 + SiF_4 + 22H_2O$.

Получаемая пастообразная шихта направляется в прокалочные вращающиеся печи обжига. Для прокалки реакционной массы в печах сжигается природный газ. За счет вращения и наклона печи загружаемая в печи шихта перемещается вдоль печи. Под действием высоких температур и раскаленного водяного пара происходит обесфторивание шихты.

Отходящие из вращающейся печи газы с температурой поступают в пыльную камеру, где за счет изменения скорости и направления движения газового потока происходит грубая очистка газа от пыли. Затем в котлах-утилизаторах газы охлаждаются с частичным пылеотделением и далее проходят тонкую очистку от пыли в групповом циклоне.

Очищенные от пыли газы после групповых циклонов поступают на очистку от фтористых соединений в два последовательно установленных пенных абсорбера. В первом улавливается основное количество фтористых соединений. Данный абсорбер орошается циркуляционным раствором из сборника, в котором за счет подачи гидроксида аммония (аммиачной воды) с массовой долей аммиака 10–25% поддерживается pH раствора в пределах 5,5÷7,0. Гидроксид аммония подается с установки приготовления аммиачной воды. Во втором абсорбере улавливается оставшаяся часть фтористых соединений и аммиак, выделяющийся из циркуляционного раствора, орошающего первый абсорбер. Данный абсорбер орошается циркуляционным раствором, который подпитывается водой.

Очищенные газы проходят через осевой брызгоуловитель и с помощью вентилятора выбрасываются в атмосферу.

Отработанные абсорбционные стоки отправляются в цех нейтрализации и очистки промышленных стоков.

Отделение размола и фасовки готового продукта

Клинкер из печей обжига системой конвейеров транспортируется в отделение размола.

Клинкер транспортируется на классификатор, после чего в зависимости от крупности продукта поступает либо в силос для дальнейшей фасовки, либо на дополнительный помол в шаровые мельницы.

После шаровой мельницы продукт охлаждается в холодильных барабанах и пневмокамерными насосами измельченный продукт транспортируется в силос готового продукта.

Готовый продукт марки «Р» с силоса подается в бункера и с помощью упаковочной машины затаривается в мешки.

Запыленный воздух, отходящий от мельниц, бункеров, узлов транспортировки, пересыпки и затарки подвергается двухступенчатой очистке сначала в циклонах, а затем в рукавных фильтрах.

Запыленный воздух от узла грохочения подвергается одноступенчатой очистке в циклонах.

Отделение химводоподготовки

В отделении химводоподготовки производится приготовление питательной волы для питания котлов-утилизаторов и установки приготовления аммиачной воды.

Осветление воды осуществляется на механических фильтрах; фильтрующим материалом является кварцевый песок. Умягчение веды производится в Na-катионовых фильтрах.

Установка приготовления аммиачной воды

На установке осуществляется приготовление аммиачной воды для отделения абсорбции цеха КОФ.

Сущность технологического процесса получения гидрооксида аммония (аммиачной воды) заключается в испарении жидкого аммиака и последующем растворении газообразного аммиака в воде.

Процесс испарения жидкого аммиака и превращение его в газообразный протекает в теплообменнике с поглощением тепла; процесс растворения газообразного аммиака в воде — в абсорберах с выделением тепла.

Описание технологичсекого процесса производства ДФФ приведено в таблице 17.1.

Таблица 17.1 — Описание технологического процесса производства ДФФ

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Апатитовый концентрат, едкий натр, кварцсодержащая добавка, фосфорная кислота, сжатый воздух	Прием и хранение сырья	Апатитовый концентрат, едкий натр, кварцсодержащая добавка, фосфорная кислота	Пыль апатита	Бункерные траншеи, конвейеры, бункера, пневмокамерные насосы, ц/б насосы, силосы, циклон, рукавный фильтр, вентилятор, хранилища	
Газообразный аммиак, химочищенная вода	Приготовление аммиачной воды	Гидроксид аммония (аммиачная вода)	Газообразный аммиак	Теплообменник, абсорбер, ёмкости, насосы, дыхательные клапаны	
Апатитовый концентрат, едкий натр, кварцсодержащая добавка, фосфорная кислота, сжатый воздух, вода	Смешение: дозирование сырья и приготовление шихты	Пульпа, шихта	-	Автоматический весовой дозатор, смесители, циклон, рукавный фильтр, вентилятор	
Шихта, воздух для сжигания природного газа	Гидротермокислотная переработка шихты (обесфторивание)	Клинкер	Печные газы	Вращающаяся печь обжига, откатная горелка, рекуператоры	

Окончание таблицы 17.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Клинкер	Классификация. Фасовка готовой продукции	Готовый продукт марки G	Запыленный воздух	Бункера, питатели, конвейера, силосы, инерционный грохот, двухситный грохот, циклон, рукавный фильтр, вентилятор, магнитный железоотделитель	
Клинкер	Размол клинкера	Очищенный воздух, готовый продукт марки P	Пыль (запыленный воздух)	Конвейера, силосы, питатель, шаровая мельница, электромагнитный железоотделитель, циклон, рукавный фильтр, вентилятор	
Клинкер	Охлаждение клинкера	Охлажденный продукт	Пыль (запыленный воздух)	Холодильный барабан	
Продукт	Фасовка и хранение готового продукта	Продукт	Пыль	Фасовочная машина	
Отходящие из вращающейся печи газы, ретурная пыль, сжатый воздух аммиачная вода, оборотная вода	Очистка отходящих газов от пыли и фтористых соединений	Очищенные от пыли и фтористых соединений газы	Пыль, фтористые соединения, аммиак	Пыльная камера, котел-утилизатор, групповой циклон, пенный абсорбер, насосы, циркуляционные сборники, осевой брызгоуловитель, вентилятор	
Отходящие газы, образовавшиеся в печи	Утилизация тепла с получением перегретого пара	Охлажденные отходящие газы, перегретый пар со сниженным давлением	-	Котел-утилизатор, пароперегреватели, экономайзер, редукционная установка	
Вода из реки	Приготовление питательной воды	Питательная вода для котла-утилизатора	-	Механические фильтры, установка умягчения, емкости, насосы, подогреватель, деарационно-питательная установка	

Основное технологическое оборудование представлено в таблице 17.2.

Таблица 17.2 — Основное технологическое оборудование производства ДФФ

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Конвейер ленточный	Предназначен для транспортировки апатитового концентрата в бункер перегрузочного узла	Q = 240 т/ч; L = 156,7 м; B = 800 мм; Эл. двигатель: N = 55 кВт; n = 10 об/мин
Вентилятор	Предназначен для системы аспирации	Q = 10000 м^3/ч Напор- 2000 Па (200 кг/м^2) Эл. двигатель: N = 11 кВт; n = 1460 об/мин
Хранилище фосфорной кислоты	Предназначено для приема и хранения фосфорной кислоты	Диаметр – 9 м; H = 6 м; Vраб = 300 м^3; 1 мешалка Корпус: гумировка-«Полан-2М». Футеровка: керамическая плитка ПШ-1
Хранилище едкого натра	Предназначено для приема и хранения едкого натра	Ст. 20 Диаметр – 9 м;H= 6 м
Дозатор весовой автоматический	Предназначен для дозирования апатитового концентрата в двухвальный смеситель	Q = 20 т/ч; Температура = 80 °С; Эл. двигатель: SEW N = 0,37 кВт
Смеситель шнековый одновальный	Предназначен для смешивания пульпы апатит — ЭФК с едким натром и водой	Q = 12 т/ч, диаметр шнека = 600 мм; Эл. двигатель: 4А-160М-4, N = 18 кВт, n = 1500 об/мин
Смеситель шнековый двухвальный	Предназначен для смешивания апатитового концентрата с фосфорной кислотой и кварцевым песком	Сборка Корпус — 12Х18Н10Т Валы — 06ХН28МДТ Q = 12 т/ч, диаметр шнека = 600 мм; Эл. двигатель: АО2–82–4, N = 22 кВт, n = 1500 об/мин
Печь вращающаяся с пыльной камерой	Предназначена для гидротермокислотной переработки шихты обесфторивания шихты	Сборка Корпус — ст. 3. Подрекуператорная обечайка — ст. 09Г2С-3; футеровка корпуса — кирпич шамотный и периклазо-хромитовый; футеровка пыльной камеры — кирпич шамотный Q = 12 т/ч; диаметр = 3,6 м; L = 100 м; Число оборотов от 0,647 до 0,43 об/мин

Окончание таблицы 17.2

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Котел-утилизатор	Предназначен для охлаждения отходящих газов и получения пара	Сборка корпус – ст. 25 Q по пару = 12 т/ч; температура на входе не более 830 °С Давление 1,4 МПа; габариты: (6,0 × 4,8 × 13,5) м
Грохот инерционный	Предназначен для предварительной классификации готового продукта	Q = 70 т/ч; Эл. двигатель 4А180М4У3 N = 15 кВт, n = 730 об/мин.
Абсорбер	Предназначен для очистки отходящих газов от фтористых соединений	Корпус – ст. 3 Футеровка Диаметр = 4,8 м, Н = 16,7 м; Разряжение: 0,0350–0,065 кгс/см^2
Брызгоуловитель осевой	Предназначен для отделения капель жидкости от газовой смеси	корпус-ст3 Закручиватель — ст. 12Х18Н10Т Гуммировка — резина ИРП-1390 Химзащита — грунт ХС-01, эмаль ХВ-124 Диаметр 1,6 м; высота 6 м
Мельница шаровая	Предназначена для размола клинкера	Q = 45 т/ч; диаметр = 2,6 м; L = 13 м n главного привода = 18,53 об/мин; n вспомогат. привода = 0,233 об/мин Сборка корпуса — ст. 3 Футеровка – бронеплиты ст. Г13Х2Л
Барабан холодильный	Предназначен для охлаждения продукта перед подачей его в бункер готовой продукции	Диаметр = 2,2 м, L = 20 м; Q = 45 т/ч,
Упаковочная машина	Предназначена для фасовки готового продукта	Q = 1200–1400 мешков/ч; число штуцеров: 6
Агрегат фильтровальный	Предназначен для улавливания пыли	Q = 1500 м^3/ч Р = 0,02 кгс/см^2 N = 15 кВт

17.1.2 Производство фосфатов обесфторенных кормовых (кормовой монокальцийфосфат)

Монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, монодикальцийфосфат кормовой — высококонцентрированные минеральные добавки, содержащие два основных питательных элемента: фосфор и кальций. Способ производства: нейтрализация полифосфорной кислоты мелом с последующей сушкой продукта.

Гибкая технологическая схема предназначена для выпуска монокальцийфосфата (МКФ), монодикальцийфосфата (МДКФ) и дикальцийфосфата (ДКФ) с использованием плужного смесителя без стадии дозревания.

Дозировка мела и ретура в смеситель производится ленточными дозаторами.

Сушка продукта производится в сушильном барабане с помощью газового калорифера.

Далее происходят предварительная классификация продукта на грохоте и размол крупной фракции.

Охлаждение и дополнительная классификация МКФ и МДКФ производятся в аппарате «КС», дополнительная классификация ДКФ производится на грохоте.

Отходящие газы после БГС, аппарата КС и системы аспирации проходят сухую очистку в циклонах и мокрую очистку в АПС.

Очистка парогазовой смеси из плужного смесителя производится в аппарате «Вентури».

Получение фосфатов кальция основано на нейтрализации фосфорной кислоты природным мелом и/или известняком.

При нейтрализации одного иона водорода фосфорной кислоты (pH — 3,0÷4,0) происходит образование монокальцийфосфата по реакции:

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2 + 61{,}5 \text{ кДж}.$$

Реакция экзотермична (протекает с выделением тепла).

При температуре выше 120 °С образуется безводный монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, при температуре более 160 °С — кислый пирофосфат кальция $CaH_2P_2O_7$.

При замещении двух водородов фосфорной кислоты кальцием в процессе нейтрализации фосфорной кислоты мелом (pH — 5,5÷6,5) образуется дикальцийфосфат по реакциям:

$$CaCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + H_2O + CO_2,$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 \rightarrow 2CaHPO_4 + CO_2.$$

Эти реакции также сопровождаются выделением тепла, но в меньшей степени, чем при образовании монокальцийфосфата. В системе $CaO – P_2O_5 – H_2O$ ниже 36 °С стабилен $CaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (брушит), при более высокой температуре — $CaHPO_4$ (монетит).

При 40÷50 °С $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ осаждается как метастабильная (неустойчивая) фаза.

При более высокой температуре выделяется безводная соль. При температуре более 175 °С происходит отщепление конституционной воды с образованием пирофосфата кальция $CaH_2P_2O_7$.

В воде монокальцийфосфат обладает инконгруентной растворимостью с образованием $CaHPO_4$ и свободной H_3PO_4:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O \rightarrow CaHPO_4 + H_3PO_4.$$

Максимальная концентрация $Ca(H_2PO_4)_2$ в водном растворе, при которой визуально не наблюдается выделение в твердую фазу $CaHPO_4$, находится в диапазоне 8–10% (в зависимости от температуры).

Дикальцийфосфат растворяется в воде незначительно ($2{,}7 \cdot 10^{-3}$ %).

С повышением температуры растворимость его снижается.

При нейтрализации фосфорной кислоты мелом в избыточном количестве (125÷175%) по отношению к норме на образование монокальцийфосфата (на замещение кальцием одного иона водорода кислоты) может быть получен смешанный продукт — монодикальцийфосфат (pH — 3,8÷4,5).

Соотношение моно - и диформ может колебаться в широких пределах.

Наибольшее предпочтение в странах Евросоюза отдается марке монодикальцийфосфата, содержащей 50% моно- и 50% дикальцийфосфата.

Примеси, содержащиеся в фосфорной кислоте и меле в процессе нейтрализации, вступают во взаимодействие по реакциям:

$$MgCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2$$

(при получении монокальцийфосфата);

$$MgCO_3 + H_3PO_4 \rightarrow MgHPO_4 \cdot 3H_2O + CO_2$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

(при температуре свыше 100 °С).

При температуре менее 100 °С образуется примесь ардеалита $CaSO_4 \cdot CaHPO_4 \cdot 4H_2O$, что, как правило, имеет место при производстве ди- и монодикальцийфосфатов.

Примеси полуторных окислов осаждаются в виде аморфных фосфатов:

$$AlPO_4 \cdot 2H_2O \text{ и } FePO_4 \cdot 2H_2O.$$

Примеси фтора осаждаются в основном в виде фторида и кремнефторида кальция:

$$CaCO_3 + 2HF \rightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + H_2SiF_6 \rightarrow CaSiF_6 + CO_2 + H_2O.$$

Для обеспечения минимального содержания свободной фосфорной кислоты в монокальцийфосфате и монодикальцийфосфате и полного её отсутствия в дикальцийфосфате процесс нейтрализации кислоты ведется, как правило, с небольшим избытком мела до содержания его в готовом продукте до 1÷3%.

На скорость и степень разложения мела фосфорной кислотой и гранулообразование значительное влияние оказывают: дисперсность мела, влажность реакционной массы в смесителе, количество ретура, подаваемого на стадию разложения, интенсивность перемешивания реагентов. Для достижения приемлимых показателей разложения мела предусматривается использование мела с содержанием не более 3 % частиц размером более 100 мкм. Наибольшее влияние на степень разложения реагентов и гранулоообразование оказывает влажность реакционной массы в смесителе, которая обеспечивает максимальную скорость диффузии раствора монокальцийфосфата к зернам $CaCO_3$ через мелкокристаллические слои $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2$.

Технологическая схема производства фосфатов кальция включает следующие основные стадии:

– узел приема и подачи мела на производство;

– узел приема и подачи фосфорной кислоты;

– узел нейтрализации, сушки и грануляции;

– узел подачи топочных газов в БГС;

– узел классификации;

– узел очистки отходящих газов;

– узел фасовки и отгрузки готового продукта.

Схема процесса производства фосфатов обесфторенных кормовых представлена на рисунке 17.2.

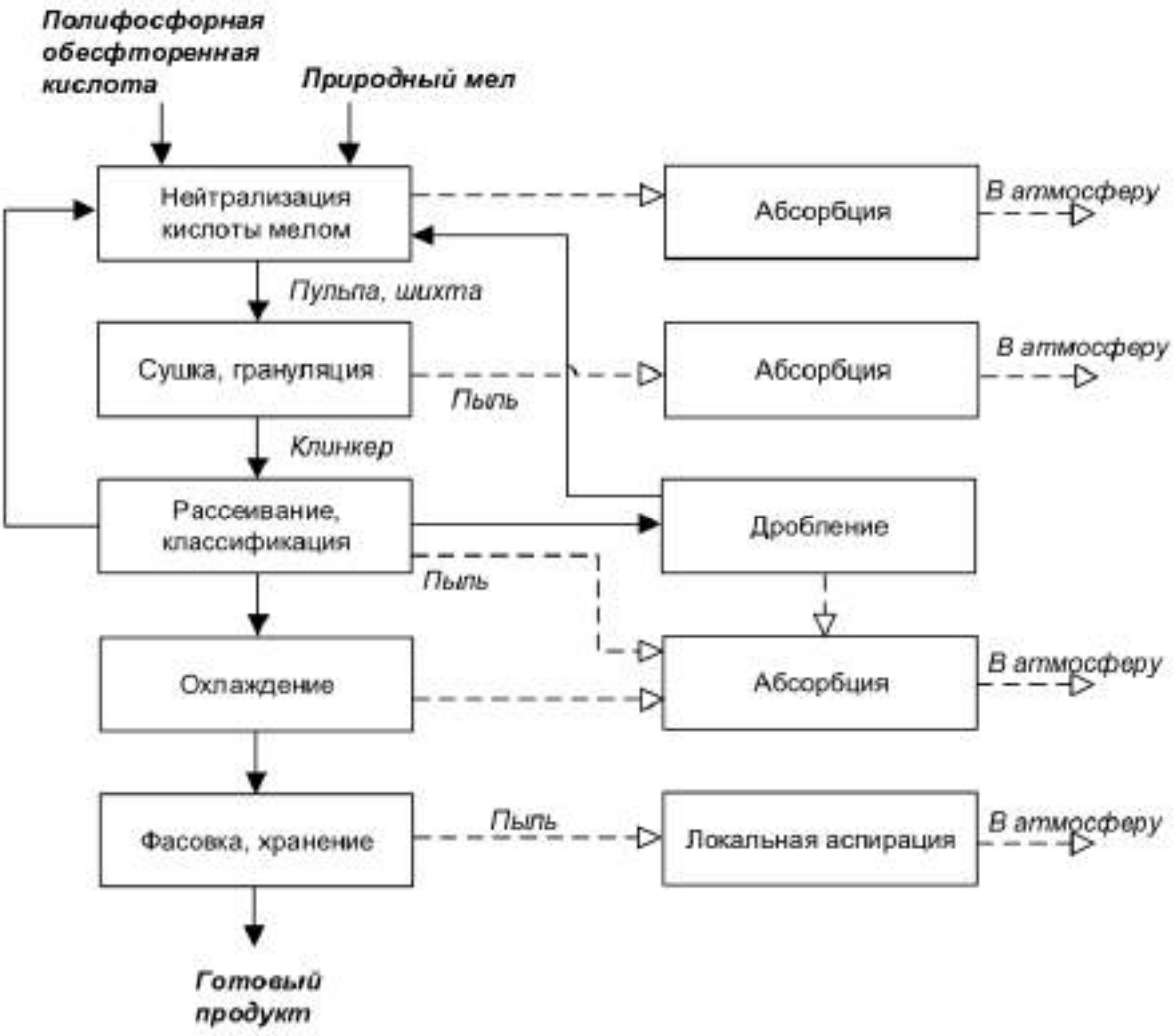

Рисунок 17.2 — Процесс производства фосфатов обесфторенных кормовых

Узел приема и подачи мела на производство

Мел природный технический зафасованный в биг-бэги по 0,5–1,5 т поступает на склад цеха по производству кормовых фосфатов кальция автомобильным транспортом.

Узел приема и подачи фосфорной кислоты на производство

Обесфторенная фосфорная кислота с содержанием около 62÷64 % P_2O_5 (ФК) поступает по трубопроводу в приемный сборник фосфорной кислоты.

Приемный сборник стальной футерованный снабжен перемешивающим устройством.

Из приемного сборника фосфорная кислота подается в плужный смеситель.

Узел нейтрализации, сушки и грануляции

Мел из элеватора поступает в бункерный виброактиватор.

Ретур, состоящий из части готового продукта (отбор после грохота), пыли фосфатов кальция из циклонов и некондиционного продукта узла классификации, поступает в бункерный виброактиватор.

Далее мел и ретур параллельно поступают на ленточные дозаторы.

Запыленный воздух от виброактиваторов и дозаторов поступает на сухую очистку в циклон.

После дозаторов мел и ретур в заданном соотношении смешиваются в винтовом конвейере и далее по течке поступают в плужный смеситель «Lödige». Регулирование производительности осуществляется за счет изменения числа оборотов основного ротора с плужками автоматическим преобразователем частоты.

В плужном смесителе происходит разложение мела обесфторенной фосфорной кислотой с одновременным гранулированием реакционной массы при определенной влажности для каждого вида фосфатов кальция. Заданная влажность реакционной массы в смесителе поддерживается подачей в него абсорбционных стоков. Запыленные водяные пары совместно с выделяющимся при разложении мела углекислым газом, поступают на систему очистки.

Из плужного смесителя реакционная масса подается в сушильный барабан БГС. Сушка реакционной массы осуществляется топочными газами.

Высушенный и гранулированный в барабане продукт с температурой 70÷100 °С и влажностью не более 3%, через течку поступает в элеватор и далее направляется на узел классификации.

Газы после сушильного барабана с температурой 90÷120 °С направляются на узел очистки отходящих газов.

Узел подачи топочных газов в БГС

Топочные газы для сушки продукта при температуре 300÷600 °С поступают прямотоком из газового калорифера. Температура топочных газов на выходе из сушильного барабана составляет 90÷120 °С.

Узел классификации

После БГС продукт подается в грохот.

Крупная фракция продукта (более 2 мм) после рассева поступает на размол на цепные дробилки. Дробленый материал по течкам поступает в ретур.

Часть продукционной фракции 0–2 мм после грохота при помощи поворотной заслонки может подаваться на скребковые конвейеры и через виброактиватор и дозатор возвращаться в смеситель в качестве ретура.

Остальная часть фракции 0–2 мм из грохота в случае получения монокальцийфосфата и монодикальцийфосфата через поворотную заслонку подается в сепаратор-холодильник «кипящего слоя» (КС).

Воздух для охлаждения и отдувки подается в классификатор вентилятором.

В сепараторе-холодильнике наряду с охлаждением продукта до температуры не более 60 °С происходит отдувка гранул от пылевой фракции (отдуваются частицы размером менее 0,2 мм).

Товарная фракция направляется на узел фасовки готового продукта.

Узел очистки отходящих газов

Газы после сушильного барабана проходят сухую очистку в циклоне и далее поступают на систему мокрой очистки газов. Уловленная пыль продукта в циклоне через шлюзовой питатель поступает в скребковый конвейер и возвращается в смеситель в качестве ретура.

Аспирационная очистка запыленного воздуха от элеваторов, грохотов, бункеров узла отгрузки готового продукта производится в сухом одиночном циклоне. Частично очищенный воздух после циклона подается на абсорбцию в АПС.

Уловленная в циклоне пыль продукта возвращается в смеситель «Lödige» в качестве ретура.

Запыленный воздух после сепаратора-холодильника проходит сухую очистку в циклоне и далее подается на основную систему мокрой очистки газов в абсорбер АПС. Уловленная в циклоне пыль продукта возвращается в смеситель «Lödige» в качестве ретура.

Газы после сухой очистки в циклонах и парогазовая смесь от баковой аппаратуры проходят мокрую очистку в аппарате АПС. Подача раствора на АПС осуществляется из сборника абсорбционного раствора. Отработанный раствор из АПС стекает в абсорбционный сборник.

Избыток абсорбционных стоков подается в плужный смеситель.

Очищенные газы после основной системы мокрой очистки хвостовым вентилятором выбрасываются в выхлопную трубу.

Запыленные водяные пары из смесителя совместно с выделяющимся при разложении мела углекислым газом поступают на систему мокрой очистки газов, состоящей из скруббера «Вентури» и брызгоуловителя.

Орошение «Вентури» осуществляется посредством ввода в него через форсунку всей подпиточной воды, требующейся для подачи в технологический процесс.

Газы после мокрой системы очистки выбрасываются в атмосферу вентилятором через выхлопную трубу.

Описание технологического процесса приведено в таблице 17.3.

Таблица 17.3 — Описание технологического процесса производства дефторированных фосфатов

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
ПФК МЕЛ	Прием сырья	Сырье	Пыль, проливы	Емкости, дозаторы, бункера	
ПФК МЕЛ	Нейтрализация	Реакционная масса	P_2O_5 брызги	Смеситель	
Реакционная масса	Сушка	Гранулированный продукт	Пыль	Сушильный барабан	
Продукт	Рассев	Фракции продукта	Пыль	Грохота	
	Дробление		Пыль	Дробилки	
Продукт	Охлаждение	Продукт	Пыль	Классификатор	
Продукт	Фасовка	Готовый продукт	Пыль	Фасовочная машина	
—	Складирование	Готовый продукт	—		
—	Отгрузка	Готовый продукт	—	Мостовой кран	

17.1.3 Производство триполифосфата натрия

Триполифосфат натрия, благодаря своей способности удерживать во взвешенном состоянии суспензии многих труднорастворимых соединений, широко применяется совместно с органическими поверхностно-активными веществами в качестве активного компонента синтетических моющих и чистящих средств — в большинстве последних триполифосфат натрия составляет до 50% от массы. Триполифосфат натрия применяется также в нефте- и горнодобывающей промышленности, в производстве синтетического каучука, в текстильной и кожевенной промышленности в качестве диспергатора, в лакокрасочной промышленности в качестве эмульгатора, при производстве цемента, в бумажной промышленности, производстве керамики и др.

Технология производства триполифосфата натрия состоит из следующих основных этапов:

– нейтрализации фосфорной кислоты (первая стадия);

– упарки разбавленных растворов;

– второй стадии нейтрализации;

– получения триполифосфата натрия;

– очистки отходящих газов.

Поточная схема процесса производства триполифосфата натрия приведена на рисунке 17.3.

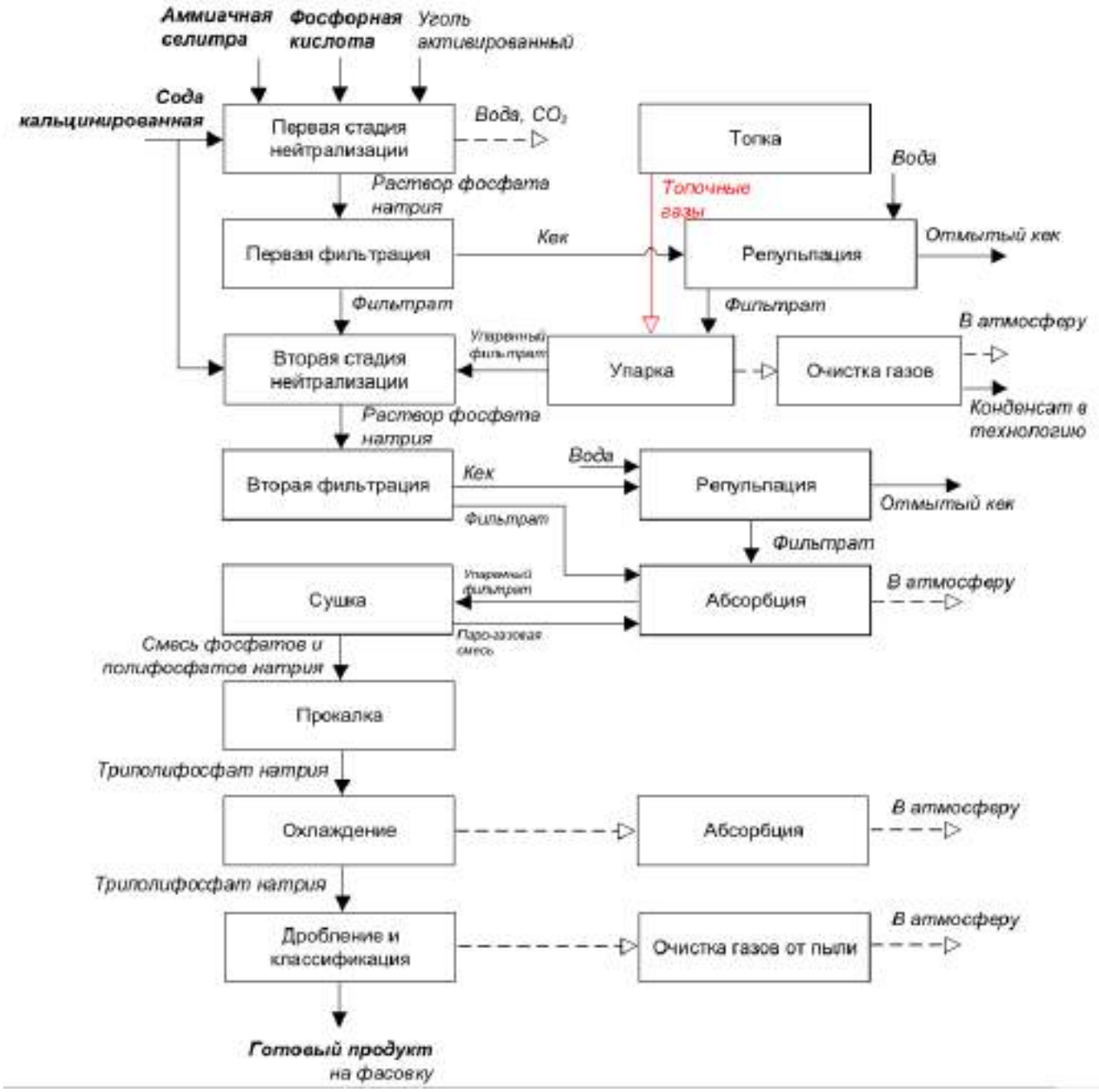

Рисунок 17.3 — Принципиальная схема производства ТПФН

Прием сырья

Очищенная от взвеси обессульфаченная экстракционная фосфорная кислота поступает в первый реактор каскадного реакторного узла. Сода с помощью пневмонасоса по пневматическому трубопроводу перекачивается в расходные бункеры каскадного реакторного узла через разгрузители. Очищенный воздух из-под крышки бункера очищается в рукавных элементах и выбрасывается в атмосферу. Кроме этого, сода, уловленная рукавным фильтром, возвращается в шнек подачи соды. Отработанный воздух, выходящий из-под крышек бункеров, очищается от пыли в рукавных фильтрующих элементах, установленных на крышках бункеров, после чего выбрасывается в атмосферу.

Аммиачная селитра прибывает в крытых железнодорожных вагонах упакованная в мешки и разгружается на склад готовой продукции, откуда по мере необходимости доставляются в операционный цех. Активный уголь, упакованный в мешки, привозится на склад автотранспортом.

Первая стадия нейтрализации фосфорной кислоты

В отличие от реакторных узлов второй стадии нейтрализации, работающих периодически, каскадный реакторный узел приспособлен для непрерывной работы. Сода из бункера поступает на весовой дозатор. Весовой дозатор подает соду во второй реактор реакторного каскада в таком соотношении с количеством подаваемой фосфорной кислоты, чтобы обеспечить необходимое значение pH суспензии. Фосфорная кислота для нейтрализации подается в первый реактор каскада и по перетоку постоянно перетекает во второй реактор, где происходит реакция нейтрализации фосфорной кислоты содой. Для предотвращения выброса пены из реактора уровень в нем не должен превышать 1,5 м. Для уменьшения пенообразования может дополнительно применяться синтетический пеногаситель на основе кремнийсодержащих полимеров.

Нейтрализованная пульпа из второго реактора по нижнему перетоку поступает в реактор № 3 каскада. Из этого реактора часть готовой пульпы при помощи погружного насоса возвращается во второй реактор. Готовая пульпа при помощи насоса постоянно откачивается в промежуточную емкость.

Дозировка реагентов осуществляется таким образом, чтобы обеспечить величину pH суспензии от 4,7 до 5,2 ед. pH, что отвечает «металлическому титру» (атомному соотношению Na:P), близкому к единице.

На первой стадии нейтрализации происходят следующие физико-химические превращения:

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 = 2NaH_2PO_4 + H_2O + CO_2,$$

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 \downarrow + H_2O + CO_2,$$

$$2Ca(H_2PO_4)_2 + Na_2CO_3 = 2CaHPO_4 \downarrow + 2NaH_2PO_4 + H_2O + CO_2,$$

$$Fe,Al(H_2PO_4)_3 + Na_2CO_3 = Fe,Al(PO_4) \downarrow + 2NaH_2PO_4 + H_2O + CO_2,$$

$$CaSO_4 * 2H_2O + Na_2CO_3 + H_3PO_4 = CaHPO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

В результате в осадок выделяется основное количество примесных компонентов фосфорной кислоты: фосфаты кальция (около 90%), алюминия и железа (около 98%), а также кремнефториды щелочных металлов (около 90%) и образуется суспензия с соотношением Ж:Т от 10 до 15. Нейтрализация сопровождается выделением значительного количества CO_2 (до 40 м^3 на 1 т кислоты) и, как следствие, вспениванием реакционной массы. Во избежание выброса пены степень заполнения реактора не должна превышать 70%.

На первой стадии нейтрализации происходит удаление из фосфорной кислоты фтора в виде кремнефторида натрия. Растворимость кремнефторида натрия уменьшается с увеличением pH суспензии; при значениях pH от 4,0 до 5,0 содержание фтора в растворе минимально. При значениях pH более 5,5 осадок кремнефторида натрия разлагается по реакции:

$$Na_2SiF_6 + 4Na_2HPO_4 + 2H_2O = 6NaF + SiO_2 \downarrow + 4NaH_2PO_4.$$

Фтор в виде фторида натрия (NaF) переходит в жидкую фазу (концентрация фтора увеличивается). В связи с этим необходимо особое внимание обращать на качество фильтрата первой стадии нейтрализации, не допуская значительного количества взвесей.

Для очистки фосфорнокислотных растворов от окрашивающих примесей используется активный уголь.

Готовая пульпа первой ступени, поступающая из реакторных узлов высоконапорным насосом, под давлением нагнетается в один из двух автоматизированных плиточно-рамных фильтр-прессов периодического действия. При необходимости суспензия в емкости подогревается острым паром.

Фильтр-пресс первой ступени нейтрализации представляет собой аппарат горизонтального типа с подвижными фильтровальными плитами, скользящими на роликах по направляющей. Разделение суспензии осуществляется через фильтровальную салфетку, изготовленную из суперкаландрированной полипропиленовой ткани и крепящуюся на поверхности плиты. Аппарат работает в режиме фильтрование — продувка — разгрузка. После накопления слоя осадка в межрамном пространстве фильтра и снижения производительности по суспензии до 9 $м^3$/ч подача пульпы в него прекращается.

Осадок с влажностью от 30 до 40% путем последовательного автоматического разъединения плит сбрасывается в бункер фильтра, снабженный винтовым шнеком. Последним осадок по мере поступления перемещается в течку, через которую он сбрасывается в емкость с установленной лопастной мешалкой, где смешивается с промышленной водой с образованием пульпы. Пульпа кека при помощи погружных насосов подается в бак и также перефильтровывается на фильтр-прессе.

Репульпированный шлам при помощи погружных насосов по мере накопления откачивается в приемный бак репульпированного шлама. Пульпа шлама фильтруется на фильтр-прессе. Отфильтрованные растворы промывки шлама сливаются через сборный коллектор фильтра в баки фильтрата. Отмытый осадок при помощи винтового шнека, установленного под бункером фильтра, сбрасывается на репульпацию в насос - дробилку мокрого размола, где он смешивается с подгипсовой водой с образованием суспензии отмытого шлама. Полученная водная пульпа шлама по линии насосом-дробилкой откачивается в бак. Поступающая в бак пульпа отмытого шлама непрерывно откачивается в бак гидрошлама схемы получения экстракционной фосфорной кислоты.

Упарка разбавленных растворов

Для повышения концентрации растворов после фильтрации репульпированного шлама на фильтр-прессе № 5 используется установка упарки растворов фосфатов натрия топочными газами с мощностью по упаренной воде до 14 т/ч.

Фильтрат от фильтр-пресса № 5, представляющий собой разбавленный раствор фосфатов натрия (преимущественно мононатрийфосфата NaH_2PO_4), накапливается в баках-сборниках фильтрата. Из приемных баков раствор, имеющий температуру 50–60 ˚С, при помощи горизонтального насоса с постоянным регулируемым расходом подается во входной коллектор теплообменного аппарата. В этот же коллектор поступает и горячий раствор из нижней части испарителя. Фильтрат и циркуляционный раствор смешиваются в коллекторе перед теплообменником, нагреваются в трубках и поступают по раздельным линиям в газоход и на верхнюю решетку испарителя.

Нагрев растворов производится паром, поступающим в межтрубное пространство теплообменника. Температура технологических растворов на входе в теплообменник составляет 60÷ 70 °С, на выходе — 90÷99 °С. Отвод парового конденсата производится через конденсатоотводчик в бак-сборник конденсатора. Нагретый раствор подается в испаритель.

Испарение воды в аппарате происходит за счет тепла топочных газов, получаемых в результате сгорания природного газа в топке. Первичный и вторичный воздух для сжигания природного газа поступает в топку от дутьевого вентилятора.

Топочные газы направляются в нижнюю часть испарителя. Регулирование температуры топочных газов в указанном диапазоне проводится за счет изменения расхода газа и вторичного воздуха.

Испаритель представляет собой аппарат пенного типа с двумя провальными решетками. Для снижения температуры топочных газов на входе в аппарат часть оборотных растворов разбрызгивается форсункой в вертикальном участке газохода, соединяющего топку и испаритель. Частично охлажденные газы с брызгами раствора проходят над поверхностью раствора и уносятся в вертикальную часть аппарата, снабженную двумя щелевыми решетками. Горячий раствор из теплообменного аппарата подается на верхнюю решетку аппарата. Попадая на поверхность решетки, раствор в восходящем потоке газа создает кипящий слой из крупных капель, интенсивно испаряющих воду. Избыток раствора постоянно проваливается через щели на нижнюю решетку, создавая кипящий слой в средней части аппарата, и далее собирается в нижней части аппарата, представляющей из себя накопительный бак.

Упаренные растворы имеют высокую температуру (70–80 °С). Для предотвращения накопления осадков в баке-сборнике и испарителе необходимо периодически проводить их осмотр и чистку. Большое количество нерастворимого осадка и быстрое зарастание установки указывает на большое количество осадка в исходном растворе, вызванное, например, разрывами ткани на фильтр-прессе.

Охлажденные до температуры не более 90 °С топочные газы с парами и брызгами раствора проходят через брызгоуловитель с сепаратором, встроенные в верхнюю часть испарителя. Капли раствора отбрасываются направляющими пластинами сепаратора к стенкам брызгоуловителя и стекают с них обратно на верхнюю решетку аппарата.

Тепло, уносимое из испарителя с газами в виде пара, утилизируется в конденсаторах. Подпитка конденсаторов производится подгипсовой водой или водой заводского водооборота. Нагрев воды в конденсаторах осуществляется за счет конденсации водяного пара из влажного горячего воздуха, выходящего из испарителя; нагретая до температуры порядка 70 °С вода стекает в нижнюю конусную часть аппарата, и через гидрозатвор попадает в оборотные баки. Из оборотных баков нагретая вода подается в бак кислой воды производства экстракционной фосфорной кислоты или для репульпации шлама.

Охлажденные в конденсаторе газы выбрасываются в атмосферу хвостовым вентилятором.

Вторая ступень нейтрализации

Фильтрат первой ступени по мере необходимости погружным насосом откачивается в операционный цех. Из сборника щелок первой ступени периодически направ-

ляется в реакторы-нейтрализаторы второй ступени, куда с помощью дозаторов вводится оставшееся количество соды для доведения pH суспензии до 6,5 ед. («металлический титр» от 1,60 до 1,65). В процессе нейтрализации раствора дигидрофосфата натрия по реакции:

$$3NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 = NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$$

получается смесь ортофосфатов натрия в соотношении, необходимым для получения триполифосфата натрия.

Одновременно происходит разложение остатка растворенных кремнефторидов:

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2CO_3 = 6NaF + SiO_2 + 2CO_2.$$

Часть образовавшихся фторидов реагирует с остатками фосфата кальция с осаждением нерастворимого CaF_2:

$$2NaF + CaHPO_4 = Na_2HPO_4 + CaF_2.\downarrow$$

В осадок выделяются также оставшиеся в растворе $CaHPO_4$ и $(Al, Fe)PO_4$.

Примерное распределение потока соды между обеими ступенями нейтрализации отвечает отношению 2 : 1.

Полученная в реакторах суспензия погружными насосами подается в бак–усреднитель, снабженный змеевиком, а также паровым барботером для поддержания температуры в пределах от 70 до 80 °С.

Далее суспензия горизонтальным высоконапорным насосом подается на фильтр-прессы второй ступени нейтрализации, работающие в режиме фильтрование-продувка-разгрузка. Во время разгрузки осадок поступает в бункер и удаляется при помощи винтового шнека в течку, из которой насосом-дробилкой поступает в баки-репульпаторы. Фильтрат, поступающий из фильтра в дальнейшую переработку, должен быть прозрачным, поскольку появление нерастворимого остатка приведет к ухудшению качества триполифосфата натрия.

В баки, зумпфы, реакторы периодически загружается аммиачная селитра в количестве от 2 до 4 кг на 1 т получаемого продукта. Добавление аммиачной селитры необходимо для окисления органических и других примесей, придающих цветность продукту, а также для повышения содержания триполифосфата натрия. Кроме аммиачной селитры, в реакторы второй стадии дозируют активный уголь.

При охлаждении из растворов второй стадии нейтрализации выпадают кристаллы смешанных фосфатов натрия, которые могут привести к забивке аппаратуры, появлению гарнисажа в баках, изменению состава раствора. С целью избежания этих явлений растворы и пульпы второй стадии нейтрализации подогреваются паром.

Отфильтрованные щелока второй стадии нейтрализации после фильтрации на пресс-фильтрах имеют концентрацию от 15 % P_2O_5. Для увеличения концентрации растворов, подаваемых на сушку, до значений 24,0 % P_2O_5 и более они предварительно упариваются за счет использования тепла отходящих газов аппаратов БГС. С этой целью щелока из бака–сборника фильтратов направляются в системы абсорбции аппаратов БГС. Насос непрерывно подает щелока на орошение аппаратов «Вентури», в которых происходит испарение воды, а также поглощение из отходящих газов не задержанной в циклоне пыли триполифосфата натрия и фтористых газов. За счет упарки щелоков увеличивается концентрация P_2O_5.

Получение триполифосфата натрия

Очищенный от примесей щелок примерного состава $NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4$, содержащий сульфат натрия, а также незначительные количества остальных примесей насосом подается на мокрую абсорбцию сушильных и прокалочной систем, где он дополнительно упаривается и растворяет в себе пыль триполифосфата натрия. За счет этого концентрация раствора повышается до 24÷25% P_2O_5. Далее щелока через пневматические форсунки направляется в аппараты БГС сушильного цикла.

При сушке и прокалке продукта протекает сложная химическая реакция с образованием промежуточных форм — пирофосфатов натрия и в конечном итоге триполифосфата натрия:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O \text{ (при температуре 200 °C)}$$

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O \text{ (в области 160–240 °C)}$$

$$2NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 = 2\ Na_3HP_2O_7 + 2\ H_2O \text{ (при температуре 200 °C)}$$

$$2Na_4P_2O_7 + Na_2H_2P_2O_7 = 2Na_5P_3O_{10} + H_2O.$$

При избытке мононатрийфосфата (металлический титр ниже 1.64) параллельно протекает реакция:

$$Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow (NaPO_3)_n + H_2O$$

с образованием малорастворимого полифосфата натрия. Повышение температуры продукта выше 350 $^{\circ}C$ также способствует протеканию этого процесса.

При этом прозрачность водного раствора получающегося триполифосфата натрия уменьшается.

Раствор через форсунку распыляется сжатым воздухом на завесу, которая образуется за счет захвата находящегося в аппарате сухого материала подъемно-лопастной насадкой и его ссыпания вниз в результате вращения барабана.

Завеса частиц материала, на которую осуществляется подача раствора, обеспечивает развитую поверхность контакта фаз, быструю сушку и требуемый гранулометрический состав полупродукта (от 1 до 5 мм). Сушка материала осуществляется горячими топочными газами, полученными при сжигании природного газа в топке. Высушенный продукт из разгрузочной камеры сушильных барабанов транспортируется на сборный ленточный конвейер и далее подается в загрузочную камеру прокалочного аппарата БГС.

Реакция образования триполифосфата натрия на 90–95% проходит уже в сушильных барабанах. Это происходит из-за большого времени нахождения материала внутри барабана (за счет обратного шнека и подпорного кольца), высокой температуры на входе в барабан, а также из-за значительного содержания паров воды, которые играют роль катализатора. Процесс дегидратации смеси ортофосфатов протекает в диапазоне температур от 300 до 450 °C. Указанная температура обеспечивается за счет подачи прямотоком в барабан топочных газов с температурой от 900 до 1000 °C. Температура газов на выходе из сушильного барабана находится в интервале от 240 до 280 °C.

В прокалочном барабане завершаются процессы дегидратации ортофосфатов и образования конденсированных форм (в основном триполифосфата), а также протекает процесс образования первой формы триполифосфата натрия.

Температура отходящих газов на выходе из прокалочного барабана должна быть в интервале от 300 до 400 °С. Горячий материал поступает в холодильник кипящего слоя. Холодильник кипящего слоя представляет собой противоточный аппарат воздушного охлаждения. Горячий продукт через затворный механизм поступает на наклонную верхнюю решетку аппарата, где он продувается и транспортируется к противоположному концу аппарата в кипящем слое при помощи воздуха, поступающего из-под решетки. Нагретый воздух очищается от пыли в групповом циклоне и в мокром абсорбере, затем при помощи вентилятора выбрасывается в атмосферу.

Охлажденный продукт из холодильника направляется на технологические цепочки получения порошкового и гранулированного триполифосфата натрия.

При получении порошкового продукта триполифосфат натрия поступает на две молотковые мельницы. Измельчение материала в мельницах происходит за счет помола гранул продукта вращающимися билами мельницы; мелкие частицы воздушным потоком выносятся в циклон, где происходит разделение готового продукта и воздуха. Размолотый триполифосфат натрия из циклона направляется на склад. Очищенный воздух из циклона вентилятором направляется обратно в мельницу.

Измельченный продукт, поступающий на склад, направляется либо в бункеры затарки с последующей упаковкой в полипропиленовые контейнеры или мешки, либо для последующей отгрузки готового продукта навалом.

При получении гранулированного триполифосфата натрия продукт поступает на молотковые дробилки. Для обеспечения максимального выхода товарного продукта в дробилке не устанавливается сито. Измельченный продукт подается в пневмоклассификатор. В пневмоклассификаторе за счет многократного пересеивания частиц продукта на внутренних насадках происходит эффективное отделение пыли (частиц с размерами до 0,25 мм) от крупных гранул потоком воздуха, поступающего под решетку классификатора из атмосферы цеха. Отделение пыли от воздуха осуществляется в циклонах и рукавном фильтре; очищенный от пыли воздух выбрасывается при помощи вентилятора через выхлопную трубу в атмосферу.

Очищенный от пыли гранулированный триполифосфат натрия поступает из пневмоклассификатора на грохоты. Для получения товарного триполифосфата натрия содержание мелких частиц на входе в грохот не должно превышать 2%. Содержание последних определяется расходом воздуха, проходящего через пневмоклассификатор: увеличение расхода воздуха уменьшает содержание пыли в продукте.

Продукт, проходя через грохот, разделяется на два потока: крупные частицы, отсеянные на сетке, а также пыль возвращаются на конвейер, товарная фракция грохота посредством транспортера направляется в бункер гранулированного продукта. По мере необходимости продукт из бункера посредством ленточного конвейера затаривается в полипропиленовые контейнеры.

Газоочистка

Горячие дымовые газы, выходящие из сушильного барабана с температурой от 220 до 250 °С и содержащие пары воды и пыль фосфатов, подвергаются очистке от пыли в одиночном циклоне, снабженном двойным пылевым затвором.

Газы протягиваются хвостовыми вентиляторами через установку абсорбции, орошаемую циркулирующими растворами. Установка включает абсорбер Вентури, брызгоуловитель и бак сбора абсорбционной жидкости. Растворы разбрызгиваются в

верхней части абсорбера Вентури форсункой; проходя совместно с нагретыми газами через аппарат, растворы поглощают пыль и частично упариваются, а затем сливаются в бак-сборник. Брызги упаренных растворов частично уносятся потоком газа в брызгоуловитель, где улавливаются и через слив в нижней части стекают в бак-сборник. Очищенные газы после брызгоуловителя хвостовыми вентиляторами направляются в высотную выхлопную трубу и выбрасываются в атмосферу.

Отходящие газы узла прокалки очищаются по аналогичной схеме. Газы с температурой от 300 до 400 °С проходят последовательно одиночный циклон, орошаемый абсорбер, брызгоуловитель и вентиляторами выбрасываются в атмосферу. Орошение абсорбера осуществляется циркулирующими растворами, которые выводятся в бак щелоков.

Доочистка воздуха от пыли триполифосфата натрия, выбрасываемого после группового циклона после холодильника кипящего слоя, осуществляется в мокром абсорбере с провальной решеткой. Запыленный воздух входит через штуцер нижней части аппарата. На верхнюю часть щелевой решетки аппарата постоянно подается циркулирующий раствор из бака-сборника.

Описание технологического процесса получения триполифосфата натрия приведено в таблице 17.4.

Таблица 17.4 — Описание технологического процесса производства триполифосфата натрия

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Na_2CO_3, уголь активированный, аммиачная селитра, H_3PO_4	Прием и хранение сырья	Na_2CO_3, уголь активированный, аммиачная селитра, H_3PO_4		Емкости с перемешивающими устройствами	
Na_2CO_3, , H_3PO_4	1-я Стадия нейтрализации	Раствор фосфата натрия, примеси (кек)		Реактор-нейтрализатор, баковая аппаратура	
Раствор фосфата натрия, примеси (кек)	1-я Фильтрация	Фильтрат -раствор фосфата натрия (ж), примеси (кек) -тв		Фильтр пресс	
Примеси (кек), вода	Репульпация, фильтрация	Отмытый кек, фильтрат		Фильтр пресс, баковая аппаратура	

Окончание таблицы 17.4

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Упаренный фильтрат,	Вторая стадия нейтрализации Фильтрация	Раствор фосфата натрия с твердыми взвесями		Реактор-нейтрализатор, баковая аппаратура	
Раствор фосфата натрия с твердыми взвесями	Вторая фильтрация	Раствор фосфата натрия, примеси (кек) – тв.		Фильтр пресс, баковая аппаратура	
Примеси (кек) – тв.	Репульпация, фильтрация	Отмытый кек, фильтрат		Фильтр пресс, баковая аппаратура	
Объединенный фильтрат	Абсорбция от БГС	Упаренный фильтрат		Абсорбер Вентури	
Упаренный фильтрат	Сушка	Смесь фосфатов и полифосфатов натрия	Пыль ТПФН,	Аппарат БГС, газовая топка	
Смесь фосфатов и полифосфатов натрия	Прокалка	Триполифосфат натрия	Пыль ТПФН,	Аппарат БГС, газовая топка	
Триполифосфат натрия	Охлаждение	Триполифосфат натрия	Пыль ТПФН,	Аппарат кипящего слоя	
Триполифосфат натрия	Дробление	Триполифосфат натрия	Пыль ТПФН,	Молотковые мельницы, молотковые дробилки	
Триполифосфат натрия	Классификация	Триполифосфат натрия	Пыль ТПФН,	Пневмоклассификатор, грохот	
Отходящие газы	Очистка отходящих газов	Очищенные отходящие газы, абсорбционная жидкость и пыль в производство	Пыль ТПФН,		Циклоны, рукавные фильтры, брызгоуловители, конденсаторы, абсорберы Вентури, абсорбер с провальной решеткой

17.1.4 Производство технического и кормового моноаммонийфосфата (МАФ) методом аммонизации экстракционной фосфорной кислоты с последующим отделением твердой фазы, упариванием раствора и получением кристаллического продукта

Процесс состоит из следующих стадий:

– приема сырья и нейтрализации ЭФК газообразным аммиаком и отстаивания;

– основной фильтрации фосфатной пульпы от нерастворимого осадка;

– контрольной фильтрации фосфатной пульпы от нераствормого осадка;

– выпаривания фильтрата моноаммонийфосфата;

– кристаллизации моноаммонийфосфата в вакуум-кристаллизаторах;

– отделении кристаллов МАФ в центрифугах;

– сушки моноаммоницфосфата в сушильном барабане;

– охлаждении и рассеве готового продукта;

– фасовании готового продукта и отправка на складирование и погрузку в вагоны и автомобили.

Нейтрализация экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) газообразным аммиаком происходит в трубчатом реакторе.

При мольном отношении NH_3:H_3PO_4 = 1,0 в трубчатом реакторе протекает реакция образования моноаммонийфосфата:

$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 + Q$.

При мольном отношении NH_3:H_3PO_4 более 1,0 будет в небольшом количестве образовываться диаммонийфосфат вследствие нейтрализации второго водородного иона фосфорной кислоты по уравнению:

$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4 + Q$.

Присутствующие в фосфорной кислоте в качестве примесей серная и крем-нефтористоводородная кислоты нейтрализуются аммиаком по реакциям:

$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4 + Q$,

$H_2SiF_6 + 2NH_3 = (NH_4)_2SiF_6 + Q$.

При взаимодействии аммиака с экстракционной фосфорной кислотой протекает ряд побочных реакций, обусловленных наличием в кислоте соединений железа, алюминия, магния, приводящих к образованию нерастворимых солей. Присутствующие в экстракционной фосфорной кислоте примеси образуют следующие соединения:

$MgO + H_3PO_4 + 2H_2O = MgHPO_4 \times 3H_2O$,

$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 + H_2O = 2FePO_4 \times 2H_2O$,

$Al_2O_3 + 2H_3PO_4 + H_2O = 2AlPO_4 \times 2H_2O$.

Из трубчатого реактора пульпа МАФ подается в сборник пульпы. Отстаявшаяся пульпа МАФ подается на основную, а затем на контрольную фильтрацию фосфатной пульпы от нерастворимого осадка на камерный фильтр-пресс. Фильтрат с фильтр - пресса направляется в сборник фильтрата, нерастворимый осадок репульпируется и передается на производство NP и NPK- удобрений. Из сборника фильтрат фосфата аммония подаётся в вакуумно-выпарную установку для выпаривания. Упаренный раствор переливается в сборник из которого подаётся на кристаллизацию в вакуум-кристаллизаторы, где за счёт удаления части растворителя – воды и понижения темпе-

ратуры раствора происходит кристаллизация МАФ. Сформированные кристаллы отделяются на центрифугах. Маточный раствор из центрифуг подается на репульпатцию нерастворимого осадка с фильтр-прессов, а кристаллы МАФ отправляются на сушку в сушильный барабан. После сушильного барабана кристалы МАФ охлаждаются в трубчатом конвейере. Охлаждённые кристаллы классифицируются на вибросите. Готовый продукт отправляется на упаковывание в мешки.

Схема процесса производства технического и кормового моноаммонийфосфата представлена на рисунке 17.4.

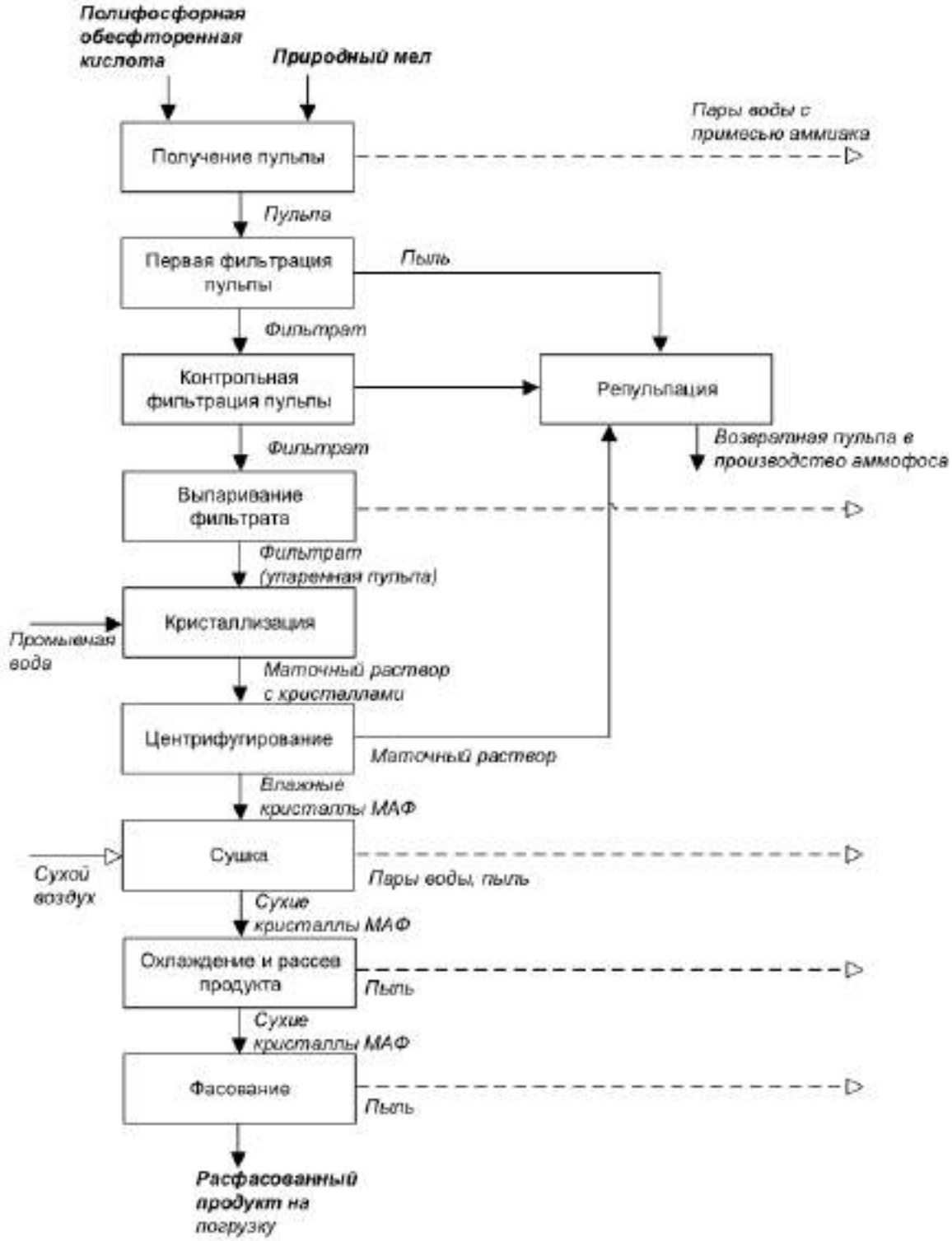

Рисунок 17.4 — Принципиальная схема производства технического и кормового моноаммонийфосфата

Описание технологического процесса получения технического и кормового моноаммонийфосфата приведено в таблице 17.5.

Таблица 17.5 — Описание технологического процесса производства триполифосфата натрия

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Экстракционная фосфорная кислота, аммиак, вода	Нейтрализация экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) газообразным аммиаком в трубчатом реакторе и отстаивание пульпы МАФ	Пульпа фосфата аммония	Пары воды с примесью аммиака	Трубчатый реактор	
Пульпа фосфата аммония	Фильтрация фосфатной пульпы от нерастворимого осадка на камерном фильтр-прессе	Осадок, фильтрат		Камерный фильтр-пресс	
Фильтрат (раствор фосфата аммония)	Выпаривание фильтрата фосфата аммония в вакуумно-выпарной установке	Упаренный раствор фосфата аммония	Пары воды	Вакуумно-выпарной установке	
Упаренный раствор фосфата аммония	Кристаллизация моноаммонийфосфата в вакуум-кристаллизаторах	Раствор фосфата аммония с кристаллами фосфата аммония		Вакуум-кристаллизаторы	
Раствор фосфата аммония с кристаллами фосфата аммония	Отделение кристаллов МАФ в центрифугах	Раствор фосфата аммония(маточный раствор); влажные кристаллы фосфата аммония		Центрифуга	
Влажные кристаллы фосфата аммония	Сушка моноаммонийфосфата в сушильном барабане	Сухие кристаллы фосфата аммония	Пары воды, пыль	Сушильный барабан	
Сухие кристаллы фосфата аммония	Охлаждение кристалов МАФ в трубчатом конвейере	Сухие кристаллы фосфата аммония	Пыль	Трубчатый конвейер	
Сухие кристаллы фосфата аммония	Классификация кристаллов на вибросите	Готовый продукт заданной фракции	Пыль	Вибросито	
Готовый продукт заданной фракции	Фасование готового продукта в мешки на фасовочной машине	Расфасованный продукт на склад		Фасовочный комплекс	

17.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве технических, кормовых и пищевых фосфатов

17.2.1 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве дефторированного фосфата

Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве дефторированного фосфата приведены в таблице 17.6.

Таблица 17.6 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве ДФФ

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну ДФФ	
		минимальный	максимальный
Апатит, 100% P_2O_5	кг/т	311	318,1
ЭФК, 100% P_2O_5	кг/т	118	121
Сода каустическая 100%	кг/т	94	98
Аммиак, 100%NH_3	кг/т	13,6	13,6
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,056	0,058
Сжатый воздух	$м^3$/т	700	790
Природный газ	тыс. $м^3$/т	0,192	0,194

Характеристика выбросов, образующихся при производстве дефторированного фосфата, приведена в таблице 17.7.

Таблица 17.7 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве дефторированного фосфата

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну дефторированного фосфата, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Кальций фторид фосфат (пыль)	Циклон, рукавный фильтр	0,102	0,204	0,153
Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафтоид) (в пересчете на фтор)	Установки очистки газов	0,006	0,122	0,064
Аммиак (NH_3)		0,129	0,467	0,298
триКальций дифосфат (пыль)	Циклон, рукавный фильтр	0,248	0,336	0,292

На установках по производству дефторированного фосфата технологические сточные воды могут образовываться при абсорбционной очистке отходящих газов; конденсации паров воды в газоходах и выхлопных трубах. Сточные воды могут периодически появляться при проливах кислот или реакционных смесей, в этом случае всегда предусматривается их отдельный сбор и переработка в технологии. Промышленные сточные воды подвергаются повторной переработке в технологии или совместно с абсорбционными стоками, содержащими аммиак и фтористые соединения, направляются на станцию нейтрализации для дальнейшей очистки и последующего возврата на повторное использование в цех экстракционной фосфорной кислоты.

17.2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве фосфатов обесфторенных кормовых

Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве обесфторенных кормовых фосфатов приведены в таблице 17.8.

Таблица 17.8 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве фосфатов обесфторенных кормовых

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фосфатов кальция	
		минимальный	максимальный
Кислота полифосфорная	т/т	1,02	1,03
Мел природный тонкодисперсный	т/т	0,774	0,84
Электроэнергия	кВт·ч/т	38,35	50
Газ природный	$м^3$/т	24,53	50
Вода	$м^3$/т	0,62	1,18

Отходы производства отсутствуют.

Абсорбционные стоки направляются на очистку на станцию нейтрализации.

Выбросы загрязняющих веществ после очистки представлены в таблице 17.9.

Таблица 17.9 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фосфатов обесфторенных кормовых

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1тонну фосфатов обесфторенных кормовых, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Кальция гидрофосфат дигидрат	Абсорбция	0,53	0,62	0,60
–	Углерода оксид	–	0,05	0,20	0,13
–	Азота диоксид	–	0,039	0,071	0,055

17.2.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве триполифосфата натрия

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 17.10.

Таблица 17.10 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве триполифосфата натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну триполифосфата натрия	
		минимальный	максимальный
Апатитовый концентрат, натура, или-фосфорная кислота, 100% P_2O_5	т/т	–	1,67
	т/т	–	0,64
Сода кальцинированная, натура	т/т	–	0,78
Селитра аммиачная, натура	т/т	–	0,002
Уголь активированный, натура	т/т	–	0,0005
Топливо условное	т.у.т./т	0,34	0,35
Пар	Гкал/т	0,334	0,49
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	150
Сжатый воздух	$нм^3$/т	–	240
Вода оборотная	$м^3$/т	–	11,5

Характеристика выбросов, образующихся при производстве триполифосфата натрия, приведены в таблице 17.11.

Таблица 17.11 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве ТПФН

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну ТПФН, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Углерода оксид	–	0,397	0,655	0,651
Выхлопная труба	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	Установки очистки газов	0,099	0,177	0,145

Сброса сточных вод во внешнюю среду производство фосфатов натрия не имеет.

Отходы производства триполифосфата натрия приведены в таблице 17.12.

Таблица 17.12 — Отходы, образующиеся при производстве ТПФН

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Всего	–	–	–	0,0015	0,0032	0,0026
Шлам от зачистки хим. оборудов.	3	–	–	0,0003	0,0016	0,0015

17.2.4 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве технического и кормового моноаммонийфосфата

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 17.13.

Таблица 17.13 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве технического и кормового моноаммонийфосфата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну моноаммонийфосфата	
		минимальный	максимальный
Кислота фосфорная экстракционная обессульфаченная (52% P_2O_5)	т 100% P_2O_5	1,822	2
Аммиак газообразный	т 100% NH_3	0,439	0,523
Вода речная	$м^3$	105	157
Электроэнергия на технологию	кВт·ч/т 100% P_2O_5	159	300
Теплоэнергия для технологических нужд	Гкал/т 100% P_2O_5	1,75	3,17
Воздух сжатый осушенный, первый класс загрязненности	$м^3$/т 100% P_2O_5	40	74

Характеристика выбросов, образующихся при производстве технического и кормового моноаммонийфосфата, приведена в таблице 17.14.

Таблица 17.14 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве технического и кормового моноаммонийфосфата

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну моноаммонийфосфата, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Выхлопная труба	Взвешенные веществ	Установки очистки газов	0,073	0,074	0,0733

Сброса сточных вод во внешнюю среду производство технического и кормового моноаммонийфосфата не имеет.

Отходов производство технического и кормового моноаммонийфосфата не имеет.

Раздел 18. Производство карбида кремния

Карбид кремния (SiC) применяется в следующих областях:
– твердотельная электроника и электротехника;
– режущие и абразивные инструменты, шлифовальные материалы;
– автомобильная промышленность (тормозные диски);
– высокопрочные композитные материалы, огнеупорные изделия;
– металлургическая промышленность;
– ювелирные изделия.

В зависимости от назначения производимый карбид кремния имеет различный гранулометрический и химический состав. Размер частиц во фракциях может колебаться от 1 мкм до 15 мм, а содержание SiC может находиться в пределах 88,0–98,5% мас. (остальное — Fe, C).

Карбид кремния получают восстановлением диоксида кремния углеродом в электропечах.

18.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве карбида кремния

Промышленный процесс получения карбида кремния заключается во взаимодействии оксида кремния с углеродом. Тип химической реакции — восстановление, при этом происходит замещение атомов кислорода атомами кремния при высокой температуре. Реакция образования карбида кремния имеет вид:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO.$$

Карбид кремния получают при температуре около 2200 °C. При проведении основной реакции получения карбида кремния при нагреве сырьевых продуктов идут сопутствующие окислительно-восстановительные реакции. При этом происходит окисление части кокса и содержащейся в нем серы, а также окисление азота воздуха:

$$2C + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$$

$$2CO + C \rightarrow 2C + CO_2$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

При нагреве кокса (нефтекокса) происходит выделение водорода, который участвует в образовании сероводорода. При этом выделяются углеводороды (предельные $C_1 – C_{10}$) и ряд органических соединений.

Основным сырьем для производства карбида кремния являются кварцевый песок и кокс.

Основные этапы технологического процесса:

– подготовка нефтяного кокса;

– приготовление шихты;

– подготовка и загрузка печей сопротивления;

– электротермический процесс;

– разборка печей с предварительным поливом водой в щитах;

– сортировка и дробление карбида кремния.

Технологическая схема производства приведена на рисунке 18.1.

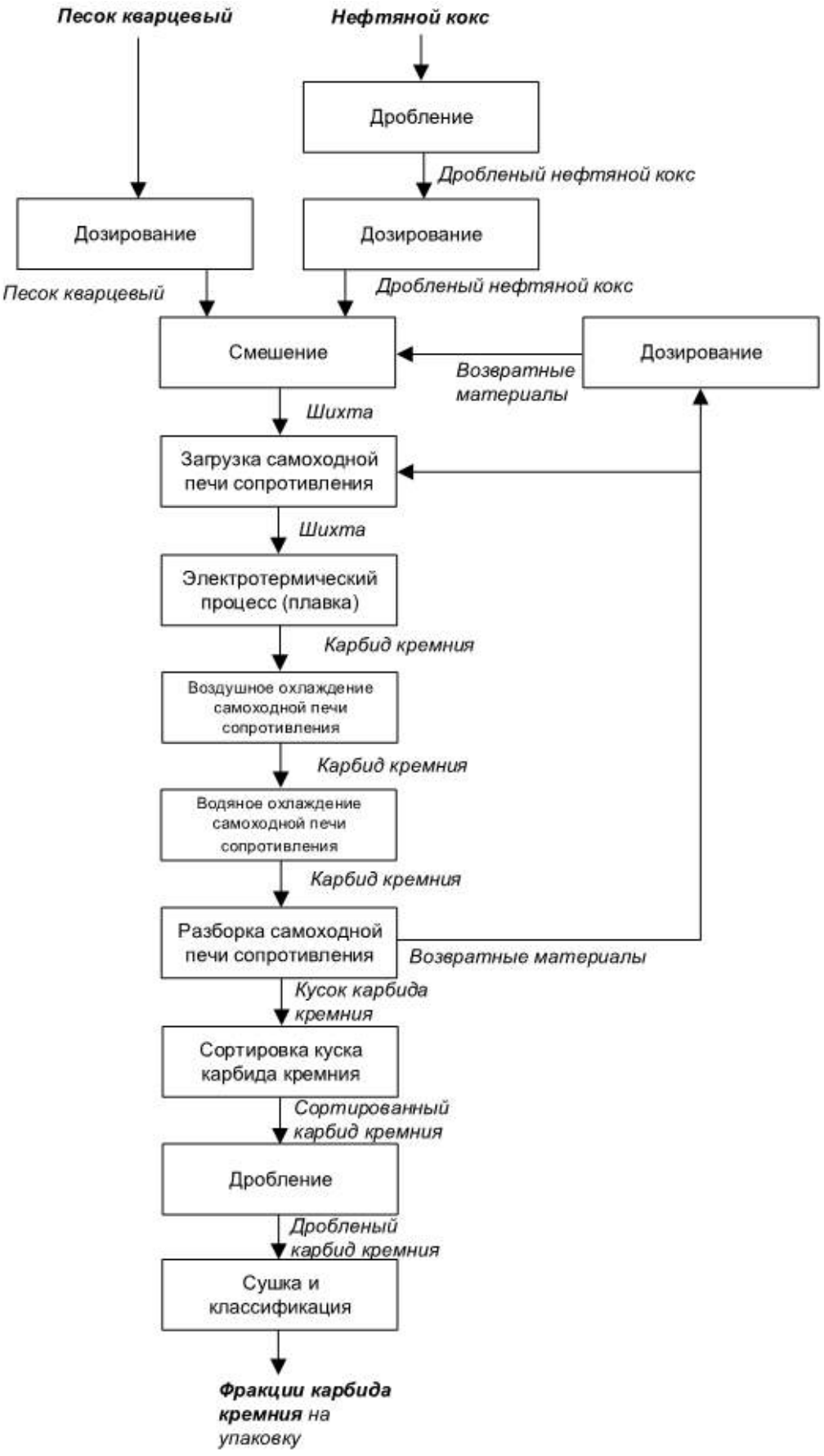

Рисунок 18.1 — Принципиальная схема производства карбида кремния

Получают карбид кремния в электропечи особой конструкции. Для превращения электрической энергии в тепловую в центральной части печи загружается токопроводящий слой углеродистого материала, выполняющий функции одного из электродов. Таким образом, загруженная сырьевая масса шихты и является нагрузкой (сопротивлением) электрической цепи. Превращение электрической энергии в тепловую производится в закрытом объеме ячейки плавления без доступа достаточного количества кислорода воздуха для горения углеродсодержащих материалов. Это позволяет получать в электрических печах высокие температуры без значительного окисления углерода (выгорания), который является одним из основных продуктов в процессе получения карбида кремния.

Шихта для его получения состоит из измельченных и тщательно перемешанных компонентов: кварцевый песок, кокс (нефтекокс), возвратные материалы (рецикл): непрореагировавшая шихта, аморф (карбид кремния аморфной структуры).

После электротермического процесса печи охлаждаются не менее 30 ч на участке воздушного охлаждения цеха (отстой на открытой площадке). Далее печи поступают на водяное охлаждение (полив) в закрытых душирующих камерах. Полив печи значительно уменьшает выделение и выброс пыли карбида кремния в атмосферу и воздух рабочей зоны при разборке, сортировке и очистке печи сопротивления от шихты на соответствующих участках цеха.

Полученный и отсортированный карбид кремния транспортируется для дальнейшего дробления и классифицирования на различные фракции, затем упаковывается для реализации потребителю.

Возвратная шихта, аморф и графит (восполняемый при реакции центральный токопроводящий слой — электрод) снова подаются на участок загрузки печей. Печь транспортируется на участок загрузки для зачистки подины и последующей загрузки шихтовыми материалами для дальнейшего производства карбида кремния.

Описание технологического процесса приведено в таблице 18.1, перечень основного оборудования — в таблице 18.2.

Таблица 18.1 — Описание технологического процесса производства карбида кремния

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Песок кварцевый	Дозирование кварцевого песка	Песок кварцевый	Пыль	Бункер, вибропитатель	
Нефтяной кокс	Дробление нефтяного кокса	Дробленый нефтяной кокс	Пыль	Дробилка	Батарейный циклон
Дробленый нефтяной кокс	Дозирование нефтяного кокса	Дробленый нефтяной кокс	Пыль	Бункер, вибропитатель	Батарейный циклон

Окончание таблицы 18.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
Возвратные материалы со стадии сортировки	Дозирование возвратных материалов	Возвратные материалы	Пыль	Бункер, вибропитатель	
Песок кварцевый Дробленый нефтяной кокс Возвратные материалы	Смешение	Шихта	Пыль	—	
Шихта	Электротермический процесс (плавка)	Кусок карбида кремния	Азота диоксид Азота оксид Сероводород Серы диоксид Бензапирен	Самоходная печь сопротивления	
Кусок карбида кремния	Сортировка	Карбид кремния на дробление Возвратные материалы на смешение	Пыль	—	Циклон
Сортированный карбид кремния	Дробление	Дробленый карбид кремния	Пыль	—	Циклон
Дробленый карбид кремния	Сушка и классификация	Фракции карбида кремния на упаковку	Пыль	—	Циклон

Таблица 18.2 — Перечень основного оборудования производства карбида кремния

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Бункеры	Прием и подача сырья	Объем 30–40 м^3
Питатели	Подача сырья	Пластинчатые, тарельчатые, вибрационные
Виброгрохоты	Фракционирование материала	Грохот
Дробилки	Дробление материала	Валковые, двухвалковые, щековые
Конвейеры ленточные	Транспортирование материалов	—
Дозаторы	Дозирование сырья	Весовой ленточный дозатор
Смеситель	Смешение сырья	Производительность 95 м^3/ч
Печи сопротивления	Плавление	Передвижные

18.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве карбида кремния

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 18.3.

Таблица 18.3 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве карбида кремния

Наименование ресурсов	Единица измерения	Расход на 1 тонну карбида кремния	
		Минимальный	Максимальный
Нефтяной кокс	кг	1100	2250
Кварцевый песок	кг	1450	2850
Соль пищевая поваренная	кг	500	800
Опилки древесные	кг	195	300
Глинозем	кг	70	100
Кирпич шамотный	кг	3	5
Вода хоз-питьевая	$м^3$	3	8
Электроэнергия	МВт·ч	5,39	11,7

Выбросы в атмосферу при производстве карбида кремния приведены в таблице 18.4.

Таблица 18.4 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве карбида кремния

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну карбида кремния, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Печи сопротивления, ячейки водяного охлаждения	Азота диоксид	—	0,565	0,958	0,75
	Азота оксид	—	0,28	0,464	0,375
Печи сопротивления	Бензапирен	—	0,00018	0,0003	0,00023

Окончание таблицы 18.4

Источники выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну карбида кремния, кг/т		
			минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Дробилки, транспортеры, узлы перегрузки материала, узлы выгрузки и загрузки, выгрузка пыли из циклонов, аспирационных коллекторов, открытый склад материалов, печи сопротивления, ячейки водяного охлаждения	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20–70, а также более 70%	Сухая газоочистка	5,347	8,849	7,17
Печи сопротивления, ячейки водяного охлаждения	Сероводород	—	3,3	5,55	4,46
	Серы диоксид	—	6,52	10,8	8,66
	Углерода оксид	—	431,4	718,8	575,1
	Углеводороды предельные C_1–C_5 (исключая метан)	—	9,9	16,5	13,2
	Углеводороды предельные C_{12}–C_{19}	—	9,9	16,5	13,2
	Бензол	—	0,27	0,45	0,36
	Диметилбензол (ксилол) (смесь мета-, орто- и параизомеров)	—	0,73	1,22	0,975
	Метилбензол (толуол)	—	2,1	3,51	2,81
	Этилбензол (стирол) Ароматические полициклические углеводороды	—	0,0125	0,47	0,0625

Промышленные сточные воды, ливневые и талые воды с территории предприятия отводятся на очистные сооружения предприятия. Очистка поступивших сточных вод осуществляется по двум линиям горизонтальных отстойников, работающих поочередно. Для механической очистки (отстаивания) сточных вод применяется коагулянт, для более полного осаждения взвешенных веществ, далее вода поступает на песчано-гравийные фильтры, где проходит окончательную доочистку. Затем вода собирается в приемную камеру насосной станции и далее вновь включается в технологические процессы.

Для очистки отстойников применяется козловой кран, грейфером осадок — шлам (тонкозернистый концентрат карбида кремния, содержание карбида кремния от 60 до 80%) грузится на автотранспорт и вывозится на участок сушки.

Тонкозернистый концентрат карбида кремния вывозится на площадку для сушки, где предусмотрена дренажная система для удаления сточной воды из шламового осадка. Далее тонкозернистый концентрат карбида кремния отгружается потребителю навалом или упаковывается в мягкие контейнеры (биг-бег).

Угольная и графитная пыль, улавливаемая циклонами на стадии подготовки нефтяного кокса и стадии сортировки и дробления карбида кремния, используется вторично. Возвратная шихта со стадии производства карбида кремния на передвижных печах сопротивления также направляется на вторичное использование.

Характеристика отходов производства карбида кремния приведена в таблице 18.5.

Таблица 18.5 — Отходы производства карбида кремния

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Лом шамотного кирпича незагрязненного	–	–	Наземный полигон для захоронения производственных отходов	–	11,25	–
Лом железобетонных изделий, отходы железобетона в кусковой форме	–	–	Наземный полигон для захоронения производственных отходов	–	17,5	–

Раздел 19. Производство соединений хрома

19.1 Общая информация

Производство соединений хрома существует около 200 лет. Оно возникло вскоре после открытия элемента хрома и основного хромового сырья — хромита.

Ассортимент соединений хрома, выпускаемых в настоящее время российской промышленностью, представлен в основном, не считая хромовых пиментов, следующей продукцией: $Na_2Cr_2O_7$ (бихромат натрия), $K_2Cr_2O_7$ (бихромат калия), CrO_3 (хромовый ангидрид), Cr_2O_3 (окись хрома), Na_2CrO_4 (хромат натрия) и малотоннажные хромовые продукты, включающие в себя препараты реактивной квалификации, соли Cr(III), хромовые дубители и др.

В данном разделе будут описаны производства основных крупнотоннажных соединений хрома:

– хромата натрия.

– бихроматов натрия / калия.

– хромового ангидрида.

– окиси хрома (металлургической и пигментной).

Остальные соединения хрома, такие как хромовый дубитель для кожевенной промышленности и др., будут рассмотрены в других справочниках НДТ.

Соединения хрома широко применяются во многих отраслях промышленности. Старейшим потребителем соединений хрома является текстильная промышленность. Разнообразные соединения хрома (III и VI) применяются при крашении тканей. Большие количества бихромата натрия расходуют в кожевенной и меховой промышленности для дубления кож.

Хромат-ионы являются хорошими ингибиторами коррозии в средах с pH =7,5–9,5. Хроматные ингибиторы коррозии широко используют для циркулирующих водных систем и рассолов в нефтяной и газовой промышленности (при бурении скважин, добыче и транспорте нефти, в теплообменных системах нефтеперерабатывающих заводов), в холодильных установках пищевой промышленности и т. д. Широкое применение, особенно в машино- и приборостроении, получили хромовые покрытия, создаваемые электролитическим хромированием деталей в растворах CrO_3 (реже применяется: диффузионное хромирование). Эти покрытия обладают высокой химической стойкостью, большим сопротивлением механическому износу и также высокими декоративными качествами. Поэтому их используют и для покрытий предметов бытового потребления.

Основным потребителем окиси хрома является металлургия для производства металлического хрома термическими методами. Металлический хром затем применяют для плавки жаро- и коррозионностойких легированных сплавов. Из окиси хрома получают карбиды хрома, которые используют для изготовления металлокерамических, режущих и наплавочных твердых сплавов.

Другим крупным потребителем окиси хрома является лакокрасочная промышленность. В ней окись хрома используется для изготовления пигментов, обладающих хорошей устойчивостью к действию разнообразных агентов, и красок на их основе.

Бихроматы и хромовую кислоту применяют для окисления органических соединений в химической, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

19.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве соединений хрома

Исходным сырьем для производства соединений хрома является хромовая руда. Месторождения хромовых руд России подразделяются на промышленные типы, приведенные в таблице 19.1.

Таблица 19.1 — Промышленные типы эндогенных месторождений хромовых руд России

Промышленный тип месторождений	Рудноформационный тип месторождений	Природный (минеральный) тип руд	Содержание Cr_2O_3 в рудах, %	Промышленный (технологический) тип руд	Примеры месторождений
Страти- формный	Пластово-залежный в расслоенных базит- ультрабазитовых массивах	Хромитовый (высокохромистый)	23–24	Металлургический хромовый (сортировочный, гравитационный)	Сопчеозерское
		Хромитовый (повышенной железистости)	22–24	Химический, огнеупорный хромовый (гравитационно-магнитный, гравитационный)	Аганозерское, Большая Варака, Сарановское
		Хромитовый (повышенной железистости, глиноземистости)	37	Огнеупорный хромовый (гравитационный)	Сарановское
Альпинотипный	Линзо- и жилообразный в массивах ультрабазитов	Хромитовый (высокохромистый)	28–37	Металлургический хромовый (сортировочный, гравитационно- магнитный)	Рай-Из (Центральное, Западное, Юго-западное)
		Хромитовый (глиноземистый)	24–31	Огнеупорный хромовый (сортировочный, гравитационный)	Хойлинское

Товарной продукцией хромоворудного сырья являются богатые сплошные и густовкрапленные руды, используемые в сыром виде, и хромитовые концентраты, получаемые при обогащении. Для производства хромовых соединений могут быть использованы следующие промышленные типы руд:

– металлургический — высокохромистые руды, используемые также и в других отраслях;

– химический — среднехромистые руды повышенной глиноземистости и железистости, которые также могут быть использованы в огнеупорной промышленности.

Качество руды, используемой при производстве соединений хрома, а также ее гранулометрический состав зависят от месторождения и регламентируются техническими условиями производителя.

Упрощенная схема связи основных производств соединений хрома между собой представлена на рисунке 19.1.

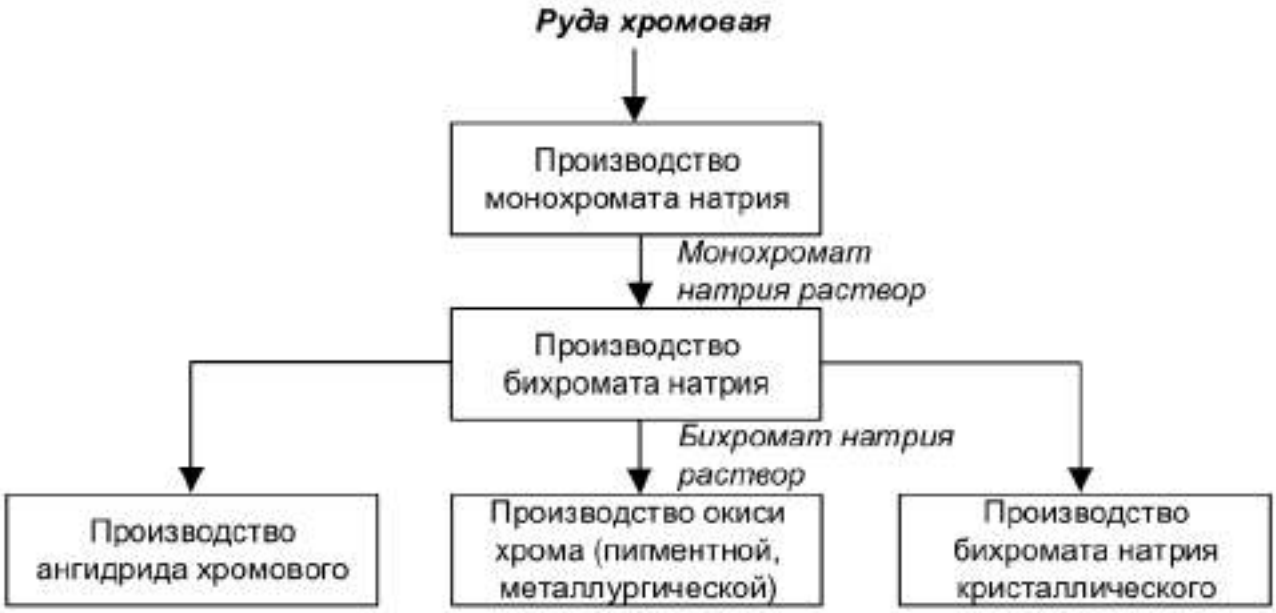

Рисунок 19.1 — Упрощенная схема связи производств основных соединений хрома между собой

19.2.1 Технологии получения монохромата натрия

Данные установки используются на всех предприятиях, производящих соединения хрома, независимо от производительности и способа организации процесса.

Принципиальная схема производства раствора монохромата натрия представлена на рисунке 19.2.

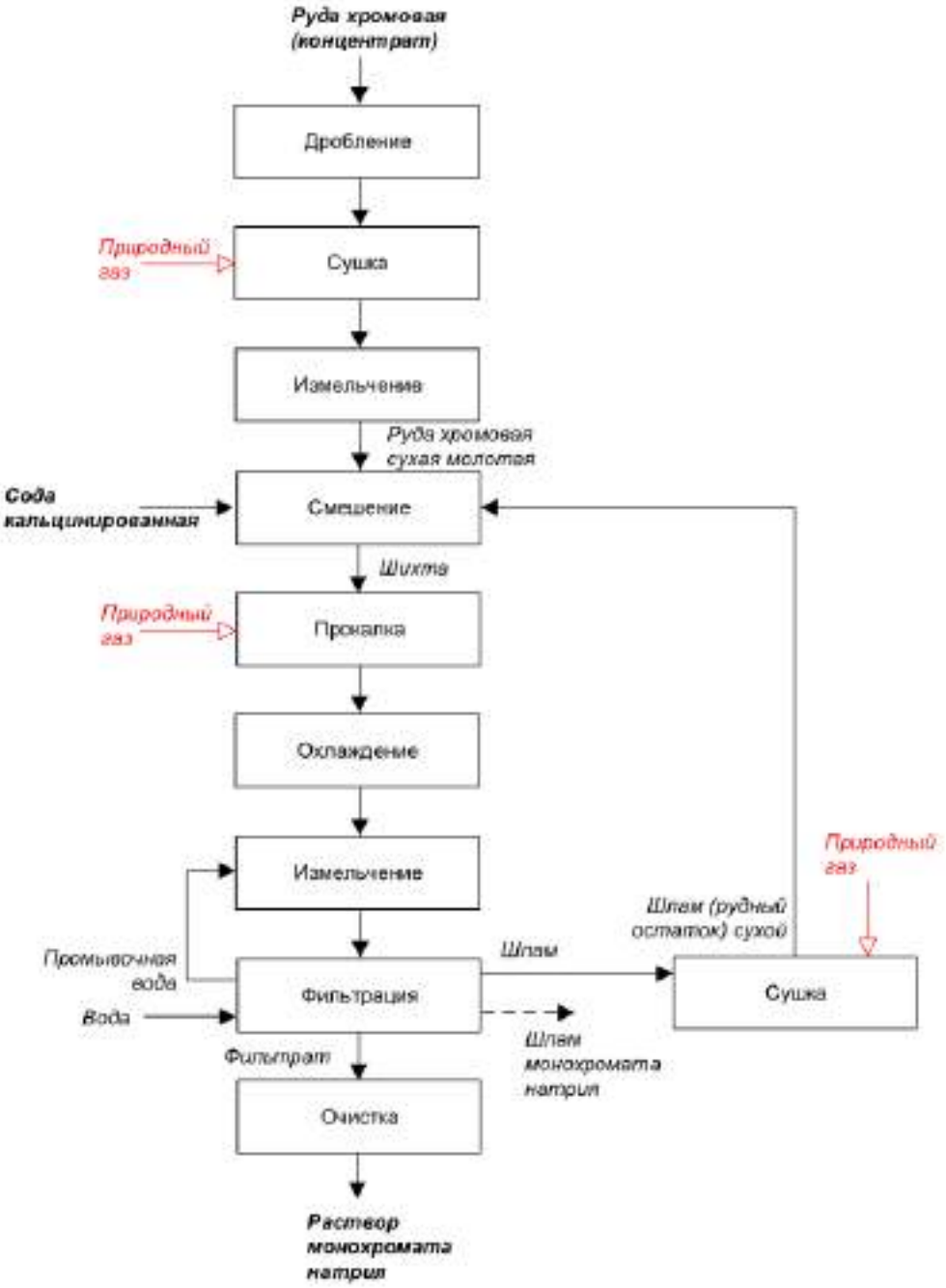

Рисунок 19.2 — Принципиальная схема производства раствора монохромата натрия (бездоломитовый метод)

На данный момент существуют два варианта технологии получения раствора монохромата натрия:

– классическая схема с использованием доломита и известняка, смешиваемого с хромовой рудой и кальцинированной содой перед печами прокаливания;

– бездоломитная технология с использованием хромовой руды, кальцинированной соды и оборотного шлама.

Независимо от технологии, первой стадией процесса является подготовка хромовой руды. Она состоит из нескольких последовательных стадий, а именно дробления руды до величины кусков менее 25 мм, сушки руды в барабанных или иных типах

сушилок, измельчения и классификации до тонкости помола материала 96% менее 71 мкм.

Размолотая хромовая руда смешивается с кальцинированной содой, доломитом и известняком (классическая схема) или с кальцинированной содой (бездоломитный метод) и сухим шламом (рудным остатком от производства монохромата натрия) и направляется на стадию окислительной прокалки (бездоломитный метод).

Шихта, приготовленная из вышеуказанных компонентов, поступает во вращающуюся печь, в которой осуществляется ее нагрев продуктами сгорания природного газа, движущимися навстречу материалу. Максимальная температура материала во вращающейся печи достигает 1250 °С. В процессе обжига трехвалентный хром окисляется до шестивалентного, который, в результате взаимодействия с кальцинированной содой, образует монохромат натрия.

Полученный хроматный спек подвергают выщелачиванию. Выщелачивание осуществляют растворами, полученными после отмывки шлама монохромата натрия от соединений шестивалентного хрома. Процесс основан на гидратации хроматного спека, при этом в раствор переходит монохромат натрия, а также другие натриевые соли — силикаты и алюминаты натрия.

Раствор монохромата натрия получают отделением его от твердой части (шлама), а также отмывкой шлама от соединений шестивалентного хрома на фильтрах различной конструкции.

Полученный раствор монохромата натрия очищают от перешедших в раствор на стадии выщелачивания силикатов и алюминатов натрия.

Часть образующегося шлама монохромата натрия направляется на сушку шлама (рудного остатка) в сушильном барабане и затем на приготовление шихты.

Не используемый шлам монохромата натрия направляется в шламохранилище предприятия.

Произведенный в процессе раствор монохромата натрия направляется в производство бихромата натрия.

19.2.2 Технологии получения бихромата натрия валового

Принципиальная схема производства бихромата натрия валового представлена на рисунке 19.3.

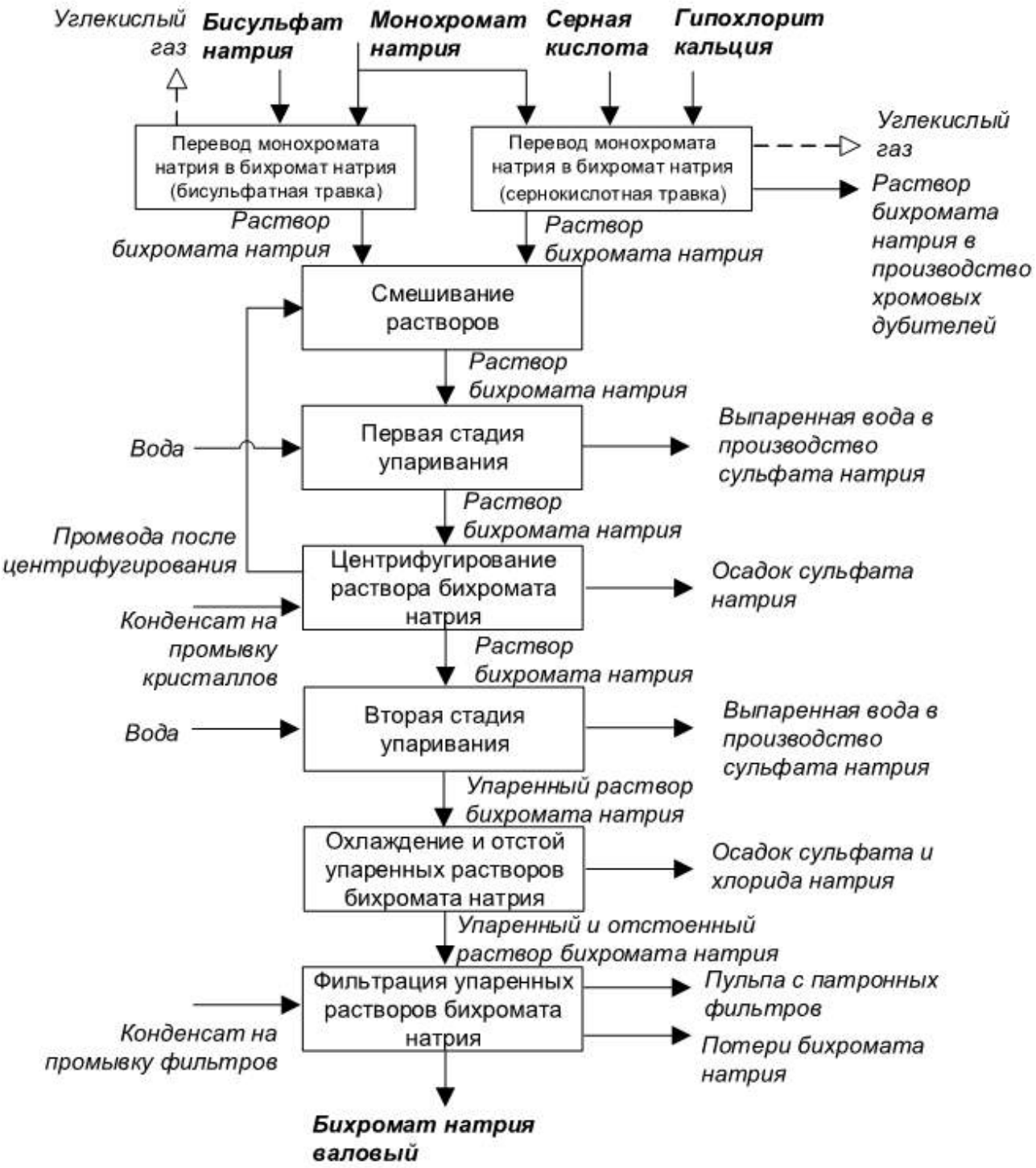

Рисунок 19.3 — Принципиальная схема производства бихромата натрия валового

Исходными материалами в производстве валового бихромата натрия являются монохромат натрия и серная кислота концентрированная. Также при работе отделений по производству ангидрида хромового и бихромата натрия вместо серной кислоты либо совместно с ней используется раствор бисульфата натрия — побочный продукт данных производств.

Поступающий в цех раствор монохромата натрия подвергается травке серной кислотой (и/или раствором бисульфата натрия). В результате данного процесса образуется бихроматно-сульфатный раствор с присутствием хромихроматов, который подвергается нагреву до 95 °С и выдержке.

Следующей стадией процесса являются фильтрация раствора от хромихроматов и отмывка осадка от водорастворимых соединений. Образующийся при этом осадок используется в дальнейшем для производства хромового дубителя.

Следующим технологическим этапом является концентрирование (упаривание) бихроматно-сульфатного раствора, в результате которого основная часть сульфата натрия выделяется из раствора путем высаливания. Образовавшиеся при этом кристаллический сульфат натрия отделяют от раствора бихромата натрия с применением центрифуг. Отделенный сульфат натрия отмывают от водорастворимых соединений и направляют на дальнейшую переработку для производства натрия сернокислого технического. Раствор бихромата натрия при этом направляется на вторую стадию концентрирования (упаривания) раствора.

После второй стадии концентрирования раствор передается на переработку в дальнейшие переделы, для производства технического хромового ангидрида, окиси хрома металлургической, окиси хрома пигментной, кристаллического бихромата натрия, бихромата калия, хромового дубителя и др.

19.2.3 Технологии получения бихромата натрия технического

Принципиальная схема представлена на рисунке 19.4.

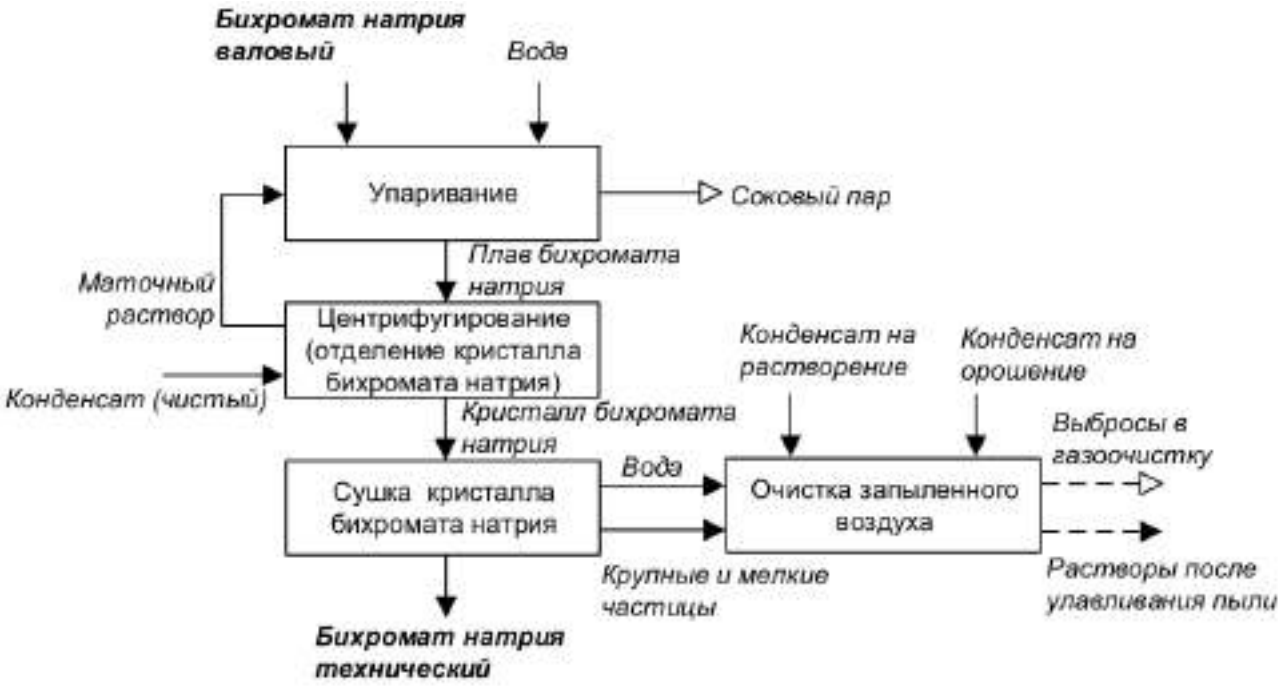

Рисунок 19.4 — Принципиальная схема производства бихромата натрия технического

Валовый бихромат натрия (концентрированный раствор бихромата натрия) поступает на упаривание в однокорпусные выпарные аппараты с принудительной циркуляцией, где упаривается до «плава», т. е. до концентрации по CrO_3 не ниже 70%. Плав представляет собой суспензию, содержащую от 50 до 55% кристаллического безводного бихромата натрия и от 45 до 50% расплава двуводного бихромата натрия.

Отделение кристаллов бихромата натрия из «плава» происходит методом центрифугирования. Отфугованный кристалл поступает на сушку, классификацию и далее в бункеры готового продукта. Крупная фракция поступает на растворение. Пыль бихромата натрия, уносимая потоком воздуха вместе с парами воды, улавливается в скруббере. Растворы из скруббера и растворы после растворения крупной фракции собирают вместе с маточными растворами после центрифугирования и откачивают на упаривание или смешивают с отфильтрованными бихроматными растворами. Готовую продукцию из бункеров расфасовывают в различную тару.

19.2.4 Технологии получения хромового ангидрида

Принципиальная схема производства хромового ангидрида представлена на рисунке 19.5.

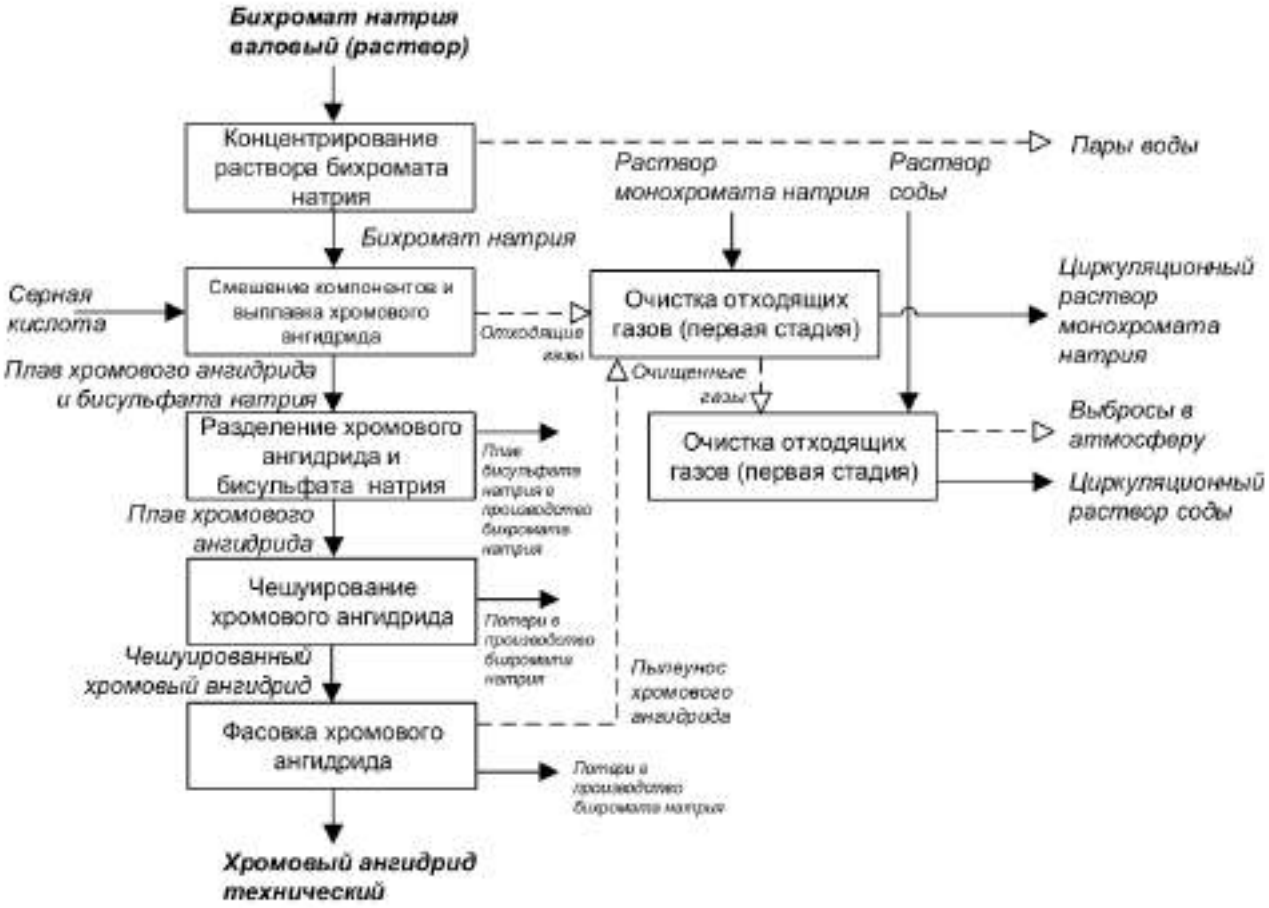

Рисунок 19.5 — Принципиальная схема производства хромового ангидрида

Исходным сырьем в данном процессе является раствор бихромата натрия. Технологический процесс производства хромового ангидрида заключается в следующем.

Раствор бихромата натрия поступает в упарочные баки, где предварительно упаривается до необходимой концентрации, далее подготовленный раствор поступает в смеситель, куда одновременно подается концентрированная серная кислота. Химизм разложения бихромата натрия серной кислотой можно представить следующим уравнением:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2CrO_3 + H_2O.$$

Скорость реакции велика. Длительность процесса выплавки хромового ангидрида определяет время на испарение воды, содержащейся в реагентах и образующейся в процессе реакции, и на нагрев реакционной смеси.

Процесс выплавки хромового ангидрида производится в реакторе, представляющем собой вращающийся барабан, внутри которого смонтированы насадочные устройства (цепи и т. д.) для увеличения интенсивности передачи тепла. Подогрев реакционной массы и расплав продуктов осуществляются за счет подачи внутрь реактора топочных газов, полученных при сжигании природного газа в топке.

Масса в реакторе начинает расплавляться при температуре 185–187 °С. Бисульфат натрия плавится при температуре 186 °С, а хромовый ангидрид — при 196–197 °С. Для снижения вязкости бисульфата натрия и хромового ангидрида процесс заканчивают при температуре 200–210 °С и избытке серной кислоты.

После полного расплавления хромового ангидрида расплав спускается в отстойник. Разделение хромового ангидрида и бисульфата натрия происходит при температуре 197–210 °С. Благодаря разности удельных весов плавленого хромового ангидрида и бисульфата натрия первый опускается вниз, вытесняя в верхние слои расплав бисульфата натрия.

Плотность жидкого бисульфата натрия при 200 °С равна 2,05 - 2,08 г/см^3, плотность жидкого хромового ангидрида при температуре 200 °С равна 2,25 - 2,30 г/см^3.

Вследствие очень малой растворимости хромового ангидрида в бисульфате натрия получается два несмешивающихся слоя расплава, обеспечивая достаточную чистоту продукта — 99,4% и выше.

Полученный в процессе варки хромового ангидрида бисульфат натрия, содержащий до 40% титруемой серной кислоты, используется для перевода монохромата натрия в бихромат на установках получения бихромата натрия.

Отделенный от бисульфата хромовый ангидрид подвергается чешуированию на грануляторе, дроблению и через бункер готового продукта поступает на упаковку.

19.2.5 Технологии получения окиси хрома металлургической/пигментной

Принципиальные схемы производства металлургической окиси хрома представлены на рисунках 19.6 а и б.

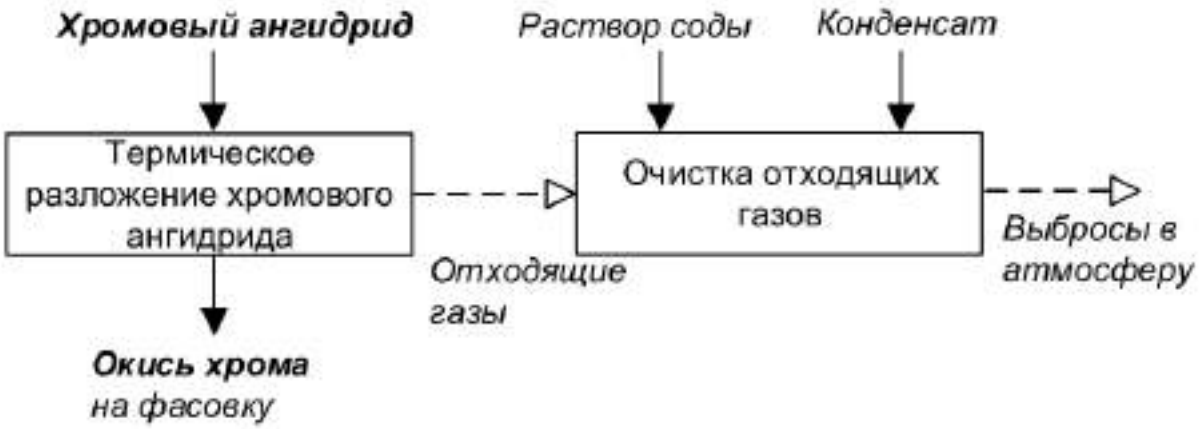

Рисунок 19.6а — Принципиальные схемы производства металлургической окиси хрома из различного хромсодержащегося сырья: принципиальная схема производства окиси хрома металлургической из хромового ангидрида



Рисунок 19.6б — Принципиальные схемы производства металлургической окиси хрома из различного хромсодержащегося сырья: принципиальная схема производства окиси хрома металлургической из бихромата аммония

Принципиальная схема производства пигментной окиси хрома представлена на рисунке 19.7.

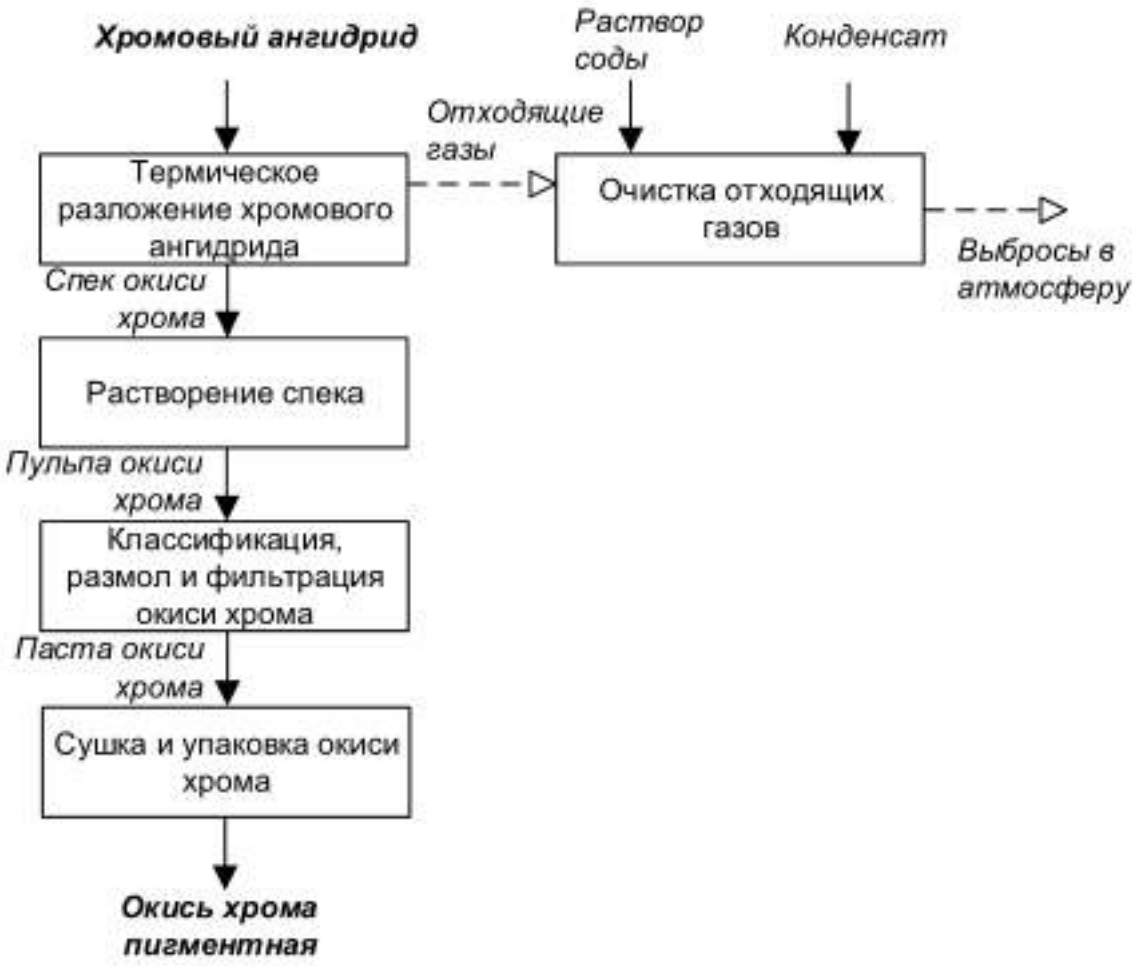

Рисунок 19.7 — Принципиальная схема производства пигментной окиси хрома

Сырьем для производства окиси хрома может служить хромовый ангидрид или бихромат натрия с сульфатом аммония. Далее и в том и в другом случае сырье проходит стадию термической прокалки во вращающихся печах.

Образовавшаяся в процессе термического разложения хромового ангидрида окись хрома сразу фасуется и направляется на склад. При производстве окиси хрома из бихромата аммония образующийся в печи обжига спек сначала гасится, а затем получившаяся пульпа разделяется на вакуум-фильтрах. Влажная окись хрома сушится в барабанных сушилках и направляется на склад готовой продукции.

Вследствие специальных требований, предъявляемых к марке пигментной окиси по массовой доле водорастворимых и летучих веществ и дисперсности, в процесс производства добавляется несколько дополнительных технологических стадий. Окись хрома подвергается загаске конденсатом, размолу в мельницах мокрого помола, гидроклассификации в гидроциклонах, отмывке от водорастворимых примесей на вакуум-фильтре и сушке. Сушка окиси хрома производится при температуре отходящих газов не более 350 °С. После прохождения всех вышеперечисленных стадий пигментная окись хрома фасуется и направляется на склад готовой продукции.

19.2.6 Производство бихромата калия

Принципиальная схема получения бихромата калия технического представлена на рисунке 19.8.

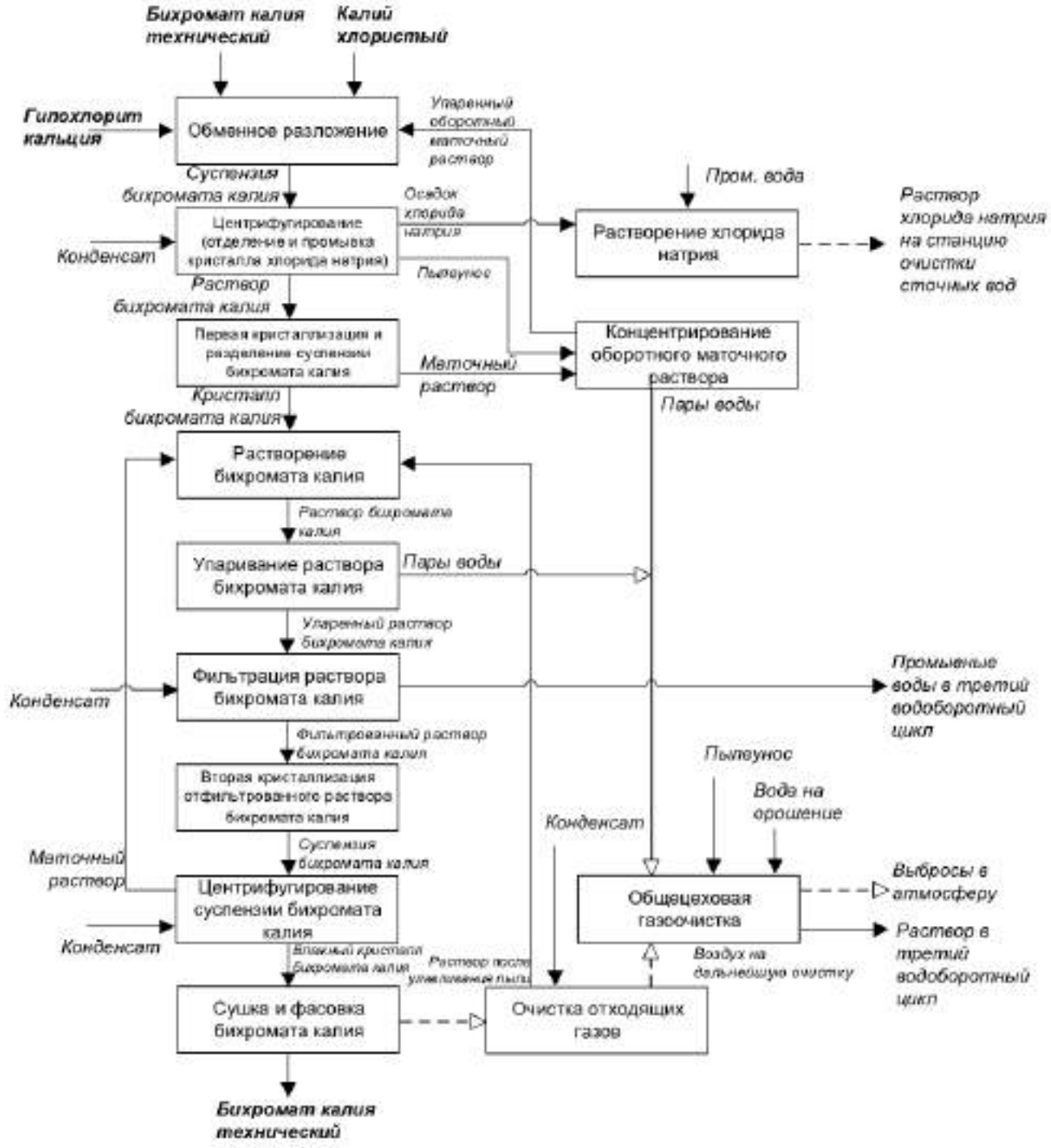

Рисунок 19.8 — Принципиальная схема производства бихромата калия технического

Основным сырьем в производстве бихромата калия являются хлористый калий, кристаллический бихромат натрия и оборотные маточные растворы.

На первой стадии все компоненты в расчетных количествах загружаются в титановый бак, где при температуре не менее 100 °С ведется процесс обменного разложения. После завершения обменного разложения в бак задается гипохлорит кальция в виде кристалла для окисления хромихроматов.

В результате обменного разложения получается суспензия, содержащая в растворе бихромат калия, и в виде кристаллов хлорид натрия.

Для отделения твердой фазы от жидкой суспензия подается на центрифугу. Твердая фаза, представляющая собой хлорид натрия, остается на ситах, затем ссыпается в бункер и выводится из производства.

Жидкая часть проходит через сита и вместе с промывными водами поступает в кристаллизатор. Кристаллизация бихромата калия ведется за счет подачи воды в рубашку кристаллизатора и охлаждения раствора до 33–35 °С.

Охлажденная суспензия бихромата калия подается на разделение: кристалл бихромата калия и маточные растворы разделяются в баке-сборнике с ложным днищем в виде сетки. Маточные растворы после упаривания возвращаются в начало процесса.

Выделенный кристалл бихромата калия растворяется. Полученный раствор упаривается до плотности (1,24 + 0,01) г/см^3 и направляется на фильтрацию на патронный фильтр. Раствор подается в вертикальные цилиндры снизу и с помощью вакуума протягивается через патроны с натянутыми полотнами. Осадок остается на фильтровальных полотнах, отфильтрованный раствор поступает в вакуум-сборник. Осадок с фильтровальных полотен выводится из производства.

Отфильтрованный раствор бихромата калия подается на вторую стадию кристаллизации.

Из кристаллизатора суспензия подается на центрифугу, где происходит отделение и промывка кристалла бихромата калия. Маточные растворы возвращаются в производство на стадию растворения кристалла бихромата калия.

Промытый и отжатый кристалл бихромата калия подается в шнековую сушилку, снабженную паровой рубашкой, паровым и электрическим калориферами.

Высушенный кристалл бихромата калия представляет собой готовый продукт и расфасовывается в различные типы тары.

19.2.7 Производство натрия сернокислого технического (сульфата натрия)

Технологический процесс производства сульфата натрия основан на восстановлении шестивалентного хрома в растворе сульфата натрия-сырца раствором сульфита натрия или раствором бисульфита натрия до нерастворимой трехвалентной формы. Полученная суспензия подвергается фильтрации для отделения примеси от раствора сульфата натрия, который затем упаривается в выпарных установках.

Кристаллы сульфата натрия отделяются на центрифуге от маточного раствора и, для удаления влаги, поступают в барабанную сушилку.

Химизм восстановления шестивалентного хрома раствором сульфита натрия может быть представлен следующим уравнением:

$$Na_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O = 2\ Cr(OH)_3 + 4Na_2SO_4.$$

Восстановление хрома происходит после добавления серной кислоты до определенного pH раствора, поскольку сульфит натрия проявляет активность в кислой среде. Химизм восстановления шестивалентного хрома раствором бисульфита натрия может быть представлен уравнениями:

$$Na_2Cr_2O_7 + 3NaHSO_3 + 2H_2O = 2Cr(OH)_3 + 2Na_2SO_4 + NaHSO_4;$$

$$2NaHSO_4 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Использование раствора бисульфита натрия (в котором также находится Na2SO3) в качестве восстановителя шестивалентного водорастворимого хрома дает возможность восстановления без использования серной кислоты.

Процесс в обоих случаях ведется до отсутствия шестивалентного хрома, что определяется по реакции с дифенилкарбазидом. Восстановленная суспензия нейтрализуется содой до pH=5,9-6,5 и фильтруется через фильтры-сгустители. Отфильтрованный раствор сульфата натрия после отстаивания для содержания нерастворимого остатка и дополнительной нейтрализации до нейтральной среды упаривается в выпарном аппарате.

Кристаллы сульфата натрия из упаренных растворов отделяются на центрифуге и в сушильном барабане высушиваются при температуре отходящих газов не более 120 °С до содержания влаги не более 0,1%.

Основными стадиями технологического процесса получения сульфата натрия являются:

1. Складирование и транспортирование сырья.
2. Растворение сульфата натрия-сырца.
3. Очистка сульфата натрия от примесей.
4. Упаривание раствора сульфата натрия.
5. Отделение кристаллов сульфата натрия от раствора.
6. Сушка и упаковка готового продукта.

Принципиальная схема производства сульфата натрия представлена на рисунке 19.9.

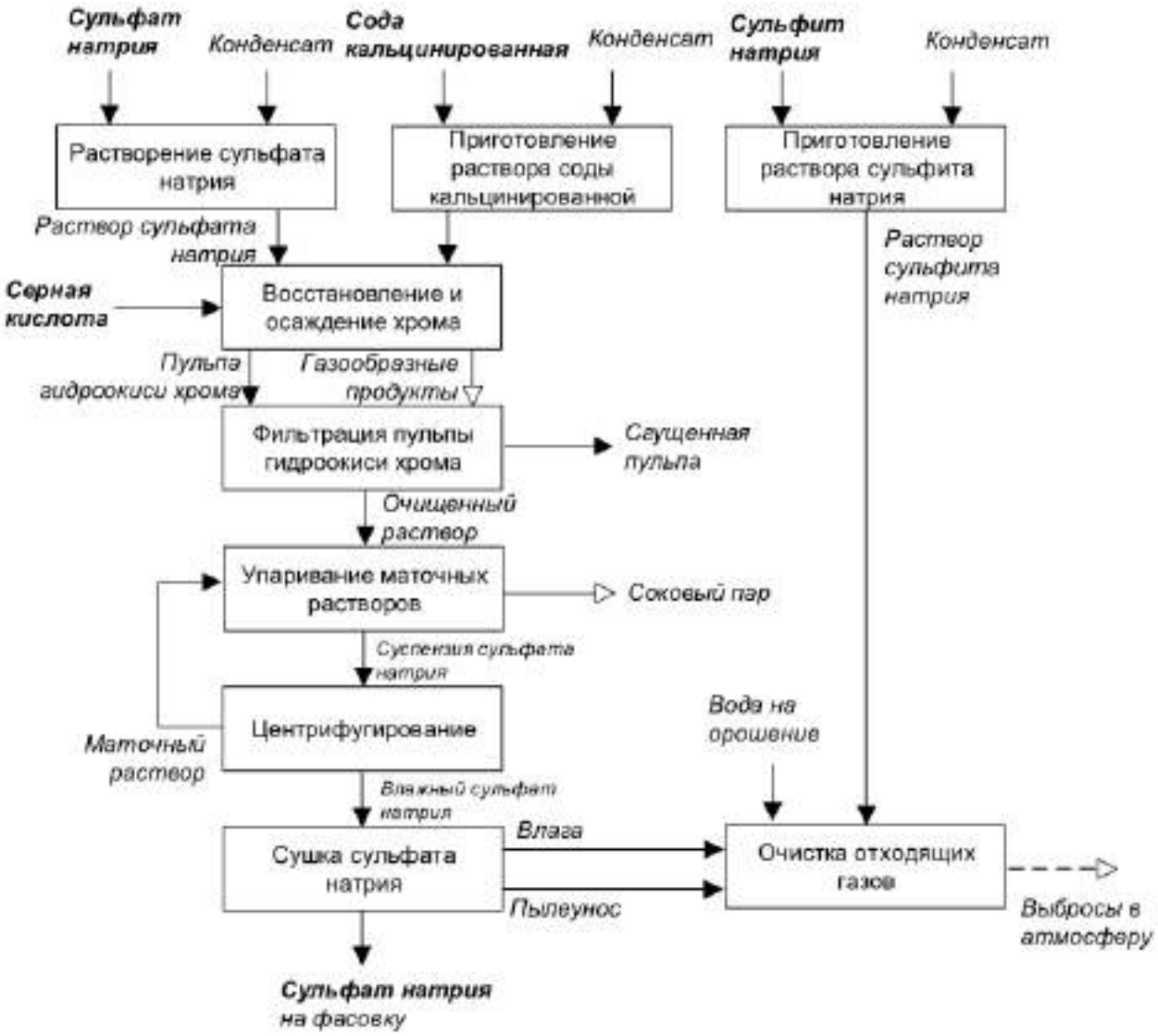

Рисунок 19.9 — Принципиальная схема производства сульфата натрия

19.2.8 Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений

Сточные воды при производстве соединений хрома формируются из:

– ливневых вод с территории предприятия и шламового хозяйства;

– дренажных и противофильтрационных систем шламохранилищ;

– дебалансовых вод от оборотного цикла.

Система сбора сточных вод не позволяет производить отбор и исследования раздельно по каждому технологическому циклу.

В зависимости от условий и организации производства может быть реализована бессточная схема с отстаиванием сточных вод в шламовых прудах и повторного их использования в оборотном цикле предприятия.

При невозможности организации бессточной схемы сточные воды собираются от подразделений и направляются на очистку хромсодержащих стоков методом восстановления шестивалентного хрома и нейтрализации известковым молоком, и после осаждения примесей очищенный сброс направляется в водный объект.

Технологический процесс состоит из следующих стадий производства:

– приема загрязненных сточных вод и сырья;

– приготовления раствора известкового молока;

– приготовления раствора железного купороса;

– восстановления шестивалентного хрома железным купоросом;

– осаждения гидроокиси хрома и железа известковым молоком;

– обезвоживания осадка гидроокиси хрома и железа на декантерных центрифугах;

– осветления сточных вод в шламоотстойнике и сброс очищенных стоков в водоем.

Метод обезвреживания сточных вод основан на восстановлении растворенного в воде шестивалентного хрома до трехвалентного раствором железного купороса в щелочной среде.

Сущность технологического процесса очистки хромсодержащих сточных вод состоит в восстановлении растворенного в воде шестивалентного хрома до трехвалентного (в виде гидроокиси хрома) раствором железного купороса в щелочной среде (pH от 7,0 до 8,5) с последующим осветлением воды методом отстаивания в шламоотстойнике и передаче ее для сброса в водоем.

Процесс восстановления протекает при естественной температуре реагентов по реакции:

$$CrO_3 + 3\ FeSO_4 + 3\ Ca(OH)_2 + 3\ H_2O = Cr(OH)_3 + 3\ Fe(OH)_3 + 3\ CaSO_4.$$

С производственных и цеховых площадок предприятия производственные и ливневые сточные воды с массовой концентрацией хрома в пределах от 200 до 1000 мг/дм^3 в пересчете на CrO_3 по самотечному коллектору, выполненному из железобетонных и частично из стальных труб диаметром 1000 мм, поступают в малый ливнеприемник (железобетонный резервуар вместимостью 1500 м^3), затем в большой ливнеприемник (земляной резервуар вместимостью 55000 м^3). Кроме ливневых и производственных сточных вод, в коллектор заведены хромсодержащие стоки от системы дренажей по перехвату фильтрационных вод шламового хозяйства.

Из большого ливнеприемника сточные воды насосами подаются в смесители.

Известковое молоко готовится путем гашения извести в известегасилке. Массовая доля CaO в растворе известкового молока не более 5% на выходе из известегасилки.

Процесс гашения извести протекает по реакции:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Образовавшийся в процессе гашения извести недопал вывозится автотранспортом в шламонакопитель. Известковое молоко через дозаторы поступает в смесители.

Раствор железного купороса получают путем растворения кристаллического железного купороса в воде или разбавлением раствора железного купороса и далее также дозируется в смесители.

На стадии восстановления шестивалентного хрома происходит непосредственно перевод Cr^{6+} в Cr^{3+} по реакции. Количество раствора железного купороса регулируется в зависимости от pH и концентрации Cr^{6+} в перерабатываемых сточных водах.

Восстановление шестивалентного хрома начинается в смесителях и продолжается в реакторах.

Из реакторов нейтрализованные стоки в виде суспензии поступают в бак для обработки флокулянтом с целью укрупнения частиц осадка. Полученная пульпа поступает на декантерные центрифуги, в которых происходит разделение сточных вод и взвешенных веществ, а также обезвоживание осадка.

Сточные воды после отделения осадка поступают в шламоотстойник для дальнейшей очистки методом отстаивания до установленных нормативов сброса. Очищенная вода из шламоотстойника сбрасывается в водный объект. Сброс осуществляется непрерывно в течение всего календарного времени. Обезвоженный осадок (сырец железохромистый) направляется на переработку в производство монохромата натрия. Часть незагасившейся извести в процессе приготовления известкового молока (недопал) является отходом — «Осадком гашения извести при производстве известкового молока», другая часть недопала используется повторно в виде материала переработки «Сырец карбонаткальциевый» в производстве монохромата натрия.

Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод представлена на рис. 19.10.

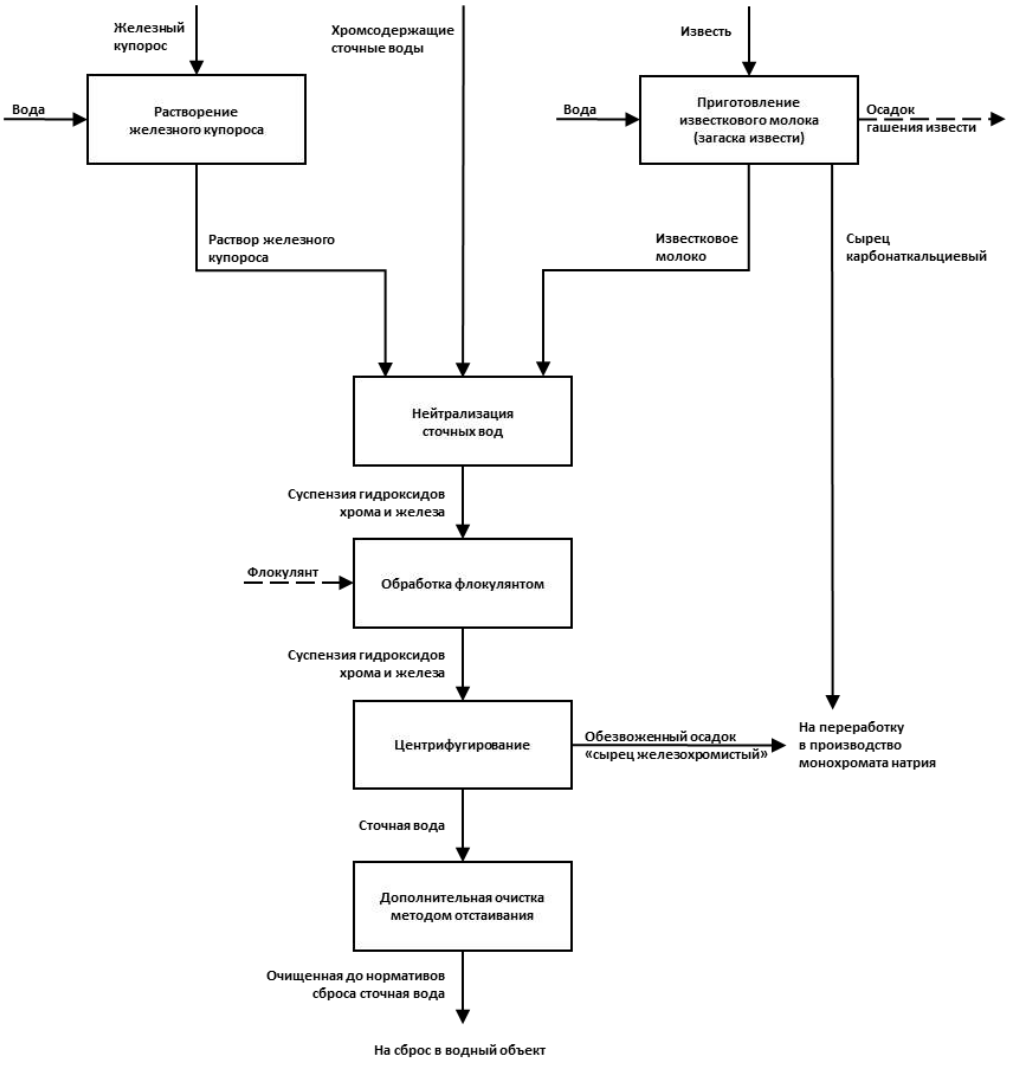

Рис. 19.10 — Принципиальная схема очистки сточных вод и производства сырца железохромистого в отделении очистки хромсодержащих стоков

19.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве соединений хрома

Нормы расхода сырья при производстве соединений хрома приведены в таблице 19.2, нормы расхода энергоресурсов в производстве соединений хрома — в таблице 19.3.

Таблица 19.2 — Нормы расхода сырья в производстве соединений хрома

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну		Примечание
		Минимальный	Максимальный	
Производство монохромата натрия (бездоломитный способ)				
Руды хромовая	т	1,36	1,40	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na_2CO_3)	т	1,08	1,14	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство монохромата натрия (классический способ)				
Руды хромовая	т	1,4	1,6	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na2CO3)	т	0,85	0,90	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Известь	т	0,72	0,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство бихромата натрия (валового)				
Монохромат натрия (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т	1,017	1,03	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т	0,38	0,478	
Производство бихромата натрия (технического)				
Бихромат натрия валовый (в пере-счете на 75,5% CrO3)	т	1,002	1,14	

Продолжение таблицы 19.2

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну		Примечание
		Минимальный	Максимальный	
Производство хромового ангидрида				
Бихромат натрия валовый (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т	1,57	1,70	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т	0,49	0,59	
Производство металлургической окиси хрома (через хромовый ангидрид)				
Бихромат натрия валовый	т	2,014	2,06	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т	0,67	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т	0,025	0,025	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство металлургической окиси хрома (из бихромата аммония)				
Бихромат аммония	т	1,91	1,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т	0,035	0,042	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство пигментной окиси хрома				
Бихромат натрия валовый	т	2,014	2,015	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т	0,67	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)

Окончание таблицы 19.2

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну		Примечание
		Минимальный	Максимальный	
Сода кальцинированная	т	0,026	0,026	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Производство бихромата калия (технического)				
Бихромат натрия валовый	т	1,06	1,064	
Калий хлористый	т	0,53	0,54	
Производство сульфата натрия				
Сульфат натрия-сырец	т	1,00	1,05	
Бисульфит натрия, 100%	т	0,0015	0,0015	
Сульфит натрия, 100%	т	0,01	0,03	
Кислота серная техническая, 100%	т	0,01	0,03	
Сода кальцинированная, 100 %	т	0,0002	0,03	
Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений (производство сырца железохромистого)				
Железный купорос	т	0,673	0,730	В расчете на 1 т сырца железохромистого
Известь	т	0,073	0,084	
Флокулянт	кг	1,7	5,5	

Таблица 19.3 — Нормы расхода энергоресурсов в производстве соединений хрома

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		Минимальный	Максимальный
Производство монохромата натрия (бездоломитный способ)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	401	422,5
Теплоэнергия	Гкал/т	0,9	0,9
Топливо (газ природный)	м. куб./т	654	709
Техническая вода	м. куб./т	0,4	0,4
Производство монохромата натрия (классический способ)			
Топливо (газ природный)	м. куб./т	599	885
Электроэнергия	кВт·ч/т	402	573
Теплоэнергия	Гкал/т	0,529	1,236
Техническая вода	м.мкуб./т	1,012	1,29

Окончание таблицы 19.3

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		Минимальный	Максимальный
Производство бихромата натрия (валового)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	125	242
Теплоэнергия	Гкал/т	2,13	2,71
Техническая вода	м.мкуб/т	0,35	2,30
Производство бихромата натрия (технического)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	29,4	29,4
Теплоэнергия	Гкал/т	0,72	0,73
Производство хромового ангидрида			
Электроэнергия	кВт·ч/т	222	750
Теплоэнергия	Гкал/т	0,7	17
Топливо (газ природный)	м. куб/т	172	490
Техническая вода	м. куб/т	1	18
Производство металлургической окиси хрома (через хромовый ангидрид)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	380	410
Теплоэнергия	Гкал/т	2,2	2,4
Топливо (газ природный)	м. куб./т	667	703
Техническая вода	м. куб./т	8	8
Производство металлургической окиси хрома (из бихромата аммония)			
Топливо (газ природный)	м. куб./т	785	800
Электроэнергия	кВт·ч/т	803	901
Теплоэнергия	Гкал/т	5,8	7,1
Техническая вода	м. куб./т	12,1	14,2
Сжатый воздух	м. куб./т	1765	2028
Производство пигментной окиси хрома			
Электроэнергия	кВт·ч/т	950	1050
Теплоэнергия	Гкал/т	2,05	2,15
Топливо (природный газ)	м. куб/т	231	249
Техническая вода	м. куб/т	5	5
Производство бихромата калия (технического)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	720	773,7
Теплоэнергия	Гкал/т	8,6	11,3
Техническая вода	м. куб/т	33,6	47,9
Производство сульфата натрия			
Электроэнергия	кВт·ч/т	60	116
Теплоэнергия	Гкал/т	1,06	2,04
Топливо (газ природный)	м. куб./т	5	12
Техническая вода	м. куб./т	0,4	1,24
Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений (производство сырца железохромистого)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	109	135
Пар	Гкал/т	0,23	0,35

Выбросы загрязняющих веществ в производствах растворов монохромата натрия по бездоломитному и классическому способу представлены в таблице 19.4.

Выбросы загрязняющих веществ в производствах бихромата натрия, бихромата калия хромового ангидрида, окиси хрома металлургической, окиси хрома пигментной, сульфата натрия представлены в таблицах 19.5–19.12.

Таблица 19.4 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве раствора монохромата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,99	1,80	1,39
Азота оксид	0,16	0,3	0,23
Карбонат натрия (динатрий карбонат)	0,1	0,26	0,18
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20–70, а также более 70%	0,26	3,7	1,98
Серы диоксид	0,008	0,1	0,05
Углерода оксид	0,24	2,11	1,17
Хром (Cr_{6}^{+})	0,014	0,03	0,022

Таблица 19.5 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве бихромата натрия (валового)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хром (Cr 6+)	0,007	0,013	0,01

Таблица 19.6 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве бихромата натрия (технического)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хром (Cr 6+)	0,0005	0,0006	0,0005

Таблица 19.7 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве хромового ангидрида

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,1	0,17	0,13
Азота оксид	0,017	0,029	0,023
Углерода оксид	0,018	0,43	0,224
Хром (Cr_6^+)	0,07	0,12	0,09

Таблица 19.8 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве окиси хрома металлургической (через хромовый ангидрид)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,27	0,45	0,36
Азота оксид	0,04	0,08	0,06
Углерода оксид	0,31	0,53	0,42
Хром (Cr_6^+)	0,07	0,13	0,1

Таблица 19.9 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве окиси хрома металлургической (из бихромата аммония)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,52	0,53	0,52
Азота оксид	0,08	0,09	0,08
Углерода оксид	1,67	1,68	1,67
Хром (Cr_6^+)	0,06	0,07	0,06

Таблица 19.10 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве окиси хрома пигментной

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид	0,41	0,69	0,55
Азота оксид	0,065	0,12	0,09
Углерода оксид	0,66	1,12	0,89
Хром (Cr_6^+)	0,065	0,11	0,087

Таблица 19.11 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве бихромата калия (технического)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хром (Cr 6+)	0,05	0,07	0,058

Таблица 19.12 — Выбросы загрязняющих веществ в производстве сульфата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Серы диоксид	0,0002	0,027	0,013
Углерода оксид	0,06	0,32	0,19

Выбросы со стадии очистки промышленных стоков от производства хромовых соединений отсутствуют.

Необходимо отметить, что значительную долю в формирование выбросов всех производств вносят выбросы от сопутствующих процессов, таких как сжигание природного газа (оксиды азота, серы, углерода) и обращение с сыпучими веществами (пыль), в этой связи усовершенствование процессов производства соединений хрома с точки зрения снижения воздействия на окружающую среду должно вестись в направлении внедрения новых и эффективных процессов сжигания топлив, а также герметизации оборудования и модернизации систем пылеочистки.

В зависимости от условий и организации производства может быть реализована бессточная схема с использованием сточных вод в технологическом процессе, в таком случае стоки от производства хромовых соединений отсутсвуют.

При невозможности организации бессточной схемы сточные воды собираются от подразделений и направляются на очистку хромсодержащих стоков и после осаждения примесей очищенный сброс направляются в водный объект.

Характеристика сбросов загрязняющих веществ от производства хромовых соединений приведена в таблице 19.13.

Таблица 19.13 — Удельные показатели сбросов загрязняющих веществ со стадии очистки промышленных стоков от производства хромовых соединений (в пересчете на 1 т образующегося полупродукта — сырец железохромистый)

Источник сброса	Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Метод очистки или повторного использования	Показатели сбросов загрязняющих веществ в расчете на 1 тонну сырца железохромистого, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	Среднее значение
Стадия очистки промышленных стоков от производства хромовых соединений	Сульфат-анион (сульфаты)	Водный объект	Восстановление, нейтрализация	–	393	–
	Железо			–	0,149	–
	Хром шестивалентный			–	0,01405	–
	Хром трехвалентный			–	0,0159	–

Основным твердым отходом в производстве соединений хрома является шлам монохромата натрия (3 класс опасности), образующийся в процессе производства раствора монохромата натрия. Часть данного шлама повторно используется при приготовлении шихты. Оставшееся количество складируется на специально оборудованных полигонах. Удельная норма образования шлама монохромата натрия, подлежащего размещению на шламонакопителе, составляет 0,83–1,04 т/т монохромата натрия.

Образующиеся в процессе производств бихромата натрия хромихроматный осадок и сульфат натрия сырец в полном объеме перерабатываются в производствах хромового дубителя и технического сульфата натрия соответственно.

Остальные технологии твердых отходов производства не образуют.

Раздел 20. Производство карналлита обогащенного

Карналлит обогащенный ($KCl*MgCl_2*6H_2O$) представляет собой минеральный продукт, содержащий соли калия и магния, в виде кристаллического порошка белого цвета, с розовым или серым оттенком. Карналлит обогащенный получают в процессе переработки калийно-магниевых руд.

Карналлит обогащенный предназначен для использования в качестве исходного сырья при производстве магния металлического, магниевой продукции и других целей.

Потребителями карналлита обогащенного на территории Российской Федерации являются предприятия, осуществляющие производство магния металлического, анодного хлоргаза, бариевого, карналлитового, бромидного флюсов, магния карбоната фармакопейного, магния углекислого, магния окиси.

20.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве карналлита

Карналлит обогащенный производится на карналлитовой обогатительной фабрике (КОФ) Первого Соликамского калийного рудоуправления (СКРУ-1).

Получение обогащенного карналлита из молотого карналлита осуществляется галургическим методом: выщелачиванием и селективной кристаллизацией, основанной на различной растворимости хлоридов калия, магния и натрия в зависимости от температуры.

Процесс производства карналлита обогащенного включает:

– одну технологическую линию растворения карналлита молотого, фильтрации галитового отвала, осветления насыщенного щелока от солевого и глинисто-солевого шламов, промывки глинисто-солевого шлама, обезвоживания суспензии карналлита обогащенного;

– две технологические линии вакуум-кристаллизации карналлита (ВКУ и РВКУ), сгущения суспензии карналлита обогащенного, формирования и нагрева растворяющего щелока.

Технология производства обогощенного карналита состоит из следующих основных стадий:

– сухого дробления карналлитовой руды;

– обогащения карналлита молотого;

– отгрузки готового продукта.

Общая схема технологического процесса производства карналлита обогащенного приведена на рисунке 20.1.

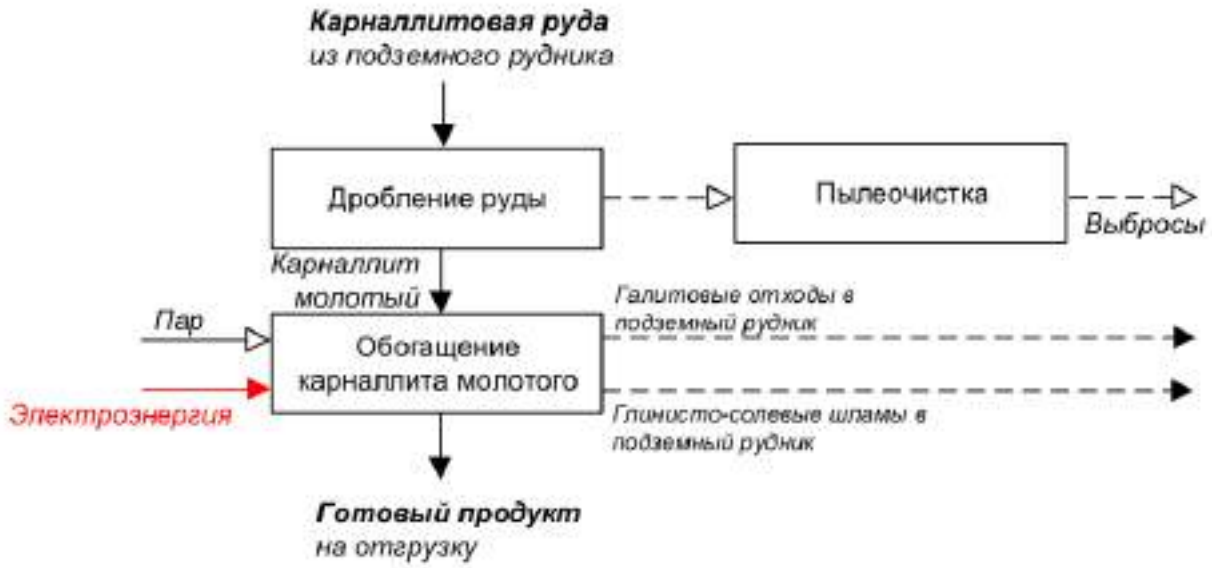

Рисунок 20.1 — Общая схема технологического процесса производства карналлита обогащенного

Описание технологического процесса приведено в таблице 20.1, перечень основного оборудования — в таблице 20.2.

Таблица 20.1 — Описание технологического процесса производства карналлита обогащенного

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Карналлитовая руда	Сухое дробление карналлитовой руды	Карналлит молотый	Выбросы в атмосферу: калий хлорид, натрий хлорид, магний дихлорид.	Конвейеры ленточные, Грохот (машина просеивающая), Дробилка	Скруббер
Карналлит молотый	Обогащение карналлита молотого	Карналлит обогащенный (в составе суспензии)	Галитовые отходы, Глинисто-солевые шламы	Конвейеры ленточные, узлы пересыпки, растворитель шнековый, элеватор ковшовый, вакуум-фильтр, сгуститель, вакуум-ячейка, вакуум-кристаллизатор циркуляционный, градирня	
Карналлит обогащенный (в составе суспензии)	Отгрузка готового продукта	Готовый продукт. Карналлит обогащенный	–	Фильтрующая центрифуга	

Таблица 20.2 — Основное технологическое оборудование, используемое при производстве карналлита обогащенного

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Конвейеры ленточные МБ-1700, 1Л-80, УКЛС-800, КЛ-800, КЛС-800, КЛС-650	Транспортировка руды, карналлита молотого, галитовых отходов, готового продукта	L=24-156 м, Q=15-95 т\час, Nдв=11-45 кВт
Грохот (машина просеивающая) НКГ-65, РВГ-150	Классификация карналлита молотого	Q=110 т\ч
Дробилка ДР, СМД-504	Сухое дробление карналлитовой руды	Q=30 т\ч
Узел пересыпки (нестандартное оборудование, металл сборный)	Транспортировка руды, карналлита молотого, галитовых отходов, готового продукта	Q=45-65 т\час
Растворитель шнековый	Растворение карналлита молотого	V=90m3
Элеватор ковшовый	Растворение карналлита молотого	Nдв=19 кВт
Вакуум-фильтр	Обезвоживание галитовых отходов	Sфилтр=8 м2
Сгуститель (периферический или центральный привод)	Осветление насыщенного щелока	D=до 6 м
Вакуум-ячейка	Вакуум-кристаллизация карналлита обогащенного	S=1,72 м2
Вакуум-кристаллизатор циркуляционный	Вакуум-кристаллизация карналлита обогащенного	D=3,2м, H=18,3м
Фильтрующая центрифуга (комплектная установка SZ, ФГН)	Обезвоживание суспензии карналлита обогащенного	Q=8-30 т\час
Градирня	Охлаждение оборотной воды (система оборотного водоснабжения, включающая шесть градирен)	Qводы=167 м3/час (каждой градирни)

Сухое дробление карналлитовой руды

Основная цель дробления карналлитовой руды заключается в том, чтобы обеспечить заданные требования по крупности, необходимой для последующей стадии обогащения.

Сухое дробление карналлитовой руды включает двухстадийную классификацию по регламентируемой верхней границе крупности и одностадийное сухое дробление в молотковой дробилке.

Отходов на стадии сухого дробления карналлитовой руды не образуется. Источником выделения загрязняющих веществ в атмосферный воздух являются перегрузочные узлы и оборудование (конвейера, грохота, дробилки).

Выбросы содержат в своем составе магний хлористый, хлорид калия и хлорид натрия. Для защиты атмосферы от загрязнения перегрузки оборудованы защитным противопылевым укрытием и системой аспирации. Корпуса грохотов и дробилок герметично закрыты.

Обогащение карналлита молотого. Этап растворение карналлита молотого в горячем растворяющем щелоке

Задачей стадии растворения карналлита молотого является получение щелока с высокой степенью насыщения по $MgCl_2$ и KCL (неосветленный насыщенный щелок) при одновременном максимальном выщелачивании карналлита из карналлитовой руды. Процесс растворения карналлита молотого осуществляется в шнековых растворителях щелоком и основан на различной совместной растворимости хлоридов магния, калия и натрия при изменении температуры. Определяющими факторами процесса растворения являются следующие:

– содержание полезного вещества в карналлите молотом;

– соотношение растворяющего щелока и карналлита молотого (руда\щелок);

– гранулометрический состав карналлита молотого;

– температурный режим;

– интенсивность перемешивания карналлита молотого с растворяющим щелоком.

Растворение карналлитовой руды осуществляется в две стадии в горизонтальных шнековых растворителях с использованием горячего ненасыщенного (оборотного) щелока.

Карналлит молотый подается ленточным конвейером в первый растворитель. Одновременно в первый растворитель самотеком поступает слив второго растворителя — средний щелок с температурой 94–108 °С и часть горячего растворяющего щелока.

Не растворившийся карналлит молотый из первого растворителя обезвоживающим наклонным элеватором транспортируется во второй растворитель, где проходит дальнейшее растворение горячим растворяющим щелоком с температурой 110–119 °С.

Полученный в первом растворителе горячий неосветленный насыщенный щелок самотеком поступает на стадию осветления.

Не растворявшаяся часть карналлита молотого (галитовые отходы) из второго растворителя обезвоживается, промывается на вакуум-фильтре и с влажностью не более 6,0% подается в рудник для закладки выработанного пространства шахт.

Нагревание растворяющего щелока осуществляется паром, поступающим из котлотурбинного цеха.

Обогащение карналлита молотого. Этап осветления насыщенного щелока

С целью получения чистого щелока неосветленный насыщенный щелок подвергается двухстадийной очистке. Первая стадия осветления — очистка от солевого шлама — осуществляется в двух сгустителях. Вторая стадия осветления — очистка от глинисто-солевого шлама — осуществляется в сгустителях.

Разгрузка сгустителей производится непрерывно и регулируется в зависимости от плотности сгущенной суспензии, которая должна составлять (1300–1425) кг/м^3. Сгущенная суспензия солевого шлама поступает в сборник, откуда насосом перекачивается во второй растворитель.

Слив сгустителей поступает на стадию осветления насыщенного щелока, которое осуществляется в сгустителях. Для интенсификации процесса осветления насыщенного щелока от глинистого шлама в сгустители подают раствор флокулянта (полиакриламид).

Осветленный насыщенный щелок перекачивается на стадию вакуум-кристаллизации обогащенного карналлита.

Сгущенная суспензия глинисто-солевого шлама разгружается из сгустителей с помощью насосов и откачивается в рудник для закладки выработанного пространства шахт.

Обогащение карналлита молотого. Этап вакуум-кристаллизация на ВКУ

С целью кристаллизации карналлита из осветленного насыщенного щелока его подвергают охлаждению от 65–75 °С до 38–50 °С под вакуумом на установках нерегулируемой либо регулируемой вакуум-кристаллизации, где происходит ступенчатое выпаривание воды из насыщенного щелока с одновременным его охлаждением. Вакуум создается за счет конденсации растворного пара в поверхностных и барометрических конденсаторах и отсоса не сконденсировавшегося пара и воздуха системой вакуум-насосов. Кристаллизация карналлита обогащенного осуществляется как за счет снижения температуры щелока, так и за счет уменьшения количества воды в растворе в связи с ее испарением.

На установках нерегулируемой вакуум-кристаллизации осветленный насыщенный щелок засасывается за счет разности давления в первую ступень ВКУ и далее перетекает из предыдущей ступени в последующую вместе с кристаллизующимся продуктом. Переток суспензии происходит за счет разности разрежения между ступенями. Из последней ступени суспензия кристаллизата поступает на стадии сгущения и обезвоживания.

Установки регулируемой вакуум-кристаллизации обеспечивают получение обогащенного карналлита путем регулирования числа центров кристаллизации за счет кристаллизации карналлита на поверхности уже существующих кристаллов и ограничения образования новых кристаллов путем их растворения или удаления из зоны кристаллизации. В каждом аппарате производится многократная перекачка (внутренняя циркуляция) проходящего через вакуум-кристаллизатор щелока, которая осуществляется с помощью циркуляционных насосов.

Требуемая крупность кристаллов достигается управлением потоками твердых и жидких фаз, влияющими на время пребывания растущих кристаллов в аппаратах (время их роста).

Из последней ступени суспензия кристаллизата поступает на стадии сгущения и обезвоживания.

Процесс кристаллизации карналлита обогащенного из насыщенного щелока на РВКУ и ВКУ сопровождается рекуперацией тепла горячего насыщенного щелока. Вакуум-кристаллизаторы первой части установок работают с рекуперацией тепла растворного пара. Растворный пар первой части РВКУ (ВКУ), конденсируясь в поверхностных конденсаторах, нагревает оборотный (маточный) щелок после последней ступени вакуум-кристаллизации. Дальнейший нагрев оборотного раствора до максимальной температуры 110–119 °С производится в теплообменниках паром, после чего он подается на стадию растворения карналлита молотого в качестве горячего растворяющего щелока.

Конденсация растворного пара второй части установки осуществляется охлаждающей водой в барометрических конденсаторах, и вторая часть РВКУ (ВКУ) работает с тепловыми потерями.

Смесь конденсата и охлаждающей воды из барометрических конденсаторов поступает через барометрический сборник в отделение оборотной воды для охлаждения.

Смесь остаточного пара и воздуха из сводного барометрического конденсатора с помощью водокольцевых вакуум-насосов выбрасывается в атмосферу.

Обогащение карналлита молотого. Этап сгущение и обезвоживание.

Для выделения кристаллизата карналлита обогащенного из суспензии, полученной на установках вакуум-кристаллизации, используют операции сгущения и обезвоживания. Продукционная суспензия со стадии вакуум-кристаллизации подается в сгустители. Слив сгустителей, содержащий мелкодисперсные частицы, подается на стадию формирования растворяющего щелока и далее после нагревания в теплообменниках — на стадию растворения руды, а сгущенная суспензия карналлита обогащенного подается для обезвоживания в центрифуги. Влажность карналлита обогащенного после центрифуг составляет не более 3,3%.

В таблице 20.3 приведено природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства карналлита обогащенного.

Таблица 20.3 — Природоохранное оборудование, предназначенное для очистки промышленных выбросов производства карналлита обогащенного

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Скруббер эжекторный	Очистка воздуха от частиц хлорида натрия, хлорида калия и хлорида магния	Q до 5000 м3\час

20.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в таблице 20.4.

Таблица 20.4 — Потребление материальных и энергетических ресурсов при производстве карналлита обогащенного

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Карналлит молотый	т/т	1,64	1,75
Реагенты различных марок	кг/т	0,004	0,008
Вода на производственные нужды	$м^3$/т	0,23	5,7
Теплоэнергия (пар)	Гкал/т	0,19	0,23

Окончание таблицы 20.4

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Электроэнергия (производственное потребление)	кВт·ч/т	15,9	32,9

Характеристика выбросов, образующихся при производстве обогащенного карналита, приведена 20.5.

Таблица 20.5 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве карналлита обогащенного

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну карналлита обогащенного, кг/т		
		минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Калия хлорид	«Мокрая» очистка	0,001	0,008	0,0045
Натрия хлорид		0,0005	0,005	0,0028
Хлорид магния (магний дихлорид)		0,0003	0,005	0,0027

Характеристика отходов, образующихся при производстве карналлита приведены в таблице 20.6

Таблица 20.6 — Отходы, образующиеся при производстве карналлита обогащенного

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну карналлита обогащенного, кг/т		
				минимальное значение	максимальное значение	среднее значение
Глинисто-солевые шламы	5	Обогащение карналлита молотого	Закладка выработанного пространства шахт		82	
Галитовые отходы	5				453	

Раздел 21. Производство жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Сернокислотный алюминий (Сульфат алюминия, химическая формула Al_2SO_4), выпускается в составе производства диоксида титана в виде гранул или водного раствора. Сернокислый алюминий применяют в качестве коагулянта, а также в текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности. Сырьем производства сернокислого алюминия служит гидроксид алюминия.

21.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Жидкое стекло, полученное в составе производства диоксида титана, представляет собой водный раствор силикатов натрия и (или) калия, выпускается в виде густой жидкости жёлтого или серого цвета с массовой концентрацией двуокиси кремния 9%.

Технологический процесс производства жидкого стекла заключается в сплавлении карбоната натрия и кварцевого песка с последующей грануляцией расплава жидкого стекла в холодной воде, растворением и осветлением.

Перечень стадий получения жидкого стекла включает:

– смешение;

– варку;

– грануляцию;

– растворение и осветление.

Поточная схема производства жидкого стекла приведена на рисунке 21.1.



Рисунок 21.1 — Производство жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

На стадии смешения кварцевый песок и кальцинированную соду подают в бункер. Выбросы в атмосферу очищаются от пыли с помощью циклонов. Полученную шихту подают в варочную печь барабанного типа. Полученный расплав жидкого стекла гранулируют холодной водой и подают в аппарат с мешалкой для растворения и осветления.

Описание технологического процесса приведено в таблице 21.1, перечень основного технологического и природоохранного оборудования — в таблицах 21.2–21.3 соответственно.

Таблица 21.1 — Описание технологического процесса производства жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Карбонат натрия Кварцевый песок	Смешение	Шихта	Карбонат натрия Неорганическая пыль	Бункер Тарельчатый смеситель	Циклон Рукавный фильтр
Шихта	Варка	Расплав жидкого стекла	Оксид углерода Оксид азота Диоксид азота	Печь барабанного типа Теплообменник	
Расплав жидкого стекла	Грануляция	Жидкое стекло			
Жидкое стекло	Растворение и осветление	Жидкое стекло		Аппарат с мешалкой	

Таблица 21.2 — Перечень основного оборудования производства жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики технологического оборудования
Тарельчатый смеситель	Смешение	–
Печь барабанного типа	Варка	–
Аппарат с мешалкой	Растворение и осветление	–

Таблица 21.3 — Перечень природоохранного оборудования производства жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Существенные характеристики природоохранного оборудования
Циклон	Сухая очистка газов	–
Рукавный фильтр	Сухая очистка газов	–

21.1.1 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана

Нормы расходов материальных и энергетических ресурсов приведены в таблице 21.4.

Таблица 21.4 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана (приготовление раствора из силиката натрия)

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Электроэнергия	кВт·ч/т	8,6	8,6
Вода химочищенная	$м^3$/т	3,8	3,8
Вода техническая	$м^3$/т	1,0	1,0

Характеристика выбросов, образующихся при производстве жидкого стекла, приведена в таблице 21.5.

Таблица 21.5 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на тонну натуры жидкого сернокислого алюминия)

Наименование загрязняющего вещества	Метод очистки, обработки, повторного использования	Масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
		Диапазон		Среднее значение
		минимальное значение	максимальное значение	
Серная кислота	–	0,001	0,001	0.001
Хлористый водород	–	0,016	0,018	0.017
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20%	–	7,10	8,10	7,60

Технологических сбросов не образуется.

Характеристика отходов, образующихся при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана, приведена в таблице 21.6.

Таблица 21.6 — Отходы, образующиеся при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на тонну натуры жидкого сернокислого алюминия)

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства в расчете на 1 тонну продукции, кг/т		
				Диапазон		Среднее значение
				Минимальное значение	Максимальное значение	
Стоки производств диоксида титана и железооксидных пигментов в смеси	4	Производство диоксида титана и железооксидных пигментов в смеси	Размещение в кислотонакопителе	20931,6	23191,8	22061,7

Раздел 22. Определение наилучших доступных технологий

В соответствии со статьей 1 Федерального закона от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» наилучшая доступная технология — технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения.

Для понимания концепции НДТ в целом и направлений ее практического применения в России целесообразно привести перечень критериев, в соответствии с которыми следует оценивать, является ли данная технология наилучшей доступной. К числу таких критериев относятся:

– рациональное потребление сырья, материалов и воды (ресурсосбережение);

– обеспечение высокой энергоэффективности;

– применение малоотходных процессов;

– характер и масштаб негативного воздействия на окружающую среду и возможность снижения удельных значений эмиссий, связанных с процессом;

– использование в технологических процессах веществ, в наименьшей степени опасных для человека и окружающей среды, и отказ от особо опасных веществ;

– снижение вероятности аварий;

– возможность регенерации и повторного использования веществ, использующихся в технологических процессах;

– свидетельства предыдущего успешного применения в промышленных масштабах сопоставимых процессов, установок, методов управления;

– сроки ввода в эксплуатацию для новых и существующих установок;

– экономическая приемлемость для отрасли.

В последнее время при выявлении наилучших доступных технологий все большее внимание уделяется системам менеджмента. Так, предприятиям практически всех отраслей настоятельно рекомендовано разрабатывать и внедрять системы экологического менеджмента, а также системы энергетического менеджмента, позволяющие учесть приоритеты охраны окружающей среды и повышения энергоэффективности при

планировании и осуществлении деятельности организации. Изменения, внесенные в Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», заложили основу для широкого практического применения в Российской Федерации наилучших доступных технологий и комплексных экологических разрешений. Для реализации возможностей, которые открываются в результате принятия этих актов, необходимо разработать широкий спектр нормативных документов, информационно-технических справочников, документов по стандартизации и пр. При этом целесообразно наиболее полно учесть отечественный и международный опыт, накопленный промышленными предприятиями и регулирующими органами.

Раздел 23. Наилучшие доступные технологии

В соответствии с Федеральным законом от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон “Об охране окружающей среды” и отдельные законодательные акты Российской Федерации» наилучшая доступная технология — технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения. При этом к наилучшим доступным технологиям могут быть отнесены как технологические процессы, оборудование, организационные и технические способы, так и другие способы, способствующие защите окружающей среды.

23.1 Общие НДТ

23.1.1 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.

23.1.2 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.

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

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

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

НДТ 8. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

23.1.3 Оптимизация водопотребления и водоотведения

НДТ 9. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

НДТ 10. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

НДТ 11. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

23.1.4 Отходы

НДТ 12. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

23.1.5 Повышение энергоэффективности, оптимизация и сокращение ресурсопотребления

НДТ 13. Использование тепла отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки продукта.

НДТ 14. Использование вторичных энергоресурсов (пара 4 атм, или нагретых отходящих газов, например, со стадии сушки) для подогрева воздуха, подаваемого в топки на горение и разбавление топочных газов или для упарки реакционных растворов.

НДТ 15. Организация замкнутого водооборотного цикла с нейтрализацией сточных вод и повторного использования оборотной воды в технологии.

НДТ 16. Точный температурный контроль стадий процесса.

НДТ 17. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

НДТ 18. Подбор оптимальных способов транспортировки сыпучих веществ (ленточные элеваторы, внедрение мехтранспорта вместо пневмотранспорта и т.д.).

НДТ 19. Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны).

НДТ 20. Оборудование для плавного пуска барабанов.

НДТ 21. Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноту сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота.

НДТ 22. Модернизация автоматизированных систем управления технологическим процессом.

НДТ 23. Подбор оптимальных сырьевых ресурсов: переход на использование более концентрированных сырьевых компонентов (например, использование упаренной фосфорной или суперфосфорной кислоты, использование извести вместо мела).

НДТ 24. Постоянный контроль ключевых технологических параметров, поточные pH-метры и другие анализаторы.

НДТ 25. Установка современных перемешивающих устройств, снижение потребления электроэнергии путем оптимизации конструкции самой мешалки, редуктора-мотора.

НДТ 26. Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования.

НДТ 27. Использование отходов и вторичных продуктов (паровые конденсаты, сточные воды, граншлак, фосфогипс, шламы и т. д.).

НДТ 28. Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом.

НДТ 29. Замена аппаратов воздушного охлаждения на аппараты водяного охлаждения.

НДТ 30. Обучение производственного персонала. Внедрение обучающих тренажеров.

НДТ 31. Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы.

НДТ 32. Использование современного интенсивного оборудования и процессов:

– ленточных вакуум-фильтров, пресс-фильтров;

– разделение суспензий центрифугированием;

– организация процесса упаривания на многокорпусных установках с многократным использованием греющего пара, поступающего в первый корпус, и обогревом каждого последующего корпуса вторичным паром из предыдущего корпуса;

– организация процесса сушки с использованием воздуха, подогретого в калорифере насыщенным водяным паром.

23.2 Хлорщелочное производство

НДТ 33. НДТ для минимизации расхода электроэнергии путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– использование эффективных и автоматизированных систем управления потреблением электроэнергии;

– использование другого основного и вспомогательного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия).

НДТ могут быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 34. НДТ для минимизации расхода тепловой энергии и хладоагентов путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– использование систем рекуперации тепла в хлорщелочном производстве и в производстве соляной кислоты;

– использование другого основного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия).

НДТ могут быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 35. НДТ по применению мер безопасности при работе на производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– внедрение оборудования, машин, установок, позволяющих автоматизировать технологический процесс (полностью или частично)

– внедрение эффективной системы обеспыливания на стадии фасовки производства твердого едкого натра

– применение индивидуальных средств защиты от неблагоприятной производственной среды (вредных условий труда)

НДТ могут быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 36. НДТ для снижения и предотвращения производственных потерь путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– повторное использование сульфатного рассола и анолита для получения рассола хлорида натрия

– использование шлама (кека) или шламовой суспензии в качестве сырья для получения рассола или для получения минеральных наполнителей и синтетических материалов

– использование отработанной серной кислоты в качестве попутного продукта с иной областью применения или для нейтрализации сточных вод и обезвреживания щелочных отходов.

НДТ могут быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 37. НДТ для снижения (минимизации) уровня шума в производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– закрытие (экранирование) источника шума;

– минимизация шума путем использования звукоизолированных сооружений и оборудования;

– изоляция труб и отводов вентиляторов, которые помещают в звукоизолирующие устройства;

– устройство шумопоглощающих стен и/или природных шумопоглощающих препятствий;

– использование для шумного оборудования (компрессоров) звукопоглощающих укрытий;

– использование для оборудования резиновых прокладок, предотвращающих контакт «металл–металл»;

– сооружение зданий или использование растущих деревьев и кустарников для защиты селитебных территорий от воздействия шума.

НДТмогут быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

23.3 Производство гипохлорита натрия

НДТ 38. Внедрение системы непрерывного автоматического контроля содержания хлора в воздухе производственных и складских помещений, а также в трубопроводе отходящих газов.

НДТ 39. Введение постоянного контроля остаточной концентрации щелочи, так как при снижении массовой концентрации щелочи ниже 10 г/дм^3 может происходить бурное разложение реакционной массы с выделением значительного количества хлора и кислорода.

НДТ 40. Установка стационарных емкостей для хранения гипохлорита натрия, имеющих постоянное соединение с атмосферой через дыхательный клапан или иное техническое устройство, обеспечивающее поддержание давления в емкости на уровне атмосферного.

23.4 Производство кальцинированной соды

НДТ 41. Утилизация избытка CO_2 из аммиачного способа производства.

Интеграции завода по производству кальцинированной соды с заводом по производству аммиака существенно сократила бы избыточные выбросы CO_2 от процесса производства аммиака. Этот метод является потенциально доступным вариантом и может быть применим только в местах, где производства аммиака и кальцинированной соды находятся в непосредственной близости.

НДТ 42. Усовершенствования технологии на стадии карбонизации.

Процесс карбонизации (насыщения аммонизированного рассола диоксидом углерода), в результате которого образуется гидрокарбонат натрия, является основным процессом содового производства. В отделении карбонизации получают заданное количество содержащей гидрокарбонат натрия суспензии в виде непрерывного материального потока, передаваемого в отделение. Процесс карбонизации ведут ступенчато. Вначале аммонизированный рассол обрабатывают газом известковых печей в колонне предварительной карбонизации, затем в первом промывателе газа колонн газами, отходящими из осадительных колонн, и, наконец, в осадительных колоннах, в нижнюю часть которых вводят смешанный газ (65–75% CO_2), а в среднюю часть — газ известково-обжигательных печей. Эта операция осуществляется в колоннах карбонизации (осадительных колоннах). На поверхностях внутри колонн образуется накипь, которая существенно уменьшает теплоотдачу. Удаление накипи с поверхности охлаждения аммиачного рассола является неотъемлемой частью процесса. Применение группы из нескольких карбонизационных колонн, а также модернизация колонны (ее упрощение и существенное расширение) позволят эффективнее использовать оборудование в системе очистки от накипи.

23.5 Производство нитрита натрия и натриевой селитры

НДТ 43. В составе представленных технологий рекомендуется по отдельным подпроцессам технологической схемы в качестве частных НДТ использовать ряд технологических и организационно-технических мероприятий:

– абсорбцию оксидов азота раствором кальцинированной соды;

– каталитическую очистку хвостовых нитрозных газов;

– упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизацию и отделение кристаллов нитрита натрия;

– использование фильтр-прессов и центрифуг для отделения примесей;

– использование барабанных сушилок для сушки продукта.

23.6 Производство карбоната кальция и нитрата кальция

НДТ 44. В качестве технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры);

– использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота;

– использование для сушки карбоната кальция барабанной сушилки или вибрационной сушилки в «кипящем слое»;

– использование для разделения суспензий ротационных фильтров, карусельных вакуум-фильтров, пресс-фильтров;

– использование интенсивных смесителей для проведения реакции и абсорбционной колонны с насадкой для приготовления раствора карбоната аммония;

– очистку отходящих газов с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров.

23.7 Производство сульфата кальция (фосфогипса)

НДТ 45. Снижение содержания примесей в фосфогипсе и фосфополугидрате, достижение показателя кислотности (pH), близкого к нейтральному или щелочному, путем внедрения технических мероприятий по улучшению качества фосфогипса и фосфополугидрата с использованием одного или нескольких методов, включающих:

– стабилизацию технологического режима;

– увеличение количества воды на промывку;

– обработку или нейтрализацию кальцийсодержащим агентом;

– повышение pH другими способами.

Ограничение применимости: в зависимости от качества фосфатного сырья.

НДТ 46. Снижение потребления оборотной воды цикла охлаждения в градирне путем перевода на использование в качестве охлаждающей воды осветленной воды системы гидроудаления фосфогипса.

Ограничение применимости: наличие системы гидротранспорта фосфогипса.

НДТ 47. Снижение температуры воды во внутреннем оборотном цикле, сокращение энергозатрат, а также снижение расхода оборотной воды внешнего цикла путем использования охлажденной осветленной воды из гипсонакопителя для конденсации паров в системах создания вакуума экстракции-фильтрации.

НДТ 48. Снижение потребления электроэнергии и сокращение потерь P_2O_5 за счет стабилизации работы узлов фильтрации путем модернизации узлов фильтрации с установкой ленточных вакуум-фильтров.

НДТ 49. Снижение расхода электроэнергии путем перехода на использование частотных преобразователей для насосов и другого оборудования.

НДТ 50. Снижение выбросов загрязняющих веществ и снижение расхода энергоресурсов путем реконструкции автоматизированных систем управления технологическим процессом.

НДТ 51. Снижение нормы расхода пара путем замены пароэжекторных насосов на водокольцевые.

НДТ 52. Снижение концентрации фтора в воздухе рабочей зоны путем реконструкции системы абсорбции газов от экстрактора.

НДТ 53. Стабилизация технологического процесса, снижение потерь фосфатного сырья, удельного расхода электроэнергии путем замены перемешивающих устройств.

23.8 Производство жидкого сульфата алюминия

НДТ 54. В качестве частных технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, мешалки, вентиляторы, дозаторы);

– использование для разделения суспензий пресс-фильтра.

23.9 Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов

НДТ 55. В качестве частных технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры);

– использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота;

– использование ленточных элеваторов;

– подбор соответствующего размера и типа грохота и дробилки, в том числе использование грохотов с непосредственным возбуждением сита;

– использование интенсивных смесителей для проведения реакции нейтрализации фосфорной кислоты мелом (двухвальных, турболопастного типа, плужкового типа);

– использование тонкослойных отстойников и фильтров различных конструкций для отделения осажденных примесей;

– очистку фосфорной кислоты и промежуточных продуктов: упарка, осветление, обессульфачивание и обесфторивание (огневая упарка) фосфорной кислоты, осаждение примесей с помощью соды, удаление фтора в процессе гидротермокислотной переработки апатита;

– утилизацию тепла отходящих газов;

– очистку отходящих газов от пыли и фтористых соединений с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров;

– очистку абсорбционных жидкостей и их вторичное использование.

23.10 Производство фтора

НДТ 56. Осуществление трифторидного процесса. Используется электролит, содержащий ~1 г-моль KF на ~2 г-моль HF. Позволяет вести процесс при температуре ~100 °C. Облегчает поддержание необходимого температурного режима, так как отпадает необходимость внешнего подогрева. А также создается возможность поддержания содержания HF в электролите в более широком диапазоне.

НДТ 57. Обеспечение стабильности производственного процесса. Усовершенствование системы автоматического контроля — автоматическая система питания электролизеров фтористым водородом, фиксация и контроль следующих параметров: в электролизерах сила тока, напряжение, температура электролита, концентрация фтористого водорода в электролите, уровень электролита в ванне, давление в газовых камерах электролизеров, электрическая изоляция ванн. Определяются также расход фтористого водорода, выход фтора, качество исходного фтористого водорода и состав полученного фтора, состав воздуха, выбрасываемого в атмосферу.

Постоянный контроль уровня pH циркулирующего абсорбционного раствора.

НДТ 58. Использование электролизеров с плоскопараллельным расположением электродов. Создание электролизеров большой мощности.

НДТ 59. Полная герметизация аппаратуры, установка наиболее ответственных аппаратов — электролизеров — в изолированные кабины.

НДТ 60. Подготовка к ремонту оборудования с учетом наличия незагрязняющих веществ. Перед выводом в ремонт расходных емкостей остатки фтористого водорода из них испаряют и передают по газоотводной линии в абсорбционную колонну для получения плавиковой кислоты.

НДТ 61. Регенерация отработанных технологических сред. Отработанный электролит (трифторид калия) из электролизеров собирают в плавильные ковши и периодически подвергают регенерации с целью выделения соли бифторида калия.

Отработанную насадку зернистых фильтров периодически подвергают регенерации.

НДТ 62. Организация очистки воздуха производственных помещений. Воздух из производственных помещений от оборудования, где возможно выделение кислых паров и газов, поступает на газоочистные установки.

НДТ 63. Организация раздельного сбора и обращения со стоками (кислая канализация и условно чистая).

23.11 Производство фтористого кальция

НДТ 64. Способ получения фтористого кальция из гидроксида калия, фтористого водорода и хлористого кальция позволяет получать продукт повышенного качества для использования при производстве спецмарок фторкаучуков.

23.12 Производство монохромата натрия

НДТ 65. Производство монохромата натрия с применением бездоломитового метода путем:

– отказа от доломита/известняка;

– вовлечения отбросного шлама в производство.

Эффект от внедрения: снижение ресурсопотребления (доломит, известняк), снижение объемов размещаемых отходов (шлам монохромата натрия).

23.13 Технологические показатели НДТ

Технологические показатели НДТ приведены в таблице 23.1.

Таблица 23.1 – Технологические показатели НДТ

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Водород, хлор и гидроксид натрия	Диафрагменный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% NaOH	0,035	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	210
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	97
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,006	–	–	–
	Мембранный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% NaOH	0,008	Хлорид-анион (хлориды		210
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,04	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	97
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,05	–	–	–
	Ртутный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% NaOH	0,05	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	1100
		Ртуть	кг/т 100% NaOH	0,003	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	0,86
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,0051	Ртуть	кг/т 100% NaOH	0,00017
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,027	–	–	–
Твердый гидроксид натрия (едкий натр)		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	1,31
					Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	5,22

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Кислота соляная		Хлористый водород	кг/т 100% HCl	1,45	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% HCl	8,5
		Хлор	кг/т 100% HCl	0,61			
Жидкий хлор	Получение из анодного хлоргаза производства магния	Хлор	кг/т 100% Cl_2	0,01	–	–	
		Серная кислота	кг/т 100% Cl_2	0,006			
		Аммиак	кг/т 100% Cl_2	0,007			
	Разложение гипохлоритной пульпы	Хлор	кг/м^3 отработанных гипохлоритных пульп	0,0017			
Водород, хлор и гидроксид калия	Мембранный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% КОН	0,008	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% КОН	94
		Гидроксид калия	кг/т 100% КОН	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% КОН	4,2
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% КОН	0,006	–	–	–
Гипохлорит натрия		Хлор	кг/т	0,0033	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	10,7
Гипохлорит кальция		Хлор	кг/т	0,04	–	–	–
Хлорид железа		Железа трихлорид (в пересчете на железо)	кг/т	0,085	–	–	–
		Хлор	кг/т	0,227	–	–	–
Сода кальцинированная	Аммиачный способ (по всем стадиям производства суммарно)	Аммиак	кг/т	0,50	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	574,8
					Аммоний-ион	кг/т	0,35

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Сода кальцинированная	Термическое разложение щелочных стоков производства капролактама	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	3,47	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	12,38	–	–	–
Натрий двууглекислый	Очищенный бикарбонат натрия	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	3,83	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	8,66	–	–	–
Гранулированный хлористый кальций	Выпаривание раствора жидкого хлористого кальция	Азота диоксид	кг/т	0,27	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	0,36			
Сажа белая	Осаждение кремнезёма из раствора силиката натрия углекислотой (CO_2)	Азота диоксид	кг/т	21,34	–	–	–
		Азота оксид	кг/т	3,47			
		Углерода оксид	кг/т	431,1			
Перкарбонат натрия		Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	0,01	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	0,0027
		Натрия перкарбонат	кг/т	0,42	–	–	–
Технические соли на основе хлорида натрия различных марок		Калий хлорид	кг/т	0,02	–	–	–
		Натрий хлорид	кг/т	0,06	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	0,02			
Натриевая селитра и нитрит натрия		Азота диоксид и азота оксид (суммарно)	кг/т	3,34	Натрий	кг/т нитрита натрия	3,09
		Аммиак	кг/т	0,93	Нитрат-анион	кг/т нитрита натрия	7,99
					Нитриты--анион	кг/т нитрита натрия	1,35

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Карбонат кальция	Побочный продукт азотнокислотной технологии получения удобрений	Аммиак	кг/т	6,12	–	–	–
Нитрат кальция гранулированный		Азота оксид	кг/т	1,18	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	1,21	–	–	–
Кальций хлористый жидкий	Солянокислотное разложение жидкого известесодержащего сырья	Хлористый водород	кг/т	0,166	–	–	–
Кальций хлористый жидкий	Получение известкового молока обжигом известнякового камня и гашением извести	Азота диоксид	кг/т известкового молока	0,028			
		Азота оксид	кг/т известкового молока	0,007			
		Серы диоксид	кг/т известкового молока	0,007			
		Углерода оксид	кг/т известкового молока	0,16			
		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т известкового молока	0,015			
	Хлорирование известкового молока	Хлор	кг/т	0,07			
		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т	0,001			

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Кальций хлористый твердый	Солянокислотное разложение известесодержащего сырья с получением твердого продукта	Взвешенные вещества	кг/т	23,87	–	–	–
Сульфат кальция	Химически осажденный гипс (фосфогипс)	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,028	–	–	–
Сульфат алюминия		Серная кислота	кг/т	0,005			
Сульфат алюминия (побочный продукт производства диоксида титана)		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т натуры жидкого сернокислого алюминия	7,90	-	-	-
Фтор		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	1,52	Фторид-анион	кг/т	20,45
Фторид кальция		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	2,41	–	–	–
Гексафторид серы		Гексафторид серы	кг/т	16,52	Фторид-анион	кг/т	139,7
		Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,011			

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Фтористый водород безводный		Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,0006			
		Взвешенные вещества	кг/т	0,447			
Алюминий фтористый технический	Осаждение тригидрата фторида алюминия	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	2,65	–	–	–
Натрий кремнефтористый	Нейтрализация кремнефтороводородной кислоты содой	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,054	–	–	–
		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	1,32	–	–	–
Дефторированный фосфат	Гидротермокислотная переработка апатитового концентрата	Фториды газообразные	кг/т	0,122	–	–	–
		Аммиак	кг/т	0,467	–	–	–
Фосфаты обесфторенные кормовые	Нейтрализация полифосфорной кислоты мелом	Углерода оксид	кг/т	0,19	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	0,066			
Триполифосфат натрия	Прокаливание смеси фосфатов натрия	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,177	–	–	–

Продолжение таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Технический и кормовой моноаммонийфосфат	Аммонизации экстракционной фосфорной кислоты с последующим отделением твердой фазы, упариванием раствора и получением кристаллического продукта	Взвешенные вещества	кг/т	0,0733	-	-	-
Карбид кремния		Бензапирен	кг/т	0,0003	–	–	–
		Сероводород	кг/т	5,55	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	718	–	–	–
Монохромат натрия (бездоломитный способ)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,03			
Монохромат натрия (классический способ)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,03			
Бихромат натрия (валовый)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,013			
Бихромат натрия (технический)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,0006			
Бихромат калия (технический)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,07			
Хромовый ангидрид		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,12			
Металлургическая окись хрома (через хромовый ангидрид)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,13			
Металлургическая окись хрома (из бихромата аммония)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,07			

Окончание таблицы 23.1

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Натрий сернокислый технический (сульфат натрия)		Серы диоксид	кг/т	0,027			
		Углерода оксид	кг/т	0,32			
Сырец железохромистый (со стадии очистки промышленных стоков от производства хромовых соединений)	Восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного хрома с нейтрализацией стоков известковым молоком	-	-	-	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	393
		-	-	-	Железо	кг/т	0,149
		-	-	-	Хром шестивалентный	кг/т	0,01405
		-	-	-	Хром трехвалентный	кг/т	0,0159
Карналлит обогащенный		Калия хлорид	кг/т	0,008	–	–	–
		Натрия хлорид	кг/т	0,005	–	–	–
		Хлорид магния (магний дихлорид)	кг/т	0,005	–	–	–
Жидкое стекло (побочный продукт производства диоксида титана)		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т натуры жидкого серно-кислого алюми-ния	7,90	–	–	–

Раздел 24. Перспективные технологии

24.1 Перспективные направления в технологии производства водорода, хлора и гидроксида натрия

В настоящее время для производства водорода, хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза перспективные технологии определяются исследованиями и работами в области создания и внедрения высокоэффективных диафрагменных ячеек, не содержащих асбест, и высокоэффективных электродов с высоким ресурсом работы, однако детально эти технологии и оборудование не рассматриваются ввиду недостаточности данных о наличии, результатах апробирования и характеристиках таких технологий указанного метода производства.

Для производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза перспективные технологии не рассматриваются ввиду недостаточности данных о наличии, результатах апробирования и характеристиках таких технологий. Безусловную перспективу в данном методе производства имеют опытная апробация, производство и использование новых ионообменных мембран, характеризующихся большим ресурсом эксплуатации и меньшей стоимостью, чем существующие типы и виды мембран.

В настоящее и ближайшее время для производства водорода, хлора и гидроксида натрия ртутным методом электролиза появление и внедрение каких-либо перспективных технологий и технологического оборудования весьма проблематично и маловероятно, поскольку хлорщелочное производство ртутным методом электролиза должно быть полностью прекращено в течение 2025–2035 гг. в соответствии с положениями Минаматской конвенции по ртути. Тем не менее в настоящее время необходимо и актуально совершенствовать отдельные стадии технологического процесса (подготовка и очистка рассола, сокращение энергопотребления на стадиях электролиза и выпарки, управление ртутьсодержащими отходами и т. п.), а также осуществлять мероприятия по дальнейшему сокращению потребления ртути и ее эмиссии в окружающую среду.

Для производства твердого гидроксида натрия (едкого натра) перспективные технологии не рассматриваются ввиду недостаточности данных о наличии, результатах апробирования и характеристиках таких технологий. Безусловную перспективу в данном методе производства имеют опытная апробация, производство и использование теплообменных аппаратов и колонн выпаривания, характеризующихся более высоким КПД, меньшим расходом (меньшими потерями) теплоносителя и энергоресурсов, а также меньшей стоимостью и меньшими эксплуатационными затратами, чем существующие типы колонн выпаривания (испарителей) и теплообменных аппаратов.

24.2 Перспективные направления в технологии производства водорода, хлора и гидроксида калия мембранным методом электролиза

В настоящее время для производства водорода, хлора и гидроксида натрия мембранным методом электролиза перспективные технологии не рассматриваются ввиду недостаточности данных о наличии, результатах апробирования и характеристиках таких технологий. Определенную перспективу в данном методе производства имеют опытная апробация, производство и использование новых ионообменных мембран, характеризующихся большим ресурсом эксплуатации и меньшей стоимостью по сравнению с существующими типами мембран, а также создание и внедрение более эффективных и экономичных систем (установок) химической и ионообменной очистки раствора хлорида калия от нежелательных примесей.

24.3 Перспективные направления в технологии производства синтетической соляной кислоты

В настоящее время для производства соляной кислоты перспективные технологии не рассматриваются ввиду недостаточности данных о наличии и характеристиках таких технологий. Существующая технология производства соляной кислоты представляется на текущий момент наиболее простой, оптимальной и энергетически эффективной, а также характеризуется крайне низким сырьевым индексом процесса, высоким уровнем ресурсосбережения и весьма незначительным уровнем эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду.

Появление новых перспективных технологий производства синтетической соляной кислоты может быть связано с разработкой, испытанием и внедрением технически и энергетически более эффективной конструкции печей синтеза хлорида водорода, снабженных системой эффективной рекуперации тепловой энергии образующегося хлорида водорода. То есть появление и внедрение новых перспективных технологий может быть связано с повышением общей энергоэффективности производственного процесса, снижением удельного потребления оборотной воды и хладагентов и повышением срока эксплуатации печей синтеза и абсорбционных колонн. Однако в период разработки настоящего справочника НДТ было недостаточно информации о наличии, результатах апробирования и характеристиках таких технологий или технологического оборудования для производства синтетической соляной кислоты различных марок.

24.4 Перспективные направления в технологии производства гипохлорита натрия

Несмотря на то, что электролитическое получение растворов гипохлорита натрия требует высокого расхода электроэнергии, число производств этим способом на месте использования растет, а стоимость технологии снижается.

Среди перспективных направлений в технологии производства гипохлорита натрия можно выделить реализацию мероприятий по снижению эмиссии свободного хлора:

– восстановление NaClO различными агентами: Na_2S, Na_2S_2O, H_2O_2;

– каталитическое разложение в присутствии никелевого катализатора, промотированного железом, нанесенного на оксид алюминия;

– термическое разложение при температуре около 70 °С;

– использование потоков сточных вод на других установках.

24.5 Перспективные направления в технологии производства гипохлорита кальция

Развитие технологии получения гипохлорита кальция может быть направлено на сокращение негативного воздействия на окружающую среду, повышение качества производимой продукции и заключается в реализации мероприятий по модернизации и реконструкции оборудования, замене отдельных узлов, усовершенствовании автоматизированной системы управления.

Действующая технология получения гипохлорита кальция является наиболее совершенной. Она предусматривает получение готовой продукции с высоким содержанием активного хлора, при этом является малоотходной, сточные воды возвращаются в процесс производства, что сокращает негативное воздействие на окружающую среду и повышение качества производимой продукции.

24.6 Перспективные направления в технологии производства соды

В настоящее время проблема снижения негативного воздействия на окружающую природную среду отходов производства кальцинированной соды по аммиачному способу актуальна во всех странах, производящих соду по данному методу. Применяемые технологии переработки, утилизации и использования дистиллерной жидкости решают проблему только отчасти ввиду большого количества образующихся отходов. Установлено, что основной отход производства кальцинированной соды — дистиллерная жидкость — имеет достаточно стабильный состав ($CaCl_2$ — 115,4 г/л; NaCl — 67,60 г/л; $Ca(OH)_2$ — 1,11 г/л; Na_2SO_4 — 0,99 г/л; $CaCO_э$ — 0,6 г/л) и содержит компоненты, которые могут быть использованы для получения целевых продуктов. Экспериментально подтверждена возможность получения пероксида кальция из дистиллерной жидкости с использованием водного раствора аммиака. Определены оптимальные условия получения пероксида кальция (мольное отношение $CaCl_2$: H_2O_2 = 1:1; $CaCl_2$: NH_3 = 1:1; температура H_2O_2 в интервале от минус 9 до 0 °С; время реакции в интервале от 1 до 2 мин), позволяющие получать целевой продукт с содержанием основного вещества 88,34–90,19 масс. %. Экспериментально подтверждена возможность получения пероксида кальция из дистиллерной жидкости с использованием гидроксида натрия. Определены оптимальные условия получения пероксида кальция (мольное отношение $CaCl_2$: H_2O_2 = 1:1; $CaCl_2$: NaOH = 1:1,5; температура H_2O_2 в интервале от минус 9 до 0 °С; pH реакци-

онной смеси в интервале от 10 до 12), позволяющие получать целевой продукт с содержанием основного вещества 86,78–87,34 масс. %. Разработаны опытно-промышленная установка и технологическая схема утилизации дистиллерной жидкости, на основе которых определены основные технико-экономические показатели. Годовой экономический эффект от проведения данного мероприятия составит 53 млн руб. Разработана технологическая схема малоотходного способа производства кальцинированной соды, позволяющая значительно сократить образование жидких отходов, присущих действующему производству кальцинированной соды по аммиачному способу.

Определены основные экологические показатели малоотходного способа производства кальцинированной соды, характеризующиеся снижением на 3156964,2 т количества загрязняющих веществ, поступающих в природные водоемы, сокращением использования каменной соли на 1,522 т/т соды и потребления речной воды на 7,8127 $м^3$/т соды. Предотвращенный экологический ущерб составит 5250216,46 тыс. руб.

Основными направлениями в развитии технологии получения кальцинированной соды из щелочных стоков производства капролактама являются увеличение эффективности и снижение энергоемкости процесса путем совершенствования аппаратурного оформления, в частности:

– повышения эффективности работы реакторного оборудования с целью повышения эффективности окисления органических компонентов перерабатываемых растворов и тем самым снижения концентрации вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу;

– поиск путей увеличения эффективности утлизации тепла реакторного узла;

– совершенствование аппаратурного оформления стадии очистки дымовых газов.

Многие данные, приведенные в этом разделе, в полной мере не изучены и могут носить только информативный характер.

24.7 Перспективные направления в технологии производства хлорного железа

Развитие технологии производства хлорного железа возможно по приведенным ниже направлениям.

24.7.1 Абсорбция хлора водным раствором хлористого железа, полученного хлорированием стальной стружки соляной кислотой

Хлористое железо получают взаимодействием стальной стружки с соляной кислотой при температуре выше 80 °С с выделением водорода; полученный раствор направляется на хлорирование с получением раствора хлорного железа:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2,$$

$$FeCl_2 + ½Cl_2 \rightarrow FeCl_3.$$

24.7.2 Хлорирование гематита соляной кислотой

Разложение железной руды (содержание гематита более 70%) в соляной кислоте проводят при атмосферном давлении при температуре 80–120 °С в течение 1–2 ч с дальнейшей фильтрацией шлама:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

24.7.3 Хлорирование магнетита соляной кислотой

Процесс включает разложение железной руды ($Fe_2O_3 \cdot FeO$) при температуре выше 80 °С с образованием смеси хлорного и хлористого железа с последующим окислением хлористого железа хлором, пероксидом водорода или хлоратом натрия:

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$$

$$FeCl_2 + ½Cl_2 \rightarrow FeCl_3,$$

или

$$FeCl_2 + HCl + ½\ H_2O_2 \rightarrow FeCl_3 + H_2O,$$

или

$$FeCl_2 + ½NaClO_3 \rightarrow FeCl_3 + ½NaOCl.$$

Возможно получение хлорного железа хлорированием отработанных растворов хлористого железа, содержащих соляную кислоту, образующихся, например, в сталелитейном, гальваническом производствах.

Среди перспективных направлений развития технологии следует отметить утилизацию тепла экзотермического процесса производства хлорного железа, а также организацию рецикла водорода.

24.8 Перспективные направления в технологии производства перкарбоната натрия

В мировой практике, помимо метода производства перкарбоната натрия с грануляцией и сушкой, применяется метод кристаллизации. Этот процесс представляет собой классический мокрый метод, в котором раствор карбоната натрия вводят в реакцию с пероксидом водорода с образованием кристаллов пергидрата карбоната натрия, которые отделяют от маточного раствора центрифугированием.

Первая стадия этого процесса включает приготовление раствора, в котором карбонат натрия и соль (хлорид натрия или другие натриевые соли) добавляют к переработанному маточному раствору, поступающему со стадии центрифунгирования. Раствор карбоната и соли может содержать небольшое количество нерастворимых веществ, которые удаляются декантацией или фильтрованием. Далее раствор подают в кристаллизатор, в котором карбонат натрия подвергают взаимодействию с раствором перекиси водорода с образованием кристаллов перкарбоната натрия. Кристаллизатор охлаждают, чтобы отвести теплоту реакции и уменьшить растворимость перкарбоната натрия. Кристаллы перкарбоната натрия отделяют от маточного раствора в центрифуге.

Маточный раствор собирается в емкости для хранения и возвращается обратно на стадию приготовления раствора. Избыточный маточный раствор можно использовать для удаления из процесса небольшого количества загрязняющих веществ, присутствующих в сырье. После обработки избыточный маточный раствор выгружается в канализационную систему. Отделяемые кристаллы перкарбоната натрия имеют остаточную влажность приблизительно 5–15%, удаляемую в сушилке с псевдоожиженным слоем. При необходимости сухой перкарбонат натрия охлаждают и просеивают.

24.9 Перспективные направления в технологии производства технических солей на основе хлорида натрия

Перспективной технологией, позволяющей повысить эффективность производства технических солей и снизить эмиссии в окружающую среду является технология производства технического хлорида натрия предусматривающая промывку соли насыщенным раствором хлорида натрия в процессе обезвоживания на ленточном-вакуум фильтре. Промытые кристаллы хлорида натрия далее направляются в сушильное отделение. Фильтрат после промывки возвращается на начальную стадию процесса — выщелачивание. Преимуществом данной технологии является: повышение качества производимых технических солей, высокая степень использования галитовых отходов, возможность возврата выщелоченного хлорида калия в основное производство.

Осуществление данной технологии позволит, кроме получения товарного технического хлорида натрия, ежегодно дополнительно получать из галитовых отходов свыше 3 тыс. т хлорида калия и повысить степень извлечения хлорида калия с 85 до 90–92%.

Более подробно технология описана в источнике: Рахматов Х. Б., Самадий М. А., Ахмедов А. Н., Джураева Ш. Д., Тогаев Э. М. Технология получения технического хлористого натрия из галитовых хвостов // Молодой ученый. — 2015. — № 19. — С. 60–63.

24.10 Перспективные напраления в технологии производства нитрита натрия и натриевой селитры

Перспективы развития производства нитрита натрия и натриевой селитры направлены на снижение негативного воздействия на окружающую среду, повышения качества выпускаемой продукции, и состоят в реализации мероприятий по модернизации и реконструкции оборудования, замене отдельных узлов, элементов системы управления.

24.11 Перспективные направления в технологии производства нитрата кальция и карбоната кальция

На данный момент перспектива развития производств нитрата кальция и карбоната кальция может состоять в улучшении качества готового продукта и отладке основных стадий процесса:

– конверсии нитрата кальция (CN), получение продукционного гранулированного нитрата кальция и аммонизированного раствора нитрата кальция;

– приготовления раствора карбоната аммония;

– конверсии кальциевой селитры;

– фильтрации карбоната кальция ($CaCO_3$);

– использования в процессах грануляции и сушки тепла водяного пара

– сушки карбоната кальция ($CaCO_3$).

Осуществление процесса разложения (репульпации) карбоната кальция (мела) азотной кислотой с дальнейшим отделением нерастворимых соединений от водного нитрата кальция на пресс-фильтре позволяет в итоге получать более качественный продукт — нитрат кальция, а также, при необходимости, и карбонат кальция лучших характеристик.

Переработка кека из производства нитрата кальция также позволит снизить потребление апатита в производстве сложных удобрений за счет возврата в технологический процесс фосфора, содержащегося в используемом меле.

В перспективе могут быть рассмотрены методы попутного выделения из азотно-фосфорнокислотных растворов полезных компонентов — соединений стронция, фтора, редкоземельных элементов.

24.12 Перспективные направления в технологии производства кальция хлористого солянокислотным разложением известнякового камня

Развитие технологии кальция хлористого и продуктов на его основе направлено на совершенствовании стадий нейтрализации и очистки (использование различных реагентов), а также стадий сушки, грануляции и очистки газов (совершенствование аппаратурного оформления процесса).

Одной из особенностей процесса является высокая коррозионная активность технологических сред. Решение данного вопроса возможно путем использования ингибиторов коррозии и современых коррозионностойких материалов.

24.13 Перспективные направления в технологии производства фосфогипса

Перспективной технологией ЭФК и фосфогипса является дигидратно-полугидратный процесс с двухступенчатой фильтрацией. Данная технология реализована в промышленном масштабе за рубежом (установка мощностью 180 тыс. т P_2O_5 в год с использованием в качестве сырья хибинского апатитового концентрата, около 80% получаемого фосфогипса отгружается производителям гипсовых строительных материалов) и усовершенствована на основании отечественных лабораторных исследований.

При реализации дигидратно-полугидратного процесса достигаются следующие экологические преимущества:

– получение побочного продукта — полугидрата сульфата кальция — высокого качества ($P_2O_{5\ общ.} < 0,5\%$, $F_{общ.} \leq 0,1\%$);

– фосфополугидрат может применяться непосредственно для производства гипсовых вяжущих и изделий из них;

– достижение высокого технологического выхода P_2O_5 — 98,5–99,2%.

Более подробно данная технология рассмотрена в информационно-техническом справочнике НДТ ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот».

24.14 Перспективные технологии в производстве алюминия сульфата технического жидкого

Перспектива развития производства алюминия сульфата технического жидкого состоит в модернизации отдельных узлов и аппаратов, совершенствовании аппаратурно-технологической схемы.

24.15 Перспективные направления в технологии производства фтористых соединений

Производство фтора

Имеются предложения осуществлять электролиз при помощи переменного тока промышленной чистоты. Для этого предложено воспользоваться выпрямляющими свойствами кобальта, который позволяет при пропускании через него переменного тока выделяться на нем водороду при 8 В, в то время как фтор даже при 20 В не выделяется. Используя в качестве анода уголь, а в качестве катода кобальт, электролиз осуществляют в трифторидном электролите с добавкой 1% фторида лития при 100 °С и напряжении 8–20 В.

Разработана конструкция открытого электролизера для получения фтора из трифторидного электролита. Герметичной является только анодная ячейка. В этой конструкции используется пористый угольный анод. Выделяющийся на аноде фтор под давлением наружного слоя электролита проходит через поры во внутреннюю полость анода, из которого удаляется по медной трубке, укрепленной в крышке анода. Медная трубка является одновременно токопроводом к аноду. Положительной особенностью такой конструкции является еще и то, что расстояние между электродами в ней может быть минимальным.

Производство фтористого кальция

Проблема получения синтетического фтористого кальция имеет большое значение в связи с дефицитом природного флюоритового сырья. Качество синтетического фторида кальция может быть установлено в соответствии с требованиями, предъявляемыми к флюоритовым концентратам кислотного, металлургического и керамического сорта.

В отличие от представленного другие способы получения фторида кальция основаны на использовании фторидов и кремнефторидов. Большинство методов получения CaF_2 основаны на реакции нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты карбонатом кальция с последующим разделением CaF_2 и диоксида кремния или аммиачном способе переработки, заключающемся в получении CaF_2 из промежуточного продукта — фторида аммония/фторида-бифторида аммония.

Предложены различные варианты получения фторида кальция на основе фторидов и кремнефторидов:

– нейтрализация кремнефтористоводородной кислоты мелом;

– взаимодействие карбоната кальция с раствором фторида-бифторида аммония;

– бифторида аммония и гипса;

– запатентован сухой способ получения фторида кальция, заключающийся во взаимодействии $CaCO_3$ с расплавом бифторида аммония при температуре около 175 °С;

– взаимодействие фторидов щелочных металлов с карбонатом или гидроксидом кальция, а также с сульфатом кальция и другими нейтральными солями кальция;

– конверсия фторида аммония сульфатом кальция с получением фторида кальция и сульфата аммония;

– взаимодействие раствора NH_4F с карбонатом кальция;

– осаждение фторида кальция из раствора, содержащего фториды калия и аммония.

Достаточно чистый фторид кальция можно получить непосредственно из растворов кремнефтористоводородной кислоты, минуя стадию аммиачного гидролиза. В патентах предложено использовать разбавленные растворы H_2SiF_6. Процесс выделения фторида кальция осуществляют в две стадии: на первой — в раствор H_2SiF_6 вводят 85% от стехиометрически необходимого количества $CaCO_3$, на второй — добавлением дополнительного количества мела доводят pH раствора до 7,0–7,3. Взаимодействие компонентов осуществляется при температуре 2–38 °С. При этом образуются кристалличсекий осадок CaF_2 и коллоидный раствор кремнекислоты, которые разделяют фильтрованием.

Другие способы получения:

– термическая диссоциация гексафторсиликата кальция;

– выдерживание водной пульпы Na_2SiF_6 и $Ca(OH)_2$, взятых в молярном отношении 1:3, при энергичном перемешивании и температуре 70–100 °С в течение 20–30 мин.

Производство гексафторида серы

Развитие способа получения гексафторида серы осуществляется по пути совершенствования отдельных стадий процесса их аппаратурного оформления, снижения эмиссий при производстве и потреблении.

Способы снижения эмиссий гексафторида серы при производстве и потреблении состоят в следующем:

– реализация системы наполнения баллонов без выбросов, использование выделенных трубопроводов позволяет отправлять в систему очистки любой потенциальный выпуск газа во время наполнения;

– использование плазменной горелки для очистки отходящих газов; температура процессора — >7000 °С, минимальная температура — 4000 °С, эффективность борьбы с загрязнением — >99,9%;

– внедрение непрерывного анализа (ИК и УФ) отходящих газов установок;

– увеличенная рециркуляция/повторное использование SF6.

24.16 Перспективные направления в технологии производства фторида алюминия

В данном разделе приводятся перспективные технологии, которые могут быть применены в производстве фторида алюминия гидрохимическим способом через осаждение AlF3*3H2O. Другие способы из-за отсутствия действующих производств в России в данном разделе не рассматриваются.

Основываясь на российском и европейском опыте производства фторида алюминия рассматриваемым способом, можно выделить три основных направления совершенствования технологии:

а) использование сухого способа подачи влажного гидроксида алюминия в реакторы нейтрализации с исключением узла его суспендирования водой; при современном уровне доступных технических устройств это вполне осуществимо; способ позволяет снизить удельные расходы основных видов сырья и количество маточных растворов фторида алюминия;

б) использование глухого пара для подогрева рабочих сред, что также позволит экономить сырьевые ресурсы;

в) повышение качества кремнегеля (повышение содержания основного вещества, снижение количества примесей и влажности), образующегося после разделения реакционной смеси на ленточном вакуум-фильтре, с целью его утилизации и вовлечения в производство различных продуктов.

24.17 Перспективные направления в технологии производства КФН

Перспектива развития производства КФН состоит в модернизации отдельных узлов и аппаратов, совершенствовании аппаратурно-технологической схемы.

24.18 Перспективные направления в технологии производства технических, кормовых и пищевых фосфатов

Процесс переработки фосфатного сырья в конечные продукты включает основные переделы:

– обогащение фосфатного сырья в концентрат;

– разложение фосфатного сырья кислотами с получением фосфорной кислоты;

– очистку фосфорной кислоты от примесей;

– нейтрализацию фосфорной кислоты натрием, кальцием, аммонием и/или другими ионами, чтобы производить необходимый неорганический фосфат,

– обезвоживание, сушку, прокалку (по необходимости), дополнительную обработку с получением продукта необходимого качества.

Неизменно экстракционная фосфорная кислота, полученная из апатитов/фосфоритов, содержит примеси фтора, кальция, сульфатов, железа, алюминия и др.

Для большинства случаев применения эти примеси должны быть удалены из кислоты, чтобы получать определенный уровень чистоты продукта.

Уровень чистоты фосфорной кислоты в основном определяет возможность получения того или иного продукта: технического, кормового, пищевого.

Следовательно, и необходимая очистка экстракционной фосфорной кислоты может быть осуществлена разными способами: упаркой, осветлением, обессульфачиванием, обесфториванием, очисткой органическими экстрагентами (например, трибутилфосфатом), вымораживанием и т. д.

Процесс очистки фосфорной кислоты может быть организован в виде отдельного производства или быть в составе производств какого-либо из продуктов. Например, в производстве триполифосфата натрия, осаждение примесей содой и дальнейшее их отделение является частью производственного процесса.

Аналогичные процессы очистки могут быть использованы при производстве очищенного моно- или диаммоний фосфата со ступенчатой аммонизацией фосфорной кислоты и отделением примесей после первой стадии нейтрализации.

Существуют также способы очистки уже готовых продуктов, например, с помощью перекристаллизации (фосфаты аммония, натрия и др.)

Таким образом, развитие технологий технических (кормовых, пищевых) фосфатов обусловлено поиском экономически выгодных и технически совершенных способов очистки фосфорной кислоты, промежуточных и готовых продуктов.

Другим направлением развития производств является расширение ассортиментного ряда продукции.

Примерами могут служить:

1. Расширение ассортиментного ряда кормовых фосфатов как в плане достижения требуемого гранулометрического состава, так и получения кормовых фосфатов с использованием калийных, магниевых, натриевых составляющих.

2. Увеличение ассортимента путем улучшения качества продукции: выпуск наряду с техническим триполифосфатом натрия пищевого триполифосфата натрия.

Определяющее влияние на перспективы развития производств оказывают технико-экономические факторы: производительность, расходные коэффициенты сырья и энергоресурсов, ассортиментный ряд продукции и ее качество, поиск и завоевание рынков сбыта, что задает вектор развития, определяемый следующими показателями:

– созданием новых (модернизация существующих) универсальных технологических схем с возможностью производства широкого ассортимента технических, кормовых и пищевых фосфатов;

– увеличением производительности;

– снижением расходных коэффициентов сырья и энергоресурсов, комплексным использованием сырья;

– улучшением качества продукции;

– улучшением качества сырьевых компонентов (использование приемов очистки фосфорной кислоты).

Важную роль играет правильный выбор типа аппарата, максимально соответствующего проводимому в нем процессу. Только высоконадежный, легко обслуживаемый, эффективный аппарат способен удовлетворить современным требованиям.

В настоящее время аппаратурное оформление большинства известных процессов определилось, и прогресс в этой области техники пойдет, по-видимому, по пути модернизации существующего оборудования. Наметились следующие основные направления их совершенствования:

– улучшение качества сырьевых компонентов;

– интенсификация перемешивания (разделения) в аппаратах;

– разработка коррозионно-эрозионноустойчивых материалов и конструкций, предотвращающих контакт агрессивных сред с деталями аппаратов;

– создание и совершенствование агрегатов, в которых возможно проведение ряда взаимосвязанных процессов, что исключает промежуточные передачи полупродуктов транспортными устройствами;

– приспособление аппаратов к конкретным процессам с учетом специфики их совокупной работы в составе технологических линий (оптимизация режимов ведения процессов, устранение адгезии, выпадения твердой фазы из жидкостей, пыле-газовыделения и т. п.).

Примеры технологий, перспективность которых можно рассматривать с позиций энергоэффективности, ресурсосбережения, экологической и экономической целесообразности:

1) модернизация отдельных стадий/аппаратов технологического процесса;

2) использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота;

3) внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры);

4) использование отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки.

В остальном перспектива развития существующих производств фосфатов относится к совершенствованию аппаратурного оформления отдельных стадий процесса:

– узлов смешения компонентов и проведение химической реакции: смесители различных конструкций (плужные смесители, турболапастные грануляторы);

– процессов разделения — фильтры, фильтровальные ткани и способы их регенерации;

– процессов сушки, прокалки, обжига и получения топочных газов;

– утилизации тепла отходящих газов;

– процессов гранулирования, рассева и дробления: различные типы грануляционного оборудования, в т. ч. установки компактирования, дробилок, грохотов, сит, воздушных сепараторов;

– процессов охлаждения, в т.ч. с использованием кондуктивных теплообменников-холодильников.

– процессов очистки отходящих газов: мокрые абсорберы, скрубера, циклоны, рукавные фильтры.

24.19 Перспективные направления в технологии производства соединений хрома

Значительную долю в формирование выбросов всех производств вносят выбросы от сопутствующих процессов, таких как сжигание природного газа (оксиды азота, серы, углерода) и обращение с сыпучими веществами (пыль); в этой связи усовершенствование процессов производства соединений хрома с точки зрения снижения воздействия на окружающую среду должно вестись в направлении внедрения новых и эффективных процессов сжигания топлив, а также герметизации оборудования и модернизации систем пылеочистки.

Основным перспективным направлением в развитии технологии хромовых соединений необходимо считать снижение объемов образования основного отхода производства (шлама монохромата натрия) путем его дальнейшей переработки с целью извлечения полезных копонентов и вовлечения его таким образом в дальнейший хозяйственный оборот.

Помимо этого, перспектива развития производств соединений хрома может состоять в улучшении качества готового продукта и отладке основных стадий процесса с целью снижения расхода энергоресурсов.

24.20 Перспективные направления в технологии производства карналлита

Перспективной технологией, позволяющей повысить эффективность производства карналлита обогащенного и снизить эмиссии в окружающую среду, является технология добычи карналлитовых пород методом подземного растворения (выщелачивания) через буровые скважины. Верхнекамское месторождение солей (ВКМС) характеризуется наличием трех основных видов полезных ископаемых: сильвинита (сырье для производства калийных удобрений), карналлитовой породы (сырье для получения обогащенного карналлита) и каменной соли (сырье для получения пищевой соли). Единственным способом извлечения этих полезных ископаемых из недр на ВМКС в настоящее время является горный. Альтернативным способом добычи указанных полезных ископаемых является геотехнологический и, главным образом, метод подземного растворения через скважины.

Преимуществами данной технологии являются: высокая степень экологической и промышленной безопасности (за счет отсутствия образования галитовых отходов, выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сухом дроблении карналлитовой руды и ведения горных работ в условиях подземного рудника), возможность полной автоматизации процесса добычи, низкое потребление энергоресурсов по сравнению с горным способом добычи карналлита.

Приложение А

(обязательное)

Перечень маркерных веществ и технологических показателей

Таблица А1 — Перечень маркерных веществ

Наименование производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Водород, хлор и гидроксид натрия, полученные диафрагменным методом электролиза	Хлор Гидроксид натрия Серная кислота (в производстве хлора)	Хлорид-анион (хлориды) Сульфат-анион (сульфаты)
Водород, хлор и гидроксид натрия, полученные мембранным методом электролиза	Хлор Гидроксид натрия Серная кислота (в производстве хлора)	Хлорид-анион (хлориды) Сульфат-анион (сульфаты)
Водород, хлор и гидроксид натрия , полученные ртутным методом электролиза	Хлор Ртуть и ее соединения, кроме диэтилртути Серная кислота (в производстве хлора) Гидроксид натрия	Хлорид-анион (хлориды) Сульфат-анион (сульфаты) Ртуть и ее соединения
Кислота соляная	Хлор Хлористый водород (хлорид водорода)	Хлорид-анион
Жидкий хлор из анодного хлоргаза производства магния-сырца	Хлор Серная кислота Аммиак	–
Твердый гидроксид натрия (едкий натр)	Гидроксид натрия	Сульфат-анион (сульфаты) Хлорид-анион (хлориды)
Водород, хлор и гидроксида калия, полученные мембранным методом электролиза	Хлор Гидроксид калия Серная кислота (в производстве хлора)	Хлорид-анион (хлориды) Сульфат-анион (сульфаты)
Гипохлорит натрия	Хлор	Хлорид-анион (хлориды)
Гипохлорит кальция	Хлор	–
Сода кальцинированная (аммиачный способ производства)	Аммиак	Хлорид-анион (хлориды) Аммоний-ион
Сода кальцинированная (термическое разложение щелочных стоков производства капролактама)	Карбонат натрия (динатрий карбонат) Углерода оксид	
Натрий двууглекислый	Карбонат натрия (динатрий карбонат) Углерода оксид	
Кальций хлористый гранулированный	Азота диоксид Углерода оксид	
Сажа белая	Азота диоксид Азота оксид Углерода оксид	

Продолжение таблицы А1

Наименование производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Перкарбонат натрия	Карбонат натрия (динатрий карбонат) Натрия перкарбонат	Сульфат-анион (сульфаты)
Технические соли на основе хлорида натрия различных марок	Калий хлорид Натрий хлорид Азота диоксид	
Натриевая селитра и нитрит натрия	Азота диоксид Азота оксид Аммиак	Натрий Нитрат-анион Нитрит-анион
Карбонат кальция	Аммиак	
Нитрат кальция граннулированный	Азота оксид Азота диоксид	
Кальций хлористый жидкий (солянокислотное разложение жидкого известесодержащего сырья)	Хлористый водород	
Кальций хлористый жидкий: - получение известкового молока обжигом известнякового камня и гашением извести - хлорирование известкового молока	 Азота диоксид Азота оксид Углерода оксид Серы диоксид Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов Хлор Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	
Кальций хлористый твердый (солянокислотное разложение известесодержащего сырья с получением твердого продукта)	Взвешенные вещества	
Сульфат кальция	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	
Сульфат алюминия	Серная кислота	
Сульфат алюминия (побочный продукт производства диоксида титана)	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	
Фтор	Фтористый водород, растворимые фториды	Фторид-анион
Фторид кальция	Фтористый водород, растовримые фториды	
Гексафторид серы	Гексафторид серы Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	Фторид-анион

Продолжение таблицы А1

Наименование производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Фтористый водород безводный	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор) Взвешенные вещества	
Алюминий фтористый технический	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	
Натрий кремнефтористый	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор) Фтористый водород, растворимые фториды	
Дефторированный фосфат	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор) Аммиак	
Фосфаты обесфторенные кормовые	Углерода оксид Азота диоксид	
Триполифосфат натрия	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	
Технический и кормовой моноаммонийфосфат	Взвешенные вещества	
Карбид кремния	Бензапирен Сероводород Углерода оксид	
Монохромат натрия (бездоломитный способ)	Хром (Cr 6+)	
Монохромат натрия (классический способ)	Хром (Cr 6+)	
Бихромат натрия	Хром (Cr 6+)	
Хромовый ангидрид	Хром (Cr 6+)	
Металлургическая окись хрома	Хром (Cr 6+)	
Пигментная окись хрома	Хром (Cr 6+)	
Натрий сернокислый технический (сульфат натрия)	Серы диоксид Углерода оксид	
Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений	-	Сульфат-анион (сульфаты) Железо Хром шестивалентный Хром трехвалентный
Карналлит	Калия хлорид Натрия хлорид Хлорид магния (магний дихлорид)	
Жидкое стекло (побочный продукт производства диоксида титана)	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	

Таблица А2 — Технологические показатели НДТ

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Водород, хлор и гидроксид натрия	Диафрагменный метод электролиза	Хлор	кг/т 100%NaOH	0,035	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	210
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	97
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,006	–	–	–
	Мембранный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% NaOH	0,008	Хлорид-анион (хлориды		210
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,04	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	97
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,05	–	–	–
	Ртутный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% NaOH	0,05	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	1100
		Ртуть и ее соединения, кроме диэтилртути	кг/т 100% NaOH	0,003	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	0,86
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% NaOH	0,0051	Ртуть и ее соединения	кг/т 100% NaOH	0,00017
		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,027	–	–	–
Твердый гидроксид натрия (едкий натр)		Гидроксид натрия	кг/т 100% NaOH	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% NaOH	1,31
					Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% NaOH	5,22
Кислота соляная		Хлористый водород	кг/т 100% HCl	1,45	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% HCl	8,5
		Хлор	кг/т 100% HCl	0,61	–	–	–

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Жидкий хлор	Получение из анодного хлоргаза производства магния	Хлор	кг/т 100% Cl_2	0,01	–	–	–
		Аммиак	кг/т 100% Cl_2	0,007			
		Серная кислота	кг/т 100% Cl_2	0,006			
	Разложение гипохлоритной пульпы	Хлор	кг/м^3 отработанных гипохлоритных пульп	0,0017			
Водород, хлор и гидроксид калия	Мембранный метод электролиза	Хлор	кг/т 100% КОН	0,008	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т 100% КОН	94
		Гидроксид калия	кг/т 100% КОН	0,07	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т 100% КОН	4,2
		Серная кислота (в производстве хлора)	кг/т 100% КОН	0,006	–	–	–
Гипохлорит натрия		Хлор	кг/т	0,0033	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	10,7
Гипохлорит кальция		Хлор	кг/т	0,04	–	–	–
Хлорид железа		Железа трихлорид (в пересчете на железо)	кг/т	0,085	–	–	–
		Хлор	кг/т	0,227	–	–	–
Сода кальцинированная	Аммиачный способ (по всем стадиям производства суммарно)	Аммиак	кг/т	0,50	Хлорид-анион (хлориды)	кг/т	574,8
					Аммоний-ион	кг/т	0,35
Сода кальцинированная	Термическое разложение щелочных стоков производства капролактама	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	3,47	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	12,38	–	–	–

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Натрий двууглекислый	Очищенный бикарбонат натрия	Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	3,83	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	8,66	–	–	–
Гранулированный хлористый кальций	Выпаривание раствора жидкого хлористого кальция	Азота диоксид	кг/т	0,27	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	0,36	–	–	–
Сажа белая	Осаждение кремнезема из раствора силиката натрия углекислотой (CO_2)	Азота диоксид	кг/т	21,34	–	–	–
		Азота оксид	кг/т	3,47			
		Углерода оксид	кг/т	431,1	–	–	–
Перкарбонат натрия		Карбонат натрия (динатрий карбонат)	кг/т	0,01	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	0,0027
		Натрия перкарбонат	кг/т	0,42	–	–	–
Технические соли на основе хлорида натрия различных марок		Калий хлорид	кг/т	0,02	–	–	–
		Натрий хлорид	кг/т	0,06	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	0,02			
Натриевая селитра и нитрит натрия		Азота оксид и азота диоксид (суммарно)	кг/т	3,34	Натрий	кг/т нитрита натрия	3,09
		Аммиак	кг/т	0,93	Нитрат-анион	кг/т нитрита натрия	7,99
					Нитрит-анион	кг/т нитрита натрия	1,35
Карбонат кальция	Побочный продукт азотнокислотной технологии получения удобрений	Аммиак	кг/т	6,12	–	–	–
Нитрат кальция гранулированный		Азота оксид	кг/т	1,18	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	1,21	–	–	–

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Кальций хлористый жидкий	Солянокислотное разложение известесодержащего сырья	Хлористый водород	кг/т	0,166	–	–	–
Кальций хлористый жидкий	Получение известкового молока обжигом известнякового камня и гашением извести	Азота диоксид	кг/т известкового молока	0,028	–	–	–
		Азота оксид	кг/т известкового молока	0,007	–	–	–
		Серы диоксид	кг/т известкового молока	0,007	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т известкового молока	0,16	–	–	–
		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т известкового молока	0,015	–	–	–
	Хлорирование известкового молока	Хлор	кг/т	0,07	–	–	–
		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т	0,001	–	–	–
Кальций хлористый твердый	Солянокислотное разложение известесодержащего сырья с получением твердого продукта	Взвешенные вещества	кг/т	23,87	–	–	–

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Сульфат кальция	Химически осаждённый гипс (фосфогипс)	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,028	–	–	–
Сульфат алюминия		Серная кислота	кг/т	0,005			
Сульфат алюминия (побочный продукт производства диоксида титана)		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т натуры жидкого сернокислого алюминия	7,90			
Фтор		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	1,52	Фторид-анион	кг/т	20,45
Фторид кальция		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	2,41	–	–	–
Гексафторид серы		Гексафторид серы	кг/т	16,52	Фторид-анион	кг/т	139,7
		Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,011			
Фтористый водород безводный		Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,0006			
		Взвешенные вещества	кг/т	0,447			

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Алюминий фтористый технический	Осаждение тригидрата фторида алюминия	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	2,65	–	–	–
Натрий кремнефтористый	Нейтрализация кремнефтороводородной кислоты содой	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,054	–	–	–
		Фтористый водород, растворимые фториды	кг/т	1,32	–	–	–
Дефторированный фосфат	Гидротермокислотная переработка апатитового концентрата	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,122	–	–	–
		Аммиак	кг/т	0,467	–	–	–
Фосфаты обесфторенные кормовые	Нейтрализация полифосфорной кислоты мелом	Углерода оксид	кг/т	0,19	–	–	–
		Азота диоксид	кг/т	0,066			
Триполифосфат натрия	Прокаливание смеси фосфатов натрия	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	кг/т	0,177	–	–	–

Продолжение таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Технический и кормовой моноаммонийфосфат	Аммонизации экстракционной фосфорной кислоты с последующим отделением твердой фазы, упариванием раствора и получением кристаллического продукта	Взвешенные вещества	кг/т	0,0733	–	–	–
Карбид кремния		Бензапирен	кг/т	0,0003	–	–	–
		Сероводород	кг/т	5,55	–	–	–
		Углерода оксид	кг/т	718	–	–	–
Монохромат натрия (бездоломитный способ)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,03	–	–	–
Монохромат натрия (классический способ)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,03	–	–	–
Бихромат натрия (валовый)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,013	–	–	–
Бихромат натрия (технический)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,0006	–	–	–
Бихромат калия (технический)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,07	–	–	–
Хромовый ангидрид		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,12	–	–	–
Металлургическая окись хрома (через хромовый ангидрид)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,13	–	–	–
Металлургическая окись хрома (из бихромата аммония)		Хром (Cr 6+)	кг/т	0,07	–	–	–
Пигментная окись хрома		Хром (Cr 6+)		0,11	–	–	–
Натрий сернокислый технический (сульфат натрия)		Серы диоксид	кг/т	0,027	–	–	–
		Углерода оксид		0,32	–	–	–

Окончание таблицы А2

Продукт	Технология	Технологические показатели					
		Выбросы			Сбросы		
		Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более	Загрязняющее вещество, показатель	Единицы измерения	Значение, не более
Сырец железохромистый (со стадии очистки промышленных стоков от производства хромовых соединений)	Восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного хрома с нейтрализацией стоков известковым молоком	–	–	–	Сульфат-анион (сульфаты)	кг/т	393
		–	–	–	Железо	кг/т	0,149
		–	–	–	Хром шестивалентный	кг/т	0,01405
		–	–	–	Хром трехвалентный	кг/т	0,0159
Карналлит обогащенный		Калия хлорид	кг/т	0,008	–	–	–
		Натрия хлорид	кг/т	0,005	–	–	–
		Хлорид магния (магний дихлорид)	кг/т	0,005	–	–	–
Жидкое стекло (побочный про-дукт производства диоксида титана)		Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	кг/т натуры жидкого сернокислого алюминия	7,90	–	–	–

Приложение Б
(обязательное)
Перечень НДТ

Таблица Б.1 — Перечень НДТ

Номер НДТ	Наименование НДТ
Общие 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	Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.)
НДТ 9	Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем
НДТ 10	Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях
НДТ 11	Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях
НДТ 12	Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями
НДТ 13	Использование тепла отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки продукта
НДТ 14	Использование вторичных энергоресурсов (пара 4 атм, или нагретых отходящих газов, например, со стадии сушки) для подогрева воздуха, подаваемого в топки на горение и разбавление топочных газов или для упарки реакционных растворов
НДТ 15	Организация замкнутого водооборотного цикла с нейтрализацией сточных вод и повторного использования оборотной воды в технологии
НДТ 16	Точный температурный контроль стадий процесса
НДТ 17	Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.)
НДТ 18.	Подбор оптимальных способов транспортировки сыпучих веществ (ленточные элеваторы, внедрение мехтранспорта вместо пневмотранспорта и т.д.)
НДТ 19	Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны)
НДТ 20	Оборудование для плавного пуска барабанов

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

Продолжение таблицы Б1

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 21	Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота
НДТ 22	Модернизация автоматизированных систем управления технологическим процессом
НДТ 23	Подбор оптимальных сырьевых ресурсов: переход на использование более концентрированных сырьевых компонентов (например, использование упаренной фосфорной или суперфосфорной кислоты, использование извести вместо мела)
НДТ 24	Постоянный контроль ключевых технологических параметров, поточные pH-метры и другие анализаторы
НДТ 25	Установка современных перемешивающих устройств, снижение потребления электроэнергии путем оптимизации конструкции самой мешалки, редуктора-мотора
НДТ 26	Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования
НДТ 27	Использование отходов и вторичных продуктов (паровые конденсаты, сточные воды, граншлак, фосфогипс, шламы и т. д.)
НДТ 28	Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом
НДТ 29	Замена аппаратов воздушного охлаждения на аппараты водяного охлаждения
НДТ 30	Обучение производственного персонала. Внедрение обучающих тренажеров
НДТ 31	Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы
НДТ 32	Использование современного интенсивного оборудования и процессов: – ленточных вакуум-фильтров, пресс-фильтров; – разделение суспензий центрифугированием; – организация процесса упаривания на многокорпусных установках с многократным использованием греющего пара, поступающего в первый корпус, и обогревом каждого последующего корпуса вторичным паром из предыдущего корпуса; – организация процесса сушки с использованием воздуха, подогретого в калорифере насыщенным водяным паром
Хлорщелочное производство	
НДТ 33	НДТ для минимизации расхода электроэнергии путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании: – использование эффективных и автоматизированных систем управления потреблением электроэнергии; – использование другого основного и вспомогательного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия)
НДТ 34	НДТ для минимизации расхода тепловой энергии и хладоагентов путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании: – использование систем рекуперации тепла в хлорщелочном производстве и в производстве соляной кислоты; – использование другого основного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия)
НДТ 35	НДТ по применению мер безопасности при работе на производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании: – внедрение оборудования, машин, установок, позволяющих автоматизировать технологический процесс (полностью или частично); – внедрение эффективной системы обеспыливания на стадии фасовки производства твердого едкого натра; – применение индивидуальных средств защиты от неблагоприятной производственной среды (вредных условий труда)

Продолжение таблицы Б1

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 36	НДТ для снижения и предотвращения производственных потерь путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании: – повторное использование сульфатного рассола и анолита для получения рассола хлорида натрия; – использование шлама (кека) или шламовой суспензии в качестве сырья для получения рассола или для получения минеральных наполнителей и синтетических материалов; – использование отработанной серной кислоты в качестве попутного продукта с иной областью применения или для нейтрализации сточных вод и обезвреживания щелочных отходов
НДТ 37	НДТ для снижения (минимизации) уровня шума в производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании: – закрытие (экранирование) источника шума; – минимизация шума путем использования звукоизолированных сооружений и оборудования; – изоляция труб и отводов вентиляторов, которые помещают в звукоизолирующие устройства; – устройство шумопоглощающих стен и/или природных шумопоглощающих препятствий; – использование для шумного оборудования (компрессоров) звукопоглощающих укрытий; – использование для оборудования резиновых прокладок, предотвращающих контакт «металл-металл»; – сооружение зданий или использование растущих деревьев и кустарников для защиты селитебных территорий от воздействия шума
Производство гипохлорита натрия	
НДТ 38	Внедрение системы непрерывного автоматического контроля содержания хлора в воздухе производственных и складских помещений, а также в трубопроводе отходящих газов
НДТ 39	Введение постоянного контроля остаточной концентрации щелочи, так как при снижении массовой концентрации щелочи ниже 10 г/дм^3 может происходить бурное разложение реакционной массы с выделением значительного количества хлора и кислорода
НДТ 40	Установка стационарных емкостей для хранения гипохлорита натрия, имеющих постоянное соединение с атмосферой через дыхательный клапан или иное техническое устройство, обеспечивающее поддержание давления в емкости на уровне атмосферного
Производство кальцинированной соды	
НДТ 41	Утилизация избытка CO_2 из аммиачного способа производства
НДТ 42	Усовершенствования технологии на стадии карбонизации
Производство нитрита натрия и натриевой селитры	
НДТ 43	Абсорбция оксидов азота раствором кальцинированной соды
	Каталитическая очистка хвостовых нитрозных газов
	Упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия
	Использование фильтр-прессов и центрифуг для отделения примесей
	Использование барабанных сушилок для сушки продукта

Продолжение таблицы Б1

Номер НДТ	Наименование НДТ
Производство карбоната кальция и нитрата кальция	
НДТ 44	Внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры)
	Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота
	Использование для сушки карбоната кальция барабанной сушилки или вибрационной сушилки в «кипящем слое»
	Использование для разделения суспензий ротационных фильтров, карусельных вакуум-фильтров, пресс-фильтров
	Использование интенсивных смесителей для проведения реакции и абсорбционной колонны с насадкой для приготовления раствора карбоната аммония
	Очистка отходящих газов с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров
Производство сульфата кальция (фосфогипса)	
НДТ 45	Снижение содержания примесей в фосфогипсе и фосфополугидрате, достижение показателя кислотности (pH), близкого к нейтральному или щелочному, путем внедрения технических мероприятий по улучшению качества фосфогипса и фосфополугидрата с использованием одного или нескольких методов, включающих: – стабилизацию технологического режима; – увеличение количества воды на промывку; – обработку или нейтрализацию кальцийсодержащим агентом; – повышение pH другими способами
НДТ 46	Снижение потребления оборотной воды цикла охлаждения в градирне путем перевода на использование в качестве охлаждающей воды осветленной воды системы гидроудаления фосфогипса
НДТ 47	Снижение температуры воды во внутреннем оборотном цикле, сокращение энергозатрат, а также снижение расхода оборотной воды внешнего цикла путем использования охлажденной осветленной воды из гипсонакопителя для конденсации паров в системах создания вакуума экстракции-фильтрации
НДТ 48	Снижение потребления электроэнергии и сокращение потерь P_2O_5 за счет стабилизации работы узлов фильтрации путем модернизации узлов фильтрации с установкой ленточных вакуум-фильтров
НДТ 49	Снижение расхода электроэнергии путем перехода на использование частотных преобразователей для насосов и другого оборудования
НДТ 50	Снижение выбросов загрязняющих веществ и снижение расхода энергоресурсов путем реконструкции автоматизированных систем управления технологическим процессом
НДТ 51	Снижение нормы расхода пара путем замены пароэжекторных насосов на водокольцевые
НДТ 52	Снижение концентрации фтора в воздухе рабочей зоны путем реконструкции системы абсорбции газов от экстрактора
НДТ 53	Стабилизация технологического процесса, снижение потерь фосфатного сырья, удельного расхода электроэнергии путем замены перемешивающих устройств
Производство жидкого сульфата алюминия	
НДТ 54	В качестве частных технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить: – внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, мешалки, вентиляторы, дозаторы); – использование для разделения суспензий пресс-фильтра

Продолжение таблицы Б1

Номер НДТ	Наименование НДТ
Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов	
НДТ 55	Внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры)
	Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота
	Использование ленточных элеваторов
	Подбор соответствующего размера и типа грохота и дробилки, в том числе использование грохотов с непосредственным возбуждением сита
	Использование интенсивных смесителей для проведения реакции нейтрализации фосфорной кислоты мелом (двухвальных, турболопастного типа, плужкового типа)
	Использование тонкослойных отстойников и фильтров различных конструкций для отделения осажденных примесей
	Очистка фосфорной кислоты и промежуточных продуктов: упарка, осветление, обессульфачивание и обесфторивание (огневая упарка) фосфорной кислоты, осаждение примесей с помощью соды, удаление фтора в процессе гидротермокислотной переработке апатита
	Утилизация тепла отходящих газов
	Очистка отходящих газов от пыли и фтористых соединений с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров, очистка абсорбционных жидкостей и их вторичное использование
Производство фтористых соединений	
НДТ 56	Осуществление трифторидного процесса. Используется электролит, содержащий ~1 г·моль KF на ~2 г·моль HF. Позволяет вести процесс при температуре ~100 °C. Облегчает поддержание необходимого температурного режима, так как отпадает необходимость внешнего подогрева. А также создается возможность поддержания содержания HF в электролите в более широком диапазоне
НДТ 57	Обеспечение стабильности производственного процесса. Усовершенствование системы автоматического контроля: автоматическая система питания электролизеров фтористым водородом, фиксация и контроль следующих параметров: в электролизерах — сила тока, напряжение, температура электролита, концентрация фтористого водорода в электролите, уровень электролита в ванне, давление в газовых камерах электролизеров, электрическая изоляция ванн. Определяются также расход фтористого водорода, выход фтора, качество исходного фтористого водорода и состав полученного фтора, состав воздуха, выбрасываемого в атмосферу
НДТ 58	Использование электролизеров с плоскопараллельным расположением электродов. Создание электролизеров большой мощности
НДТ 59	Полная герметизация аппаратуры, установка наиболее ответственных аппаратов — электролизеров — в изолированные кабины
НДТ 60	Подготовка к ремонту оборудования с учетом наличия в них загрязняющих веществ. Перед выводом в ремонт расходных емкостей остатки фтористого водорода из них испаряют и передают по газоотводной линии в абсорбционную колонну для получения плавиковой кислоты
НДТ 61	Регенерация отработанных технологических сред. Отработанный электролит (трифторид калия) из электролизеров собирают в плавильные ковши и периодически подвергают регенерации с целью выделения соли бифторида калия
НДТ 62	Организация очистки воздуха производственных помещений. Воздух из производственных помещений от оборудования, где возможно выделение кислых паров и газов, поступает на газоочистные установки
НДТ63	Организация раздельного сбора и обращения со стоками (кислая канализация и условно чистая)

Окончание таблицы Б1

Номер НДТ	Наименование НДТ
Производство фтористого кальция	
НДТ 64	Способ получения фтористого кальция из гидроксида калия, фтористого водорода и хлористого кальция позволяет получать продукт повышенного качества для использования при производстве спецмарок фторкаучуков
Производство монохромата натрия	
НДТ 65	Производство монохромата натрия с применением бездоломитового метода путем: – отказа от доломита/известняка; – вовлечения отбросного шлама в производство

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 твердых и других неорганических химических веществ.

Основными направлениями развития отрасли являются снижение расходных коэффициентов сырья и энергоресурсов, в т. ч. снижение потребления природного газа и использование вторичных энергоресурсов.

В.2 Основные технологические процессы, связанные с использованием энергии

Технологические процессы, связанные с производством основных тредых неорганических химических веществ, описаны в соответствующих разделах справочника НДТ.

В.3 Уровни потребления энергии и сырьевых материалов

Информация об уровнях потребления основных видов ресурсов и энергии при хлорщелочном производстве и производстве соляной кислоты, производстве гипохлорита натрия, гипохлорита кальция, хлорида железа (III), соды, перкарбоната натрия, технических солей на основе хлорида натрия, нитрита натрия и натриевой селитры, карбоната кальция и нитрата кальция, хлористого кальция, сульфата кальция, сульфата алюминия, фтористых соединений, фосфатов — технических, кормовых, пищевых, производстве карбида кремния, соединений хрома, карналлита приведена в таблицах В.1–В.44.

Таблица В.1 — Показатели сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или раствор 310 г/дм^3 NaCl в пересчете на 100% NaCl	кг/т	1485	1720
Натр едкий технический или электрощелока в пересчете на 100% NaOH	кг/т	0,8	28,9
Сода кальцинированная или крбонизированная электрощелока на 100%	кг/т	15,0	40,0
Полиакриламид в пересчете на сухой	кг/т	0,03	0,05
Кальций хлористый технический	кг/т	21,0	25

Окончание таблицы В1

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Кислота соляная техническая в пересчете на 100% HCl	кг/т	3,8	47,1
Вода обессоленная	м³/т	0,8	1,8
Вода для растворения соли (вода речная отстоянная или питьевая)	кг/т	4454	16800
Асбест хризотиловый (хризотил)	кг/т	0,10	0,244
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100	кг/т	11,0	28,9
Песок перлитовый	кг/т	0	0,15
Никель сернокислый 100% или никель хлорид (II) 6-водный, марка ч	кг/т	0,003	0,0038
	кг/т	0,0007	0,009
Рутений 100%	г/т	0,025	0,03
Иридий 100%	г/т	0,047	0,06
Натрия тиосульфат на 100%	кг/т	0,30	0,60
Натрия сульфит на 100%	кг/т	0,092	0,15
Натрия гидросульфид на 100%	кг/т	0,56	0,728
Вода оборотная или захоложенная	м³/т	30	301
	м³/т	20	150
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч/т	2200	2500
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч/т	13,3	500
Тепловая энергия в паре	ГДж/т	8,7	187
Воздух осушенный технологический	м³/т	44	270
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж/т	335	670
Холод с температурой минус (29 ± 2) °С	МДж/т	25	
Азот газообразный технический	м³/т	6,5	11,0

Таблица В.2 — Показатели потребления сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т раствора едкого натра марки РМ (на 100 % NaOH) мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или рассол хлорида натрия в пересчете на 100% NaCl	кг	1485	1860
Натр едкий технический или электрощелока в пересчете на 100% NaOH	кг	2,0	170
Сода кальцинированная или карбонизированная электрощелока на 100%	кг	15,0	89
Полиакриламид в пересчете на сухой	кг	0,0205	0,05
Кислота соляная техническая в пересчете на 100% HCl	кг	14,2	54,3
Вода для растворения соли (вода речная отстоянная)	т	4,454	5,90
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100%	кг	–	29
Вода обессоленная	м³	0,8	1,5

Окончание таблицы В2

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Натрия тиосульфат на 100%	кг	0,50	0,60
Вода оборотная	$м^3$	10 ГДж	10,9 ГДж
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч	2200	2500
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч	13,3	15,0
Тепловая энергия в паре	МДж	921	2250
Воздух осушенный технологический	$м^3$	60	270
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж	15	25
Азот газообразный технический	$м^3$	-	-
Диоксид углерода	кг	45	52
Деминерализованная вода	$м^3$	2,5	2,55
Хелатная смола	л	0,010	0,02
Ионообменная мембрана	$м^2$	0,006	0,0085
Сульфит натрия технический 95%	кг	2	4
Мраморная крошка	т	0,00138	0,00145

Таблица В.3 — Показатели потребления сырья, материалов, энергоресурсов на производство 1 т едкого натра марки РР в пересчете на 100% NaOH ртутным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Соль (галит) или сырой рассол хлорида натрия на 100% NaCl	кг	1485	2388
Едкий натр технический в пересчете на 100% NaOH	кг	7,8	43,1
Кислота соляная синтетическая в пересчете на 100% HCl	кг	6,3	38
Сода кальцинированная в пересчете на 100% Na_2CO_3	кг	0,31	22,1
Полиакриламид (флокулянт) 100%	кг	0,15	0,9
Хлорид кальция 32%-ный $CaCl_2$	кг	8,1	32,1
Натрия гидросульфид NaHS или натрия тиосульфат $Na_2S_2O_3$	кг	0,038	0,045
		0,3	3,1
Ртуть металлическая $Р_1$, $Р_2$, $Р_3$	г	4,9	55
Вода обессоленная	$м^3$	0,8	2,63
Кислота серная концентрированная или олеум на 10 % H_2SO_4	кг	14,5	50,0
Песок кварцевый фракционированный ГК, ГКФ крупный 1,6–1,0	кг	–	0,32
Поглотители химические паров ртути или углеродный поглотитель	кг	–	0,15
Вода производственная	$м^3$	0,31	12,1
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч/МДж	2800/10080	3293/11855
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч/МДж	55/198	140/223
Тепловая энергия в паре	МДж	837	9650
Холод с температурой (9 ± 2) °С	МДж	778	800
Холод с температ. минус (29 ± 2) °С	МДж	12	30
Вода оборотная	$м^3$	36,8	914

Окончание таблицы В3

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Воздух осушенный (сжатый)	нм^3	44	170
Азот газообразный	нм^3	2,9	64,2

Таблица В.4 — Показатели потребления сырья, материалов, энергоресурсов на производство 1 т твердого едкого натра (чешуированного или гранулированного) в пересчете на 100% NaOH

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH	
		минимальный	максимальный
Натр едкий очищенный или натр едкий марки РР в пересчете на 100% NaOH	кг	1001,0	1041,8
Сахар-песок	кг	0,049	0,058
Теплоноситель — дифенил (динил)	кг	0,18	0,20
Натрий азотистокислый	кг	–	0,066
Селитра калиевая техническая	кг	–	0,061
Водород технический	тм^3	0,35278	0,38512
Кислород газообразный технический, 95%	тм^3	0,14909	0,16132
Природный газ	тм^3	0,1053	0,1242
Пар	Гкал	0,0084	0,30
Холод (июнь – сентябрь)	Гкал	–	8,0
Вода химочищенная или обессоленная (или речная)	м^3	25,7 (90)	71 (91)
Вода оборотная	м^3	108,4	150,9
Электроэнергия	тыс. кВт·ч	0,0408	0,0850
Воздух сжатый (осушенный)	нм^3	0,0079	8,6

Таблица В.5 — Показатели потребления сырья, материалов и энергоресурсов на производство 1 т 100%-ного гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% KOH	
		минимальный	максимальный
Калий хлористый технический или раствор KCl в пересчете на 100% KCl	кг	1460	1480
Едкое кали жидкое в пересчете на 100% KOH	кг	15,0	16,0
Карбонат калия гранулированный в пересчете на 100%	кг	9,0	10,0
Карбонат бария в пересчете на 100%	кг	10,3	11,5
Флокулянт (полиакриламид)	кг	0,01	0,017
Перекись водорода 35%	кг	0,3	0,4
Кислота соляная синтетическая в пересчете на 100% HCl	кг	21,8	25,0
Вода для растворения хлорида калия (вода речная отстоянная)	т	4,80	5,84
Альфа-целлюлоза	кг	0,13	0,14

Окончание таблицы В5

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% КОН	
		минимальный	максимальный
Вода обессоленная	$м^3$	0,8	1,0
Вода оборотная (охлаждающая)	$м^3$	60	67
Электроэнергия постоянного тока	кВт·ч	1550	1650
Электроэнергия переменного тока	кВт·ч	45,2	60
Тепловая энергия в паре	ГДж	2,13	2,56
Воздух технологический	$м^3$	41,8	50,0
Сжатый воздух КИПиА	$м^3$	15,0	16,5
Азот газообразный технический	$нм^3$	5,5	12,5

Таблица В.6 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов на производство 1 т синтетической соляной кислоты в пересчете на 100% HCl

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100 % HCl	
		минимальный	максимальный
Водород технический марка А или Б (электролитический) в пересчете на 100% H_2	кг ($нм^3$)	30,2 (326)	46,4 (516)
Хлор электролитический (хлоргаз) или хлор осушенный, или хлор абгазный, или хлор испаренный в пересчете на 100%	кг	953,4	977,4
Вода обессоленная или вода речная отстоянная	$м^3$	1,66	2,23
	$м^3$	1,66	5,7
Натр едкий технический или натр едкий очищенный в пересчете на 100% NaOH	кг	0,6	1,42
Электроэнергия 380 В	МДж	1,37 кВт·ч	13,6 кВт·ч
Тепловая энергия	МДж	0,00018	550
Вода оборотная	МДж	174	4847
Вода оборотная (охлаждающая)	$м^3$	60	150
Воздух технологический сухой	$нм^3$	10,1	35,8
Воздух КИПиА	$нм^3$	1,72	2,7
Азот газообразный	$м^3$	2,3	38,4

Таблица В.7 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве 1 т жидкого хлора

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну жидкого хлора	
		минимальный	максимальный
Анодный хлоргаз (в пересчете на 100% Cl_2)	кг	1000,0	1010
Тетрахлорид титана	кг	3,0	6
Кислота серная	кг	5,5	11
Аммиак	кг	0,7	1,34
Электроэнергия	кВт·ч	319	750
Сжатый воздух	$нм^3$	25	80,5
Артезианская вода	$м^3$	1,5	3,03
Речная вода	$м^3$	1,2	2,4
Оборотная вода	$м^3$	100,0	203

Таблица В.8 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве гипохлорита натрия

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	158 (120 *) 130 **	190 151**
Едкий натр 100%	кг/т	171	213
Сульфит натрия 100%	кг/т	0,10	0,39
Вода обессоленная	$м^3$/т	0,65	1,61
Вода оборотная	$м^3$/т	0,1	0,1
Вода захоложенная**	$м^3$/т	25	50
Воздух сухой сжатый (или азот компримированный газообразный (технический))	$м^3$/т	9,0	125,5
Пар	МДж/т	41,8	1743,0
Холод (минус 20 — минус 30 °С)	МДж/т	162,2 (418,7)	165,8 (420,6)
Электроэнергия	кВт·ч/т	6,2	109,0
* При использовании хлора абгазного. ** При выпуске продукта по СТО 00203312012—2011, ТУ 6-01-29-93.			

Таблица В.9 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве «Белизны»

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	—	75,12
Едкий натр 100%	кг/т	—	92,23
Вода умягченная	$м^3$/т	—	0,77
Вода грунтовая	$м^3$/т	—	1,1
Электроэнергия	кВт·ч/т	—	54,1

Таблица В 10 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве гипохлорита кальция

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции
Натр едкий технический м.РД	кг/т	650
Хлор жидкий сорт высший	кг/т	940
Кислота соляная абгазная (27,5%)	кг/т	568
Гидросульфит натрия техн. (пер.100%)	кг/т	17
Водорода пероксид 30%	кг/т	1,525
Известь гашеная	кг/т	608
Гипохлорит натрия м. А	кг/т	730
Хлорид натрия с производства ГХК	кг/т	680
Кальций хлористый технический	кг/т	720
Пар	Гкал/т	3,308

Окончание таблицы В10

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции
Вода оборотная	м³/т	321,0
Вода оборотная технологическая	м³/т	0,28
Вода ХПВ	м³/т	4,119
Газ природный	т.у.т./т	0,163
Электроэнергия	кВт·ч/т	1 214,0

Таблица В.11 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве хлорного железа

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну хлорного железа	
		минимальный	максимальный
Хлор абгазный диафрагменный или хлоргаз осушенный в пересчете на 100%-ный хлор	т/т	0,49	0,7635
Металлы черные вторичные, стружка стальная 14А	т/т	0,44	0,484
Вода оборотная	м³/т	48	100
Теплоэнергия	Гкал/т	0,24	2,58
Электроэнергия	кВт·ч/т	50	200

Таблица В.12 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве двууглекислого натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну бикарбоната натрия,100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 25,5% NH_3	кг/т	8,9	15,5
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 100% NH_3	кг/т	2,3	3,95
Гидросульфид натрия технический, 22% NaHS	кг/т	3,2	5,86
Гидросульфид натрия технический, 100% NaHS	кг/т	0,7	1,29
Молоко известковое, 85% CaO	кг/т	699	704,04
Молоко известковое, 100% CaO	кг/т	594,15	598,44
Рассол очищенный, 310 г/л NaCl	м³/т	4,99	5,25
Рассол очищенный 100 NaCl	т/т	1,55	1,63
Пар на общий выпуск	Гкал/т	1,02	1,19
Вода речная	м³/т	20,7	52,1
Вода оборотная	м³/т	55,0	64,1
Вода химочищенная	м³/т	0,88	0,88
Электроэнергия на бикарбонат натрия сырой	кВт·ч/т	48,38	71,48

Таблица В.13 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве очищенного рассола

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 м³ очищенного рассола	
		минимальный	максимальный
Сырой рассол 310 г/л	м³/м³	1,002	1,02
Жженая известь 85% CaO	кг/м³	0,79	0,94
Жженая известь 100% CaO	кг/м³	0,67	0,80
Кальцинированная сода 100% Na_2CO_3	кг/м³	4,0	4,9
Праестол	г/м³	0,57	1,7
Вода оборотная	м³/м³	0,0092	0,0093
Электроэнергия на перекачку	кВт·ч/м³	-	1,5
Электроэнергия на очистку рассола	кВт·ч/м³	-	0,42

Таблица В.14 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве соды кальцинированной марки Б

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки Б 100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Гидрокарбонат натрия технический, 100% Na_2CO_3,	т/т	1,0	1,0
Газ природный (условного топлива) на содовую печь	кг у.т./т	106,75	126,0
Пар на паровые кальцинаторы	Гкал/т	1,135	
Электроэнергия на кальцинацию	кВт·ч/т	11,07	14,5

Таблица В.15 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве соды кальцинированной марки А

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки А 100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Сода кальцинированная 100% Na_2CO_3 марка Б	т/т	–	1,006
Газ природный	м³/т	28,38	50,4
Пар острый на паровой кальцинатор	Гкал/т	–	0,365
Вода оборотная	м³/т	5,0	12,1
Вода речная	м³/т	–	5,0
Вода химически очищенная	м³/т	0,06	0,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	17,0	32,4

Таблица В.16 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве жидкого хлорида калия

Наименование сырья	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 32% $CaCl_2$	
		минимальный	максимальный
Жидкость дистиллерная, при плотности ДЖ-1,13т/м^3	м^3/т т/т	3,0 -	3,18 3,593
Электроэнергия	кВт·ч/т	16,5	28,5
Пар	Гкал/т	1,1	1,28
Пар на хим. промывку	Гкал/1 промыв	–	0,63
Вода оборотная	м^3/т	51,8	89,0
Вода оборотная на хим. промывку	м^3/1 промыв	–	100,0
Вода речная	м^3	1,4	2,7
Сжатый воздух на хим. промывку	м^3/1 промыв	–	9700,0

Таблица В.17 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве гранулированного хлористого кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% $CaCl_2$	
		минимальный	максимальный
Кальций хлористый технический жидкий, в пересчёте на 32% $CaCl_2$	т/т	3,13	3,6
Электроэнергия	кВт·ч/т	60	141,636
Пар (суммарный), Р=0,6 МПа, t=158 ˚С Р=0,25 МПа, t=127 ˚С	Гкал/т	0,166	0,183
Природный газ	м^3/т	-	19
Вода оборотная	м^3/т	1,8	2,7

Таблица В.18 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве очищенного бикарбоната натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну очищенного бикарбоната натрия 100% $NaHCO_3$	
		минимальный	максимальный
Сода кальцинированная марка Б хлориды н/б 0,15% 100% Na_2CO_3,	т/т	0,649	0,651
Содовый раствор с ДКБ на ОБН	т/т	0,651	0,662
Углекислый газ	тм^3/т	0,75	0,89
Электроэнергия	кВт·ч/т	30	35
Вода речная (оборотная)	тм^3/т	0,00056	0,00198
Вода химочищенная	тм^3/т	0,00075	0,0012
Тепловая энергия (пар)	Гкал/т	-	0,497

Таблица В.19 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при выработке кальцинированной соды из отходов производства капролактама

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 м³ щелочного стока	
		минимальный	максимальный
Природный газ на агрегат сжигания щелочных стоков	м³/м³	100	225
Вода оборотная на агрегат сжигания щелочных стоков	м³/м³	90	91
Паровой конденсат на агрегат сжигания щелочных стоков, не оборудованный скруббером охладителем	м³/м³	2	2,23
Паровой конденсат на агрегат сжигания щелочных стоков, оборудованный скруббером охладителем	м³/м³	6	6,29

Таблица В.20 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве перкарбоната натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Пероксид водорода 30%	кг/т	1095,0	1194
Силикат натрия	кг/т	7,0	7,6
Полифосфат натрия	кг/т	3,9	5,0
Магний сернокислый	кг/т	1,8	2,0
Сульфат натрия, кристаллизация	кг/т	45,0	50,0
Сода кальцинированная	кг/т	640,0	647
Электроэнергия	кВт·ч/т	180	240,0
Пар	Гкал/т	0,26	0,38
Воздух технологический	м³/т	60,0	493
Вода речная	м³/т	2,02	2,2
Газ природный	м³/т	249	260

Таблица В.21 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного)

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Галитовые отходы	т/т	2,76	3,5
Флотационные реагенты различных марок	кг/т	0,003	0,013
Вода на производственные нужды	м³/т	0,57	0,87
Антислеживатель (обработка только по заявке потребителей)	кг/т	0,0	0,35
Электроэнергия (производственное потребление)	кВт·ч/т	15,34	17,53
Природный или попутный газ	т.у.т/т	0,0098	0,011

Таблица В.22 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве натриевой селитры

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры	
		минимальное	максимальное
Аммиак	т/т	–	0,099
Раствор соды (100%) (полная схема)	т/т	–	0,635
Раствор соды (100%) (короткая схема)	т/т	–	0,65
Азотная кислота (100%) (полная схема)	т/т	–	0,479
Азотная кислота (100%) (короткая схема)	т/т	–	0,815
Электроэнергия (полная схема)	кВт·ч/т	–	330
Электроэнергия (короткая схема)	кВт·ч/т	–	257
Пар	Гкал/т	–	2,5
Вода оборотная	тм^3/т	–	0,235
Вода	м^3/т	–	0,6

Таблица В.23 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве нитрита натрия

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры	
		минимальное	максимальное
Аммиак	т/т	–	0,269
Раствор соды (100%)	т/т	–	0,784
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	334
Пар	Гкал/т	–	2,7
Вода оборотная	тм^3/т	–	0,265
Вода умегченная	м^3/т	–	1,0

Таблица В.24 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве карбоната кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну карбоната кальция	
		минимальный	максимальный
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т	–	1,955
Аммиак	т/т	–	0,45
Углекислый газ	т/т	–	0,63
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	234
Пар	Гкал/т	–	0,02
Вода оборотная	м^3/т	–	23
Сжатый воздух	нм^3/т	–	95
Природный газ	нм^3/т	–	41
Получение мела сухого из влажного			
Влажный мел (ПМ)	т/т	–	1,25
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	258/165*
Пар	Гкал/т	–	0,12
Вода оборотная	м^3/т	–	23
Сжатый воздух	нм^3/т	–	78

Окончание таблицы В24

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну карбоната кальция	
		минимальный	максимальный
Природный газ	нм³/т	–	41
* При выпуске до 3500 т/свыше 3500 т.			

Таблица В.25 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция	
		минимальный	максимальный
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т	1,01	1,02
Аммиачная селитра, 100%	т/т	–	0,00164
Мел для промпредприятий	т/т	0,143	0,31
Электроэнергия	кВт·ч/т	180	192
Пар	Гкал/т	–	0,38
Природный газ	м³/т	147	210
Сжатый воздух	м³/т	850	1300

Таблица В.26 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов производства аммонизированного раствора нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция	
		Минимальный	Максимальный
Амиак жидкий технический	т/т	–	0,044
Плав аммиачной селитры	NH_4NO_3т/т	–	0,67
Нитрат кальция	т/т	–	0,9
Воздух технологический и КИПиА	тыс.м³/т	–	0,2
Электроэнергия усредненная	тыс.кВт·ч/т	–	0,025
Вода из ливнеотстойника	тыс.м³/т	–	0,0003

Таблица В.27 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве кальция хлористого из известкового камня

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Камень известняковый	т/т	0,28	0,311
Соляная кислота, 100%	т/т	0,233	0,8
Едкий натр	т/т	0,0003	0,0004
Фторгипс	т/т	0,03	0,03
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого жидкого			
Электроэнергия	кВт·ч/т	4,7	13,6
Пар	Гкал/т	0,02	0,104
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,02
Вода производсвтенная	м³/т	0,01	0,04
Воздух сжатый	м³/т	10	64
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого (порошок)			
Электроэнергия	кВт·ч/т	74	75
Пар	Гкал/т	-	-
Вода горячая	Гкал/т	-	-
Вода производсвтенная	м³/т	0,1	0,5

Окончание таблицы В27

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Воздух сжатый	м³/т	2000	2500
Природный газ	м³/т	200	240
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого гранулированного			
Электроэнергия	кВт·ч/т	100	113,2
Пар	Гкал/т	0,06	0,07
Вода горячая	Гкал/т	0,01	0,01
Вода производсвтенная	м³/т	0,08	0,3
Воздух сжатый	м³/т	529	740
Природный газ	м³/т	200	272

Таблица В.28 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве жидкого кальция хлористого из пыли известково-известняковой

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого	
		Минимальный	Максимальный
Солянокислотное разложение известесодержащего сырья			
Кислота соляная (HCl 22%)	т/т	1,29	1,564
Пыль известняково-известковая	т/т	0,34	0,414
Электроэнергия	кВт·ч/т	21,1	27,1
Вода производсвенная	м³/т	7,1	14
Воздух сжатый	нм³/т	103,3	115
Хлорирование известкового молока			
Камень известняковый	т/т	0,54	0,54
Хлор	т/т	0,26	0,26
Вода речная	м³/т	8,78	8,78
Природный газ	т.у.т./т	0,04	0,04
Электроэнергия	кВт·ч/т	98,2	98,2
Пар	Гкал/т	0,43	0,43

Таблица В.29 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов в производстве алюминия сульфата технического жидкого

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну	
		минимальный	максимальный
Гидроксид алюминия в пересчете на 100% Al_2O_3	т/т	0,073	0,087
Серная кислота	т/т	–	0,21
Хозяйственно-питьевая вода	тыс. м³/т	0,646	0,68
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	–	0,03
Тепловая энергия (пар 6 ата)	Гкал/т	–	0,05

Таблица В.30 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве сульфата алюминия жидкого как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на 100% Al_2O_3)

Наименование	Единицы измерения	Расход кг на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Гидроксид алюминия или Песок тригидрата оксида алюминия (влажный)	100% Al_2O_3,	1037,0	1037,0
Серная кислота	мнг	3037,0	3037,0
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,062	0,062
Тепловая энергия (пар 6 ата)	Гкал/т	0,281	0,636
Вода техническая	$м^3$/т	1,5	1,5

Таблица В.31 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве фтора

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фтора	
		Минимальный	Максимальный
Калий едкий	т/т	0,009	0,065
Фтористый водород	т/т	1,01	1,45
Азот	$м^3$/т	59	100
Карбонатные породы	т/т	0,250	0,650
Электроэнергия	кВт·ч/т	11 360	18200
Вода	$м^3$/т	264	714
Пар	Гкал/т	1,105	15,64
Холод — 15	Гкал/т	0,00	0,04

Таблица В.32 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве фтористого кальция

Наименование	Единицы измерения	На 1 тонну фтористого кальция	
		минимальный	максимальный
Калий едкий	кг/т	1650	1850
Фтористый водород, 100%	кг/т	–	600
Кальций хлористый 32% марка «Л»	кг/т	4900	5370
Электроэнергия	кВт·ч/т	7500	7500
Пар	Гкал/т	–	27,7
Вода производственная	$м^3$/т	–	200
Вода хозяйственная	$м^3$/т	–	38

Таблица В.33 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве гексафторида серы

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		минимальный	максимальный
Сера молотая	т/т	0,24	0,37
Калий едкий	т/т	0,037	0,242

Окончание таблицы В33

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		минимальный	максимальный
Цеолит	кг/т	0,13	0,9
Фтор-газ	т/т	0,83	1,0
Электроэнергия	кВт·ч/т	1184	1736
Пар	Гкал/т	3,11	15,6
Вода производственная	м^3/т	0,0	29,1
Вода оборотная	м^3/т	150	1220
Холод — 15	Гкал/т	0,25	2,3
Холод — 40	Гкал/т	1,02	2,2
Воздух	м^3/т	700	1976
Азот	м^3/т	10	50

Таблица В.34 — Нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве БФВ из плавикового шпата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта	
		минимальный	максимальный
Плавиковый шпат, м.ФФ-95	т/т	2,14	2,3793
Олеум, 100%	т/т	2,07	2,22
Кислота серная, 100%	т/т	0,73	0,7519
Пыль известковая	т/т	0,38	0,47
Натр едкий, 100%	т/т	0,019	0,034
Электроэнергия	кВт·ч/т	128	289
Вода производственная	м^3/т	9,1	9,62
Воздух сжатый	м^3/т	484	1244
Пар	Гкал/т	0,53	0,79
Холод минус 20	Гкал/т	0,79	0,85
Газ природный	м^3/т	0,138	0,16
Побочные продукты			
Кислота кремнефтористоводородная техн.	т/т	0,068	0,146
Фторангидрит	т/т	3,68	4,10

Таблица В.35 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве фторида алюминия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фторида алюминия	
		минимальный	максимальный
КФВК	т/т		1
Гидроксид алюминия	т/т		0,89
Топливо (природный газ)	тыс. нм^3/т		0,185
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т		0,3
Низкопотенциальный пар	Гкал/т		1,1
Сжатый воздух	тыс. нм^3/т		0,075

Таблица В.36 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве кремнефторида натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кремнефторида натрия	
		минимальный	максимальный
КФВК	т/т		0,82
Сода кальцинированная техническая в натуре	т/т		0,73
Топливо (природный газ)	тыс. нм^3/т		0,081
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т		0,168
Низкопотенциальный пар	Гкал/т		0,35
Сжатый воздух	тыс. нм^3/т		0,18

Таблица В.37 — Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве ДФФ

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну ДФФ	
		минимальный	максимальный
Апатит, 100% P_2O_5	кг/т	311	318,1
ЭФК, 100% P_2O_5	кг/т	118	121
Сода каустическая 100%	кг/т	94	98
Аммиак, 100%NH_3	кг/т	13,6	13,6
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,056	0,058
Сжатый воздух	м^3/т	700	790
Природный газ	тыс. м^3/т	0,192	0,194

Таблица В.38 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве фосфатов обесфторенных кормовых

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фосфатов кальция	
		минимальный	максимальный
Кислота полифосфорная	т/т	1,02	1,03
Мел природный тонкодисперсный	т/т	0,774	0,84
Электроэнергия	кВт·ч/т	38,35	50
Газ природный	м^3/т	24,53	50
Вода	м^3/т	0,62	1,18

Таблица В.39 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве триполифосфата натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну триполифосфата натрия	
		минимальный	максимальный
Апатитовый концентрат, натура, или	т/т	–	1,67
Фосфорная кислота, 100% P_2O_5	т/т	–	0,64
Сода кальцинированная, натура	т/т	–	0,78
Селитра аммиачная, натура	т/т	–	0,002
Уголь активированный, натура	т/т	–	0,0005
Топливо условное	т.у.т./т	0,34	0,35
Пар	Гкал/т	0,334	0,49
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	150
Сжатый воздух	нм^3/т	–	240

Окончание таблицы В39

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну триполифосфата натрия	
		минимальный	максимальный
Вода оборотная	$м^3/т$	–	11,5

Таблица В.40 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве технического и кормового моноаммонийфосфата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну моноаммонийфосфата	
		минимальный	максимальный
Кислота фосфорная экстракционная обессульфаченная (52% P_2O_5)	т 100% P_2O_5	1,822	2
Аммиак газообразный	т 100% NH_3	0,439	0,523
Вода речная	$м^3$	105	157
Электроэнергия на технологию	кВт·ч/т 100% P_2O_5	159	300
Теплоэнергия для технологических нужд	Гкал/т 100% P_2O_5	1,75	3,17
Воздух сжатый осушенный, первый класс загрязненности	$м^3/т$ 100% P_2O_5	40	74

Таблица В.41 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве карбида кремния

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну карбида кремния	
		Минимальный	Максимальный
Нефтяной кокс	кг/т	1100	2250
Кварцевый песок	кг/т	1450	2850
Соль пищевая поварен-ная	кг/т	500	800
Опилки древесные	кг/т	195	300
Глинозем	кг/т	70	100
Кирпич шамотный	кг/т	3	5
Вода хоз-питьевая	$м^3/т$	3	8
Электроэнергия	МВт·ч/т	5,39	11,7

Таблица В.42 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов в производстве соединений хрома

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну		Примечание
		Минимальный	Максимальный	
Производство монохромата натрия (бездоломитный способ)				
Руда хромовая	т/т	1,36	1,40	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na_2CO_3)	т/т	1,08	1,14	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Производство монохромата натрия (классический способ)				
Руды хромовая	т/т	1,4	1,6	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na2CO3)	т/т	0,85	0,90	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Известь	т/т	0,72	0,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Производство бихромата натрия (валового)				
Монохромат натрия (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т/т	1,017	1,03	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,38	0,478	
Производство бихромата натрия (технического)				
Бихромат натрия валовый (в пере-счете на 75,5% CrO3)	т/т	1,002	1,14	
Производство хромового ангидрида				
Бихромат натрия валовый (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т/т	1,57	1,70	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,49	0,59	
Производство металлургической окиси хрома (через хромовый ангидрид)				
Бихромат натрия валовый	т/т	2,014	2,06	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,67	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)

Окончание таблицы В42

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну		Примечание
		Минимальный	Максимальный	
Сода кальцинированная	т/т	0,025	0,025	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство металлургической окиси хрома (из бихромата аммония)				
Бихромат аммония	т/т	1,91	1,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т/т	0,035	0,042	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство пигментной окиси хрома				
Бихромат натрия валовый	т/т	2,014	2,015	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,67	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т/т	0,026	0,026	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Производство бихромата калия (технического)				
Бихромат натрия валовый	т/т	1,06	1,064	
Калий хлористый	т/т	0,53	0,54	
Производство сульфата натрия				
Сульфат натрия-сырец	т/т	1,00	1,05	
Бисульфит натрия, 100%	т/т	0,0015	0,0015	
Сульфит натрия, 100%	т/т	0,01	0,03	
Кислота серная техническая, 100%	т/т	0,01	0,03	
Сода кальцинированная, 100 %	т/т	0,0002	0,03	
Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений (производство сырца железохромистого)				
Железный купорос	т/т	0,673	0,730	В расчете на 1 т сырца железохромистого
Известь	т/т	0,073	0,084	
Флокулянт	т/т	1,7	5,5	

Таблица В.43 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве карналлита обогащенного

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		Минимальный	Максимальный
Карналлит молотый	т/т	1,64	1,75
Реагенты различных марок	кг/т	0,004	0,008
Вода на производственные нужды	$м^3$/т	0,23	5,7
Теплоэнергия (пар)	Гкал/т	0,19	0,23
Электроэнергия (производственное потребление)	кВт·ч/т	15,9	32,9

Таблица В.44 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана (приготовление раствора из силиката натрия)

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции	
		минимальный	максимальный
Электроэнергия	кВт·ч/т	8,6	8,6
Вода химочищенная	$м^3$/т	3,8	3,8
Вода техническая	$м^3$/т	1,0	1,0

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

Таблица В.45 — Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности, оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

Наименование НДТ
Использование тепла отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки продукта
Использование вторичных энергоресурсов (пара 4 атм, или нагретых отходящих газов, например, со стадии сушки) для подогрева воздуха, подаваемого в топки на горение и разбавление топочных газов или для упарки реакционных растворов
Организация замкнутого водооборотного цикла с нейтрализацией сточных вод и повторного использования оборотной воды в технологии
Точный температурный контроль стадий процесса
Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.)
Подбор оптимальных способов транспортировки сыпучих веществ (ленточные элеваторы, внедрение мехтранспорта вместо пневмотранспорта и т. д,)
Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны)

Окончание таблицы В45

Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота
Модернизация автоматизированных систем управления технологическим процессом
Подбор оптимальных сырьевых ресурсов: переход на использование более концентрированных сырьевых компонентов (например, использование упаренной фосфорной или суперфосфорной кислоты, использование извести вместо мела)
Постоянный контроль ключевых технологических параметров, поточные pH-метры и другие анализаторы
Установка современных перемешивающих устройств, снижение потребления электроэнергии путем оптимизации конструкции самой мешалки, редуктора-мотора
Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования
Использование циклонов, рукавных фильтров (карманных фильтров — на складе сырья)
Использование отходов и вторичных продуктов (паровые конденсаты, сточные воды, граншлак, фосфогипс, шламы и т. д.)
Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом
Замена аппаратов воздушного охлаждения на аппараты водяного охлаждения
Использование химически осажденного сульфата кальция в народном хозяйстве
Фильтрация дистиллерной жидкости, направленная на решение проблемы утилизации отходов содового производства
Производство хлористого кальция с получением товарного продукта из стоков производства кальцинированной соды
Обучение производственного персонала. Внедрение обучающих тренажеров
Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы
Использование современного интенсивного оборудования и процессов: – ленточных вакуум-фильтров, пресс-фильтров; – разделение суспензий центрифугированием; – организация процесса упаривания на многокорпусных установках с многократным использованием греющего пара, поступающего в первый корпус и обогревом каждого последующего корпуса вторичным паром из предыдущего корпуса; – организация процесса сушки с использованием воздуха, подогретого в калорифере насыщенным водяным паром

В.5 Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности

Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности при хлорщелочном производстве и производстве соляной кислоты, производстве гипохлорита натрия, гипохлорита кальция, хлорида железа (III), соды, перкарбоната натрия, технических солей на основе хлорида натрия, нитрита натрия и натриевой селитры, карбоната кальция и нитрата кальция, хлористого кальция, сульфата кальция, сульфата алюминия, фтористых соединений, фосфатов — технических, кормовых, пищевых, производстве карбида кремния, соединений хрома, карналлита приведены в таблицах В.46–В.86.

Таблица В.46 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гидроксида натрия диафрагменным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH, не более
Соль (галит) или раствор 310 г/дм^3 NaCl в пересчете на 100% NaCl	кг/т	1720
Вода на производство	м^3/т	4,7
Асбест хризотиловый (хризотил)	кг/т	0,244
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100%	кг/т	28,9
Электроэнергия	кВт·ч/т	2500
Тепловая энергия	ГДж/т	187

Таблица В.47 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH, не более
Соль (галит) или рассол хлорида натрия в пересчете на 100% NaCl	кг/т	1860
Кислота серная концентрированная или олеум в пересчете на 100%	кг/т	29
Вода на производство	м^3/т	1,5
Электроэнергия	кВт·ч/т	2500
Тепловая энергия	МДж/т	2250

Таблица В.48 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гидроксида натрия ртутным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH, не более
Соль (галит) или сырой рассол хлорида натрия на 100% NaCl	кг/т	2388
Ртуть металлическая P_1, P_2, P_3	г/т	55
Кислота серная концентрированная или олеум на 100% H_2SO_4	кг/т	50,0
Электроэнергия	кВт·ч/т	3293
Тепловая энергия в паре	МДж/т	9650

Таблица В.49 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства твердого едкого натра (чешуированного или гранулированного)

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% NaOH, не более
Натр едкий очищенный или натр едкий марки РР в пересчете на 100% NaOH	кг/т	1041,8
Водород технический	тм^3/т	0,38512
Кислород газообразный технический, 95%	тм^3/т	0,16132
Природный газ	тм^3/т	0,1242
Пар	Гкал/т	0,30
Электроэнергия	кВт·ч/т	85,0

Таблица В.50 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гидроксида калия мембранным методом электролиза

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% KOH, не более
Калий хлористый технический или раствор KCl в пересчете на 100% KCl	кг/т	1480
Электроэнергия	кВт·ч/т	1650
Тепловая энергия	ГДж/т	2,56

Таблица В.51 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства синтетической соляной кислоты в пересчете на 100% HCl

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну 100% HCl, не более
Водород технический марка А или Б (электролитический) в пересчете на 100% H_2	кг/т	46,4
Хлор электролитический (хлоргаз) или хлор осушенный, или хлор абгазный, или хлор испаренный в пересчете на 100%	кг/т	977,4
Электроэнергия	МДж/т	13,6 кВт·ч
Тепловая энергия	МДж/т	550

Таблица В.52 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства 1 т жидкого хлора в пересчете на 100 % Cl

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну жидкого хлора, не более
Анодный хлоргаз (в пересчете на 100% Cl)	кг	1010
Тетрахлорид титана	кг	6
Кислота серная	кг	11
Аммиак	кг	1,34
Электроэнергия	кВт·ч	750

Таблица В.53 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гипохлорита натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну гипохлорита натрия, не более
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	190
Едкий натр 100%	кг/т	213
Холод (минус 20 – минус 30 °С)	МДж/т	420,6

Таблица В.54 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства «Белизны»

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции, не более
Испаренный хлор, 100% Cl_2	кг/т	75,12
Едкий натр 100%	кг/т	92,23
Электроэнергия	кВт·ч/т	54,1

Таблица В.55 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гипохлорита кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции, не более
Натр едкий технический	кг/т	650
Хлор жидкий сорт высший	кг/т	940
Пар	Гкал/т	3,308
Газ природный	т.у.т./т	0,163
Электроэнергия	кВт·ч/т	1 214,0

Таблица В.56 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства хлорного железа

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 тонну хлорного железа, не более
Хлор абгазный диафрагменный или хлоргаз осушенный в пересчете на 100%-ный хлор	т/т	0,7635
Теплоэнергия	Гкал/т	2,58
Электроэнергия	кВт·ч/т	200

Таблица В.57 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства двууглекислого натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну бикарбоната натрия,100% Na_2CO_3	
		минимальный	максимальный
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 100% NH_3	кг/т	2,3	3,95
Гидросульфид натрия технический, 100% NaHS	кг/т	0,7	1,29
Молоко известковое, 100% CaO	кг/т	594,15	598,44
Рассол очищенный, 100% NaCl	т/т	1,55	1,63
Электроэнергия	кВт·ч/т	48,38	71,48

Таблица В.58 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства соды кальцинированной марки Б

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки Б 100% Na_2CO_3, не более
Гидрокарбонат натрия технический, 100% Na_2CO_3,	т/т	1,0
Газ природный (условного топлива) на содовую печь	кг у.т./т	126,0
Электроэнергия на кальцинацию	кВт·ч/т	14,5

Таблица В.59 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства соды кальцинированной марки А

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 тонну соды кальцинированной марки А 100% Na_2CO_3, не более
Сода кальцинированная 100% Na_2CO_3 марка Б	т/т	1,006
Газ природный	$м^3$/т	50,4
Электроэнергия	кВт·ч/т	32,4

Таблица В.60 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гранулированного хлористого кальция

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 тонну 100% $CaCl_2$, не более
Кальций хлористый технический жидкий, в пересчёте на 32% $CaCl_2$	т/т	3,6
Электроэнергия	кВт·ч/т	141,636
Природный газ	$м^3$/т	19

Таблица В.61 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства кальцинированной соды из отходов производства капролактама

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 $м^3$ щелочного стока, не более
Природный газ на агрегат сжигания щелочных стоков	$м^3/м^3$	225

Таблица В.62 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства перкарбоната натрия

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 $м^3$ перкарбоната натрия, не более
Пероксид водорода 30%	кг/т	1194
Сода кальцинированная	кг/т	647
Электроэнергия	кВт·ч/т	240,0
Вода речная	$м^3$/т	2,2
Газ природный	$м^3$/т	260

Таблица В.63 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства технических солей (за исключением натрия хлористого технического карьерного)

Наименование	Единицыизмерения	Расход на 1 тонну продукции,, не более
Галитовые отходы	т/т	3,5
Электроэнергия (производственное потребление)	кВт·ч/т	17,53
Природный или попутный газ	т.у.т/т	0,011

Таблица В.64 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства натриевой селитры

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры, не более
Аммиак	т/т	0,099
Раствор соды (100%)	т/т	0,65
Азотная кислота (100%)	т/т	0,815
Электроэнергия	кВт·ч/т	330

Таблица В.65 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства нитрита натрия

Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну натриевой селитры, не более
Аммиак	т/т	0,269
Раствор соды (100%)	т/т	0,784
Электроэнергия	кВт·ч/т	334

Таблица В.66 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства карбоната кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну карбоната кальция, не более
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т	1,955
Аммиак	т/т	0,45
Углекислый газ	т/т	0,63
Электроэнергия	кВт·ч/т	234
Природный газ	нм³/т	41
Получение мела сухого из влажного		
Влажный мел (ПМ)	т/т	1,25
Электроэнергия	кВт·ч/т	258
Природный газ	нм³/т	41

Таблица В.67 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция, не более
Кислый раствор нитрата кальция (безводный)	т/т	1,02
Мел для промпредприятий	т/т	0,31
Электроэнергия	кВт·ч/т	192
Природный газ	м³/т	210

Таблица В.68 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства аммонизированного раствора нитрата кальция

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну нитрата кальция, не более
Амиак жидкий технический	т/т	0,044
Плав аммиачной селитры	NH_4NO_3т/т	0,67
Нитрат кальция	т/т	0,9
Электроэнергия	тыс.кВт·ч/т	0,025

Таблица В.69 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства кальция хлористого из известкового камня

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого, не более
Камень известняковый	т/т	0,311
Соляная кислота, 100%	т/т	0,8
Едкий натр	т/т	0,0004
Фторгипс	т/т	0,03
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого жидкого		
Электроэнергия	кВт·ч/т	13,6
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого (порошок)		
Электроэнергия	кВт·ч/т	75
Природный газ	м³/т	240
Расход энергоресурсов на производство кальция хлористого гранулированного		
Электроэнергия	кВт·ч/т	113,2
Природный газ	м³/т	272

Таблица В.70 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства жидкого кальция хлористого из пыли известково-известняковой

Наименование ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кальция хлористого, не более
Солянокислотное разложение известесодержащего сырья		
Кислота соляная (HCl 22%)	т/т	1,564
Пыль известняково-известковая	т/т	0,414
Электроэнергия	кВт·ч/т	27,1
Хлорирование известкового молока		
Камень известняковый	т/т	0,54
Хлор	т/т	0,26
Природный газ	т.у.т./т	0,04
Электроэнергия	кВт·ч/т	98,2

Таблица В.71 – Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства алюминия сульфата технического жидкого

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну, не более
Гидроксид алюминия в пересчете на 100% Al_2O_3	т/т	0,087
Серная кислота	т/т	0,21
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,03

Таблица В.72 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства сульфата алюминия жидкого как побочного продукта производства диоксида титана (в пересчете на 100% Al_2O_3)

Наименование	Единицы измерения	Расход кг на 1 тонну продукции, не более
Гидроксид алюминия или Песок тригидрата оксида алюминия (влажный)	100% Al_2O_3/т	1037,0
Серная кислота	мнг/т	3037,0
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,062

Таблица В.73 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства фтора

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фтора
Фтористый водород	т/т	1,45
Электроэнергия	кВт·ч/т	18200

Таблица В.74 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства фтористого кальция

Наименование	Единицы измерения	На 1 тонну фтористого кальция, не более
Калий едкий	кг/т	1850
Фтористый водород, 100%	кг/т	600
Кальций хлористый 32% марка «Л»	кг/т	5370
Электроэнергия	кВт·ч/т	7500

Таблица В.75 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства гексафторида серы

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну гексафторида серы, не более
Сера молотая	т/т	0,37
Фтор-газ	т/т	1,0
Электроэнергия,	кВт·ч/т	1736

Таблица В.76 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства безводного фтористого водорода из плавикового шпата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукта
Плавиковый шпат	т/т	2,38
Олеум, 100%	т/т	2,22
Кислота серная, 100%	т/т	0,7519
Пыль известковая	т/т	0,47
Электроэнергия	кВт·ч/т	289
Газ природный	$м^3$/т	0,16

Таблица В.77 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства фторида алюминия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фторида алюминия, не более
Кремнефтористоводородная кислота	т/т	1
Гидроксид алюминия	т/т	0,89
Топливо (природный газ)	тыс. $нм^3$/т	0,185
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,3

Таблица В.78— Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства кремнефторида натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну кремнефторида натрия, не более
Кремнефтористоводородная кислота	т/т	0,82
Сода кальцинированная техническая в натуре	т/т	0,73
Топливо (природный газ)	тыс. $нм^3$/т	0,081
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,168

Таблица В.79 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства дефторированного фосфата (ДФФ)

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну ДФФ, не более
Апатит, 100% P_2O_5	кг/т	318,1
Экстракционная фосфорная кислота, 100 P_2O_5	кг/т	121
Сода каустическая 100 %	кг/т	98
Аммиак, 100%NH_3	кг/т	13,6
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/т	0,058
Природный газ	тыс. $м^3$/т	0,194

Таблица В.80 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства фосфатов обесфторенных кормовых

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну фосфатов кальция, не более
Кислота полифосфорная	т/т	1,03
Мел природный тонкодисперсный	т/т	0,84
Электроэнергия	кВт·ч/т	50
Газ природный	$м^3$/т	50

Таблица В.81 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства триполифосфата натрия

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 онну триполифосфата натрия, не более
Апатитовый концентрат, натура, или	т/т	1,67
Фосфорная кислота, 100% P_2O_5	т/т	0,64
Сода кальцинированная, натура	т/т	0,78
Газ природный	т.у.т./т	0,35
Электроэнергия	кВт·ч/т	150

Таблица В.82 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства технического и кормового моноаммонийфосфата

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну моноаммонийфосфата, не более
Кислота фосфорная экстракционная обессульфаченная (52% P_2O_5)	т 100% P_2O_5	2
Аммиак газообразный	т 100% NH_3	0,523
Электроэнергия	кВт·ч/т 100% P_2O_5	300
Теплоэнергия	Гкал/т 100% P_2O_5	3,17

Таблица В.83 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства карбида кремния

Наименование ресурсов	Единица измерения	Расход на 1 тонну карбида кремния, не более
Нефтяной кокс	кг/т	2250
Кварцевый песок	кг/т	2850
Соль пищевая поваренная	кг/т	800
Опилки древесные	кг/т	300
Глинозем	кг/т	100
Электроэнергия	МВт·ч/т	11,7

Таблица В.84 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства соединений хрома

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну, не более	Примечание
Производство монохромата натрия (бездоломитный способ)			
Руда хромовая	т/т	1,40	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na_2CO_3)	т/т	1,14	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Электроэнергия	кВт·ч/т	422,5	
Теплоэнергия	Гкал/т	0,9	
Топливо (газ природный)	м.куб./т	709	
Производство монохромата натрия (классический способ)			
Руды хромовая	т/т	1,6	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na2CO3)	т/т	0,90	Расход приведен на производство 1 т. продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Известь	т/т	0,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Топливо (газ природный)	м.куб./т	885	
Электроэнергия	кВт·ч/т	573	
Теплоэнергия	Гкал/т	1,236	
Производство бихромата натрия (валового)			
Монохромат натрия (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т/т	1,03	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,478	
Электроэнергия	кВт·ч/т	242	
Теплоэнергия	Гкал/т	2,71	
Производство бихромата натрия (технического)			
Бихромат натрия валовый (в пере-счете на 75,5% CrO3)	т/т	1,14	
Электроэнергия	кВт·ч/т	29,4	
Теплоэнергия	Гкал/т	0,73	

Продолжение таблицы В.84

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну, не более	Примечание
Производство хромового ангидрида			
Бихромат натрия валовый (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т/т	1,70	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,59	
Электроэнергия	кВт·ч/т	750	
Теплоэнергия	Гкал/т	17	
Газ природный	м.куб/т	490	
Производство металлургической окиси хрома (через хромовый ангидрид)			
Бихромат натрия валовый	т/т	2,06	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т/т	0,025	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Электроэнергия	кВт·ч/т	410	
Теплоэнергия	Гкал/т	2,4	
Газ природный	м.куб./т	703	
Техническая вода	м.куб./т	8	
Производство металлургической окиси хрома (из бихромата аммония)			
Бихромат аммония	т/т	1,96	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т/т	0,042	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Газ природный	м.куб./т	800	
Электроэнергия	кВт·ч/т	901	
Теплоэнергия	Гкал/т	7,1	
Производство пигментной окиси хрома			
Бихромат натрия валовый	т/т	2,015	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)

Окончание таблицы В.84

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Расход на 1 тонну, не более	Примечание
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т/т	0,67	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Сода кальцинированная	т/т	0,026	Расход приведен на производство 1 т продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)
Электроэнергия	кВт·ч/т	1050	
Теплоэнергия	Гкал/т	2,15	
Газ природный	м.куб/т	249	
Производство бихромата калия (технического)			
Бихромат натрия валовый	т/т	1,064	
Калий хлористый	т/т	0,54	
Электроэнергия	кВт·ч/т	773,7	
Теплоэнергия	Гкал/т	11,3	
Производство сульфата натрия			
Сульфат натрия-сырец	т/т	1,05	
Бисульфит натрия, 100%	т/т	0,0015	
Сульфит натрия, 100%	т/т	0,03	
Кислота серная техническая, 100%	т/т	0,03	
Сода кальцинированная, 100 %	т/т	0,03	
Электроэнергия	кВт·ч/т	116	
Теплоэнергия	Гкал/т	2,04	
Газ природный	м.куб./т	12	
Очистка промышленных стоков от производства хромовых соединений (производство сырца железохромистого)			
Железный купорос	т/т	0,730	В расчете на 1 т сырца железохромистого
Известь	т/т	0,084	
Электроэнергия	кВт·ч/т	135	
Теплоэнергия	Гкал/т	0,35	

Таблица В.85 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства карналлита обогащенного

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 тонну продукции, не более
Карналлит молотый	т/т	1,75
Теплоэнергия (пар)	Гкал/т	0,23
Электроэнергия	кВт·ч/т	32,9

Таблица В.86 — Целевые показатели ресурсной и энергетической эффективности производства жидкого стекла как побочного продукта производства диоксида титана (приготовление раствора из силиката натрия)

Наименование	Единицы измерения	Расход на 1 тонну продукции, не более
Электроэнергия	кВт·ч/т	8,6
Вода	$м^3$/т	4,8

Приложение Г

(обязательное)

Заключение по наилучшим доступным технологиям

Область применения

Настоящее Заключение НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

– процессы хлорщелочного производства и производство соляной кислоты;
– процессы производства гипохлорита натрия;
– процессы производства гипохлорита кальция;
– процессы производства хлорида железа (III);
– процессы производства соды;
– процессы производства перкарбоната натрия;
– процессы производства технических солей на основе хлорида натрия;
– процессы производства нитрита натрия и натриевой селитры;
– процессы производства карбоната кальция и нитрата кальция;
– процессы производства хлористого кальция;
– процессы производтства сульфата кальция;
– процессы производтства сульфата алюминия;
– процессы производтства фтористых соединений;
– процессы производства фосфатов — технических, кормовых, пищевых;
– процессы производства карбида кремния;
– процессы производства соединений хрома;
– процессы производства карналлита.

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 подготовку сырья;
– хранение и подготовку топлива;
– производственные процессы;
– методы предотвращения и сокращения эмиссий, образования и размещения отходов;
–хранение и подготовку продукции.

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

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

Вид деятельности	Наименование соответствующего справочника НДТ
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—2017 «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 табл. 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 твердых и других неорганических химических веществ	20.13
20.13.21.110	Хлор		
20.13.21.111	Хлор жидкий		
20.13.21.112	Хлор газообразный		
20.13.21.130	Фтор		
20.13.21.150	Углерод технический (сажи и прочие формы дисперсного углерода, не включенные в другие группировки)		
20.13.24.110	Хлорид водорода, кислота соляная		

Окончание таблицы Г.2

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД 2)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.13.24.111	Хлорид водорода, HCl		
20.13.24.112	Кислота соляная, HCl		
20.13.24.141	Фторид водорода (кислота плавиковая)		
20.13.25.111	Гидроксид натрия (сода каустическая)		
20.13.25.112	Гидроксид калия (калий едкий, кали едкое)		
20.13.25.113	Пероксиды натрия или калия		
20.13.31.000	Галогениды металлов		
20.13.32.110	Гипохлориты		
20.13.41.130	Сульфаты		
20.13.42.150	Нитраты (кроме калия)		
20.13.52.110	Соединения неорганические, не включенные в другие группировки		
20.13.62.190	Соли неорганических кислот или пероксикислот прочие		
20.13.64.120	Карбиды		
		Добыча минерального сырья для химической промышленности и производства минеральных удобрений	08.91
08.91.19.190	Сырье минеральное для химических производств и продукты горнодобывающих производств прочие, не включенные в другие группировки		
08.91.19.161	Карналлит		
*) Применительно к производству водорода, полученного методом электролиза.			

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие процессы получения водорода:

– диафрагменный метод электролиза;

– мембранный метод электролиза;

– ртутный метод электролиза.

Г.1 Наилучшие доступные технологии

Г.1.1 Общие НДТ

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

требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 [3)] 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. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

НДТ 9. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

НДТ 10. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

НДТ 11. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

НДТ 12. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 13. Использование тепла отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки продукта.

НДТ 14. Использование вторичных энергоресурсов (пара 4 атм, или нагретых отходящих газов, например, со стадии сушки) для подогрева воздуха, подаваемого в топки на горение и разбавление топочных газов или для упарки реакционных растворов.

НДТ 15. Организация замкнутого водооборотного цикла с нейтрализацией сточных вод и повторного использования оборотной воды в технологии.

НДТ 16. Точный температурный контроль стадий процесса.

НДТ 17. Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.).

НДТ 18. Подбор оптимальных способов транспортировки сыпучих веществ (ленточные элеваторы, внедрение мехтранспорта вместо пневмотранспорта и т. д.).

НДТ 19. Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны).

НДТ 20. Оборудование для плавного пуска барабанов.

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

НДТ 21. Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота.

НДТ 22. Модернизация автоматизированных систем управления технологическим процессом.

НДТ 23. Подбор оптимальных сырьевых ресурсов: переход на использование более концентрированных сырьевых компонентов (например, использование упаренной фосфорной или суперфосфорной кислоты, использование извести вместо мела).

НДТ 24. Постоянный контроль ключевых технологических параметров, поточные pH-метры и другие анализаторы.

НДТ 25. Установка современных перемешивающих устройств, снижение потребления электроэнергии путем оптимизации конструкции самой мешалки, редуктора-мотора.

НДТ 26. Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования.

НДТ 27. Использование отходов и вторичных продуктов (паровые конденсаты, сточные воды, граншлак, фосфогипс, шламы и т. д.).

НДТ 28. Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом.

НДТ 29. Замена аппаратов воздушного охлаждения на аппараты водяного охлаждения.

НДТ 30. Обучение производственного персонала. Внедрение обучающих тренажеров.

НДТ 31. Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы.

НДТ 32. Использование современного интенсивного оборудования и процессов:

– ленточных вакуум-фильтров, пресс-фильтров;

– разделение суспензий центрифугированием;

– организация процесса упаривания на многокорпусных установках с многократным использованием греющего пара, поступающего в первый корпус, и обогревом каждого последующего корпуса вторичным паром из предыдущего корпуса;

– организация процесса сушки с использованием воздуха, подогретого в калорифере насыщенным водяным паром.

Г.1.2 Хлорщелочное производство

НДТ 33. НДТ для минимизации расхода электроэнергии путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– использование эффективных и автоматизированных систем управления потреблением электроэнергии;

– использование другого основного и вспомогательного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия).

НДТ быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 34. НДТ для минимизации расхода тепловой энергии и хладоагентов путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– использование систем рекуперации тепла в хлорщелочном производстве и в производстве соляной кислоты;

– использование другого основного технологического оборудования с более высокой энергоэффективностью (более высоким коэффициентом полезного действия).

НДТ быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 35. НДТ по применению мер безопасности при работе на производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– внедрение оборудования, машин, установок, позволяющих автоматизировать технологический процесс (полностью или частично);

– внедрение эффективной системы обеспыливания на стадии фасовки производства твердого едкого натра;

– применение индивидуальных средств защиты от неблагоприятной производственной среды (вредных условий труда):

НДТ быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 36. НДТ для снижения и предотвращения производственных потерь путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– повторное использование сульфатного рассола и анолита для получения рассола хлорида натрия;

– использование шлама (кека) или шламовой суспензии в качестве сырья для получения рассола или для получения минеральных наполнителей и синтетических материалов;

– использование отработанной серной кислоты в качестве попутного продукта с иной областью применения или для нейтрализации сточных вод и обезвреживания щелочных отходов.

НДТ быть внедрены и применены:

–– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

НДТ 37. НДТ для снижения (минимизации) уровня шума в производстве путем применения следующих технических решений по отдельности или в сочетании:

– закрытие (экранирование) источника шума;

– минимизация шума путем использования звукоизолированных сооружений и оборудования;

– изоляция труб и отводов вентиляторов, которые помещают в звукоизолирующие устройства;

– устройство шумопоглощающих стен и/или природных шумопоглощающих препятствий;

– использование для шумного оборудования (компрессоров) звукопоглощающих укрытий;

– использование для оборудования резиновых прокладок, предотвращающих контакт «металл–металл»;

– сооружение зданий или использование растущих деревьев и кустарников для защиты селитебных территорий от воздействия шума.

НДТ быть внедрены и применены:

– при модернизации и реконструкции отдельных стадий, установок или всего предприятия в целом;

– при создании (при строительстве) нового производства.

Г.1.3 Производство гипохлорита натрия

НДТ 38. Внедрение системы непрерывного автоматического контроля содержания хлора в воздухе производственных и складских помещений, а также в трубопроводе отходящих газов.

НДТ 39. Введение постоянного контроля остаточной концентрации щелочи, так как при снижении массовой концентрации щелочи ниже 10 г/дм^3 может происходить бурное разложение реакционной массы с выделением значительного количества хлора и кислорода.

НДТ 40. Установка стационарных емкостей для хранения гипохлорита натрия, имеющих постоянное соединение с атмосферой через дыхательный клапан или иное техническое устройство, обеспечивающее поддержание давления в емкости на уровне атмосферного.

Г.1.4 Производство кальцинированной соды

НДТ 41. Утилизация избытка CO_2 из аммиачного способа производства.

Интеграция завода по производству кальцинированной соды с заводом по производству аммиака существенно сократила бы избыточные выбросы CO_2 от процесса производства аммиака. Этот метод является потенциально доступным вариантом и может быть применим только в местах, где производства аммиака и кальцинированной соды находятся в непосредственной близости.

НДТ 42. Усовершенствования технологии на стадии карбонизации.

Процесс карбонизации (насыщения аммонизированного рассола диоксидом углерода), в результате которого образуется гидрокарбонат натрия, является основным процессом содового производства. В отделении карбонизации получают заданное количество содержащей гидрокарбонат натрия суспензии в виде непрерывного материального потока, передаваемого в отделение. Процесс карбонизации ведут ступенчато. Вначале аммонизированный рассол обрабатывают газом известковых печей в колонне предварительной карбонизации, затем в первом промывателе газа колонн газами, отходящими из осадительных колонн, и, наконец, в осадительных колоннах, в нижнюю часть которых вводят смешанный газ (65–75% CO_2), а в среднюю часть — газ известково-обжигательных печей. Эта операция осуществляется в колоннах карбонизации (осадительных колоннах). На поверхностях внутри колонн образуется накипь, которая существенно уменьшает теплоотдачу. Удаление накипи с поверхности охлаждения аммиачного рас-

сола является неотъемлемой частью процесса. Применение группы из нескольких карбонизационных колонн, а также модернизация колонны (ее упрощение и существенное расширение) позволят эффективнее использовать оборудование в системе очистки от накипи.

Г.1.5 Производство нитрита натрия и натриевой селитры

НДТ 43. В составе представленных технологий рекомендуется по отдельным подпроцессам технологической схемы в качестве частных НДТ использовать ряд технологических и организационно-технических мероприятий:

– абсорбцию оксидов азота раствором кальцинированной соды;

– каталитическую очистку хвостовых нитрозных газов;

– упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия;

– использование фильтр-прессов и центрифуг для отделения примесей;

– использование барабанных сушилок для сушки продукта.

Г.1.6 Производство карбоната кальция и нитрата кальция

НДТ 44. В качестве технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры);

– использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота;

– использование для сушки карбоната кальция барабанной сушилки или вибрационной сушилки в «кипящем слое»;

– использование для разделения суспензий ротационных фильтров, карусельных вакуум-фильтров, пресс-фильтров;

– использование интенсивных смесителей для проведения реакции и абсорбционной колонны с насадкой для приготовления раствора карбоната аммония;

– очистку отходящих газов с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров.

Г.1.7 Производство сульфата кальция (фосфогипса)

НДТ 45. Снижение содержания примесей в фосфогипсе и фосфополугидрате, достижение показателя кислотности (pH), близкого к нейтральному или щелочному, путем внедрения технических мероприятий по улучшению качества фосфогипса и фосфополугидрата с использованием одного или нескольких методов, включающих:

– стабилизацию технологического режима;

– увеличение количества воды на промывку;

– обработку или нейтрализацию кальцийсодержащим агентом;

– повышение pH другими способами.

Ограничение применимости — в зависимости от качества фосфатного сырья.

НДТ 46. Снижение потребления оборотной воды цикла охлаждения в градирне путем перевода на использование в качестве охлаждающей воды осветленной воды системы гидроудаления фосфогипса.

Ограничение применимости — наличие системы гидротранспорта фосфогипса.

НДТ 47. Снижение температуры воды во внутреннем оборотном цикле, сокращение энергозатрат, а также снижение расхода оборотной воды внешнего цикла путем использования охлажденной осветленной воды из гипсонакопителя для конденсации паров в системах создания вакуума экстракции-фильтрации.

НДТ 48. Снижение потребления электроэнергии и сокращение потерь P_2O_5 за счет стабилизации работы узлов фильтрации путем модернизации узлов фильтрации с установкой ленточных вакуум-фильтров.

НДТ 49. Снижение расхода электроэнергии путем перехода на использование частотных преобразователей для насосов и другого оборудования.

НДТ 50. Снижение выбросов загрязняющих веществ и снижение расхода энергоресурсов путем реконструкции автоматизированных систем управления технологическим процессом.

НДТ 51. Снижение нормы расхода пара путем замены пароэжекторных насосов на водокольцевые.

НДТ 52. Снижение концентрации фтора в воздухе рабочей зоны путем реконструкции системы абсорбции газов от экстрактора.

НДТ 53. Стабилизация технологического процесса, снижение потерь фосфатного сырья, удельного расхода электроэнергии путем замены перемешивающих устройств.

Г.1.8 Производство жидкого сульфата алюминия

НДТ 54. В качестве частных технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, мешалки, вентиляторы, дозаторы);

– использование для разделения суспензий пресс-фильтра.

Г.1.9 Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов

НДТ 55. В качестве частных технических решений, соответствующих НДТ, можно выделить:

– внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры);

– использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота;

– использование ленточных элеваторов;

– подбор соответствующего размера и типа грохота и дробилки, в том числе использование грохотов с непосредственным возбуждением сита;

– использование интенсивных смесителей для проведения реакции нейтрализации фосфорной кислоты мелом (двухвальных, турболопастного типа, плужкового типа);

– использование тонкослойных отстойников и фильтров различных конструкций для отделения осажденных примесей;

– очистку фосфорной кислоты и промежуточных продуктов: упарка, осветление, обессульфачивание и обесфторивание (огневая упарка) фосфорной кислоты, осаждение примесей с помощью соды, удаление фтора в процессе гидротермокислотной переработке апатита;

– утилизацию тепла отходящих газов;

– очистку отходящих газов от пыли и фтористых соединений с использованием циклонов, пенных абсорберов, труб Вентури, рукавных фильтров;

– очистку абсорбционных жидкостей и их вторичное использование.

Г.1.10 Производство фтора

НДТ 56. Осуществление трифторидного процесса. Используется электролит, содержащий ~1 г-моль KF на ~2 г-моль HF. Позволяет вести процесс при температуре ~100 °C. Облегчает поддержание необходимого температурного режима, так как отпадает необходимость внешнего подогрева, а также создается возможность поддержания содержания HF в электролите в более широком диапазоне.

НДТ 57. Обеспечение стабильности производственного процесса. Усовершенствование системы автоматического контроля — автоматическая система питания электролизеров фтористым водородом, фиксация и контроль следующих параметров: в электролизерах сила тока, напряжение, температура электролита, концентрация фтористого водорода в электролите, уровень электролита в ванне, давление в газовых камерах электролизеров, электрическая изоляция ванн. Определяются также расход фтористого водорода, выход фтора, качество исходного фтористого водорода и состав полученного фтора, состав воздуха, выбрасываемого в атмосферу.

Постоянный контроль уровня pH циркулирующего абсорбционного раствора.

НДТ 58. Использование электролизеров с плоскопараллельным расположением электродов. Создание электролизеров большой мощности.

НДТ 59. Полная герметизация аппаратуры, установка наиболее ответственных аппаратов — электролизеров — в изолированные кабины.

НДТ 60. Подготовка к ремонту оборудования с учетом наличия незагрязняющих веществ. Перед выводом в ремонт расходных емкостей остатки фтористого водорода из них испаряют и передают по газоотводной линии в абсорбционную колонну для получения плавиковой кислоты.

НДТ 61. Регенерация отработанных технологических сред. Отработанный электролит (трифторид калия) из электролизеров собирают в плавильные ковши и периодически подвергают регенерации с целью выделения соли бифторида калия.

Отработанную насадку зернистых фильтров периодически подвергают регенерации.

НДТ 62. Организация очистки воздуха производственных помещений. Воздух из производственных помещений от оборудования, где возможно выделение кислых паров и газов, поступает на газоочистные установки.

НДТ 63. Организация раздельного сбора и обращения со стоками (кислая канализация и условно чистая).

Г.1.11 Производство фтористого кальция

НДТ 64. Способ получения фтористого кальция из гидроксида калия, фтористого водорода и хлористого кальция позволяет получать продукт повышенного качества для использования при производстве спецмарок фторкаучуков.

Г.1.12 Производство монохромата натрия

НДТ 65. Производство монохромата натрия с применением бездоломитового метода путем:

– отказа от доломита/известняка;

– вовлечения отбросного шлама в производство.

Эффект от внедрения: снижение ресурсопотребления (доломит, известняк), снижение объемов размещаемых отходов (шлам монохромата натрия).

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
Азота диоксид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография Газохроматографический Линейно-колористический
Азота оксид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография Газохроматографический Линейно-колористический
Хлор	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический
Серная кислота	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Турбидиметрическим Ионная хроматография
Ртуть	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
Хлористый водород	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Турбидиметрический
Аммиак	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Ионная хроматография

Окончание таблицы Г.3

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
Углерода оксид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Циклогексан	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Хромато-масс-спектрометрический Газохроматографический
Бензол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Взвешенные вещества	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Гравиметрический
Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Фотометрический
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 процентов	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Гравиметрический
Фтористый водород, растворимые фториды	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический
Бензапирен	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Жидкостная хроматография Флуоресценсный
Сероводород	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Потенциометрический
Хром (Cr^{6+})	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Атомно-эмиссионная спектрометрия

Таблица Г — Методы контроля технологических показателей для сбросов

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
Аммоний-ион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Ионная хроматография
Хлорид анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Меркуриметрический
Хром шестивалентный	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Рентгенофлуоресцентный Фотометрический Атомно-эмиссионная спектрометрия
Сульфат-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Титриметрический Ионная хроматография Турбидиметрический
Ртуть	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Атомно-эмиссионная спектрометрия Рентгенофлуоресцентный Атомно-абсорбционная спектрометрия Фотометрический Инверсионная вольтамперометрия
Нитрат-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Ионная хроматография
Нитрит-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Ионная хроматография Фотоколориметрический

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. ТУ 113-08-587-86 с изм. 1, 2, 3, 4, 5 Натрий кремнефтористый технический. Технические условия.

12. Левин, Б. В. Состояние и перспективы производства неорганических соединений фтора в России / Б. В. Левин, В. И. Родин, И. Н. Громова // Труды НИУИФ. — 2004. — Юбилейный выпуск (К 85-летию НИУИФ). — С. 262–274 (Раздел 2).

13. Родин, В. И. Методы получения фтористого водорода, плавиковой кислоты и фтористых солей / В. И. Родин, А. Г. Савосина. — М: НИИТЭХИМ, 1988. — 31 с.

14. Analytical Reference Materials International [Электронный ресурс] / ALCAN NON-METALLIC STANDARDS Arvida Research and Development Centre. — Электрон. дан. — 1999 // Режим доступа: http://www.armi.com/Catalogs/Alcan%20NM%2°Catalog.pdf, свободный. — Яз. англ.

15. NAVIN FLUORINE INTERNATIONAL LTD. [Электронныйресурс] / PRODUCT SPECIFICATION. — Электрон. дан. — 2008 // Режим доступа: http://www.nfil.in, свободный. — Яз. англ.

16. Fluorsid SpA. [Электронный ресурс] / TECHNICAL SPECIFICATION. — Электрон. дан. — 2008 // Режим доступа http://www.fluorsid.com/aluminiumfluoride.aspx, свободный. — Яз. англ., итал.

17. BOLIDEN ODDA AS [Электронный ресурс] / MATERIAL SAFETY DATA SHEET. — Электрон. дан. — 2006 // Режим доступа http://www.boliden.com, свободный. — Яз. англ., швед.

18. WEGO CHEMICAL & MINERAL CORP. [Электронный ресурс] / Product Specification Sheet. — Электрон. дан. — 2006 // Режим доступа: http://www.wegochem.com/en/products/flux-metal/, свободный. — Яз. англ.

19. Alufluor AB. [Электронный ресурс] / Specification — Aluminiumfluoride. — Электрон. дан. — 2007 // Режим доступа: http://www.alufluor.com/engprodf.html, свободный. — Яз. англ.

20. ГОСТ 19181-78 Алюминий фтористый технический.

21. Buss ChemTech. FSA route to fluorine chemicals. 2010.

22. Кожевников, А. В. Разработка технологии гранулирования фторида алюминия: дис. … канд. техн. наук / А. В. Кожевников; НИУИФ. — М., 2004. — 154 с.

23. Торочков, Е. Л. Отечественный опыт эксплуатации фильтрующих центрифуг в производстве фторида алюминия в ОАО «Аммофос» (Сообщение 2) / Е Л. Торочков, В. И. Родин, В. Г. Тоноян и др. // Мир серы, N, P и K. — 2008. — № 2. — С. 3–7.

24. Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for the manufacture of Large Volume Inorganic Chemikals — Solids and Athers Industry, August 2007 [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://eippcb.jrc.es

25. Труды НИУИФ 1919-2014: Сборник научных трудов / Сост. В. С. Сущев, В. И. Суходолова; НИУИФ. — М., 2014. — С. 528–534.

26. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот». — М., 2019. — 898 с.

27. ТУ 113-08-418-94 «Фосфогипс для сельского хозяйства».

28. Рекомендации по использованию фосфогипса для мелиорации солонцов. — М.: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2006. — 48 с.

29. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. — М., 2013. — 708 с.

30. СНиП 2.05.02-85 «Автомобильные дороги».

31. ГОСТ 25607-94 «Смеси щебеночно-гравийно-песчаные для покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия».

32. ТУ 2141-688-00209438-2008 «Фосфополугидрат сульфата кальция для строительства автомобильных дорог».

33. ТУ 5744-144-05015182-2010 «Фосфогипс для строительства автомобильных дорог».

34. Методические рекомендации по устройству оснований дорожных одежд с использованием свежего фосфополугидрата сульфата кальция. — М.: СОЮЗДОРНИИ, 1987.

35. Методические рекомендации по применению фосфодигидрата сульфата кальция при строительстве автомобильных дорог. — М.: СОЮЗДОРНИИ, 1989.

36. ТУ 5743-131-55145272-2003 «Фосфогипс».

37. ТУ 2141-677-00209438-2004 «Фосфогипс для производства строительных материалов».

38. ТУ 2141-693-00209438-2015 «Гипс технический».

39. ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия».

40. ТУ 2141-003-47752606-2007 «Фосфогипс гранулированный — регулятор срока схватывания цемента».

41. ТУ 2182-009-32320462-2010 «Фосфогипс для стройматериалов».

42. ТУ 2141-015-56937109-2012 «Фосфогипс».

43. Иваницкий, В. В. Фосфогипс и его использование / В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А. А. Новиков и др. — М.: Химия, 1990. — 224 с.

44. Ахмедов, М. А. Фосфогипс. Исследование и применение / М. А. Ахмедов, Т. А. Атакузиев. — Ташкент: «Фан» УзССР, 1980. — 172 с.

45. Гипс и фосфогипс // Труды НИУИФ. — Вып. 160. — М.: НИУИФ, 1958. — 304 с.

46. Использование фосфогипса в народном хозяйстве // Труды НИУИФ. — Вып. 243. — М.: НИУИФ, 1983. — 192 с.

47. Исследования по использованию фосфогипса // Труды НИУИФ. — Вып. 256. — М.: НИУИФ, 1989. — 320 с.

48. Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья: материалы Второй Международной конференции, 18 мая 2010 г. / Сост. В. И. Суходолова. — М., 2010. — 192 с.

49. Кармышов, В. Ф. Производство и применение кормовых фосфатов / В. Ф. Кармышов, Б. П. Соболев, В. Н. Носов. — М.: Химия, 1987. — 272 с. (Раздел 4).

50. Зайцев, В. А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В. А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин. — М.: Химия, 1982. — 248 с. (Раздел 7).

51. Будников, П. П. Неорганические материалы / П. П. Будников. — М.: Наука, 1968. — 420 с.

52. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр / Р. А. Лидин и др. — М.: Химия, 2000. — 480 с.

53. Гашкова, В. И. и др. ОАО «Полевской криолитовый завод»: Комплексная переработка флюоритового концентрата. Научное издание / В. И. Гашкова и др. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002. — 256 с.

54. ТУ 2149-334-02203312-2015 «Минеральный продукт содового производства».

55. Шокин, И. Н. Технология соды / Основные методы получения соды / И. Н. Шокин, С. А. Крашенниников.

56. Кулбанов, А. В. О возможности выщелачивания калийно-магниевых солей Верхнекамского месторождения / А. В. Кулбанов, Ю. А. Богданов, Б. П. Глухов // Актуальные вопросы добычи и переработки природных солей. — Т. 1. Добыча природных солей. — СПб: ЛИК, 2001. — С. 150–163.

57. European Commission. Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry. December 2001.

58. European Commission. Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Production of Chlor-alkali. Final draft. April 2013.

59. European Commission. Joint Research Centre Science and Policy Reports. Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Production of Chlor-alkali. 2014. EUR 26844 EN. Authors: Thomas Brinkmann, German Giner Santonja, Frauke Schorcht, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho.

60. ГОСТ 11086—76 Гипохлорит натрия. Технические условия.

61. СТО 00203312012—2011 Гипохлорит натрия. Технические условия.

62. ГОСТ Р 55064—2012 Натр едкий технический. Технические условия.

63. ГОСТ 11078—78 Натр едкий очищенный. Технические условия.

64. СТО 00203275-206—2007 Стандарт организации. Натр едкий (натрий гидроксид) технический гранулированный. Технические условия.

65. СТО 00203275-219—2008 Стандарт организации. Натр едкий (натрий гидроксид) технический таблетированный. Технические условия.

66. Минаматская конвенция по ртути, ЮНЕП, ООН, октябрь 2013 г. / Minamata Convention on Mercury site. UNEP. 2013.

67. О подписании Минаматской конвенции по ртути: Распоряжение Правительства РФ от 07.07.2014 г. № 1242-р.