ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 19—2016

ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДЫХ И ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Москва
Бюро НДТ
2016

gost.e-ecolog.ru

Содержание

Введение VI
Предисловие VIII
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация об отрасли химической промышленности 2
1.1 Производство твердых неорганических химических веществ 3
1.2 Перечень предприятий, относящихся к сфере распространения справочника НДТ 4
1.3 Основные экологические проблемы 5
1.4 Перечень продукции и применяемых технологий, мощности производства 6
Раздел 2. Производство алюминия фтористого технического 14
2.1 Доступные технологии и их описание 16
2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии 21
2.3 Определение наилучших доступных технологий для производства фторида алюминия при переработке КФВК 23
2.4 Наилучшие доступные технологии при производстве фторида алюминия 24
2.5 Перспективные технологии производства фторида алюминия 25
Раздел 3. Производство сульфата кальция 26
3.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве фосфогипса 27
3.2 Текущие уровни эмиссии 31
3.3 Определение наилучших доступных технологий при производстве фосфогипса 32
3.4 Наилучшие доступные технологии 32
3.5 Перспективные направления в технологии производства фосфогипса 37
Раздел 4. Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов 38
4.1 Производство кормовых фосфатов 39
4.2 Производство дефторированного фосфата (ДФФ) 44
4.3 Производство фосфатов обесфторенных кормовых (кормовой монокальцийфосфат) 61

4.4 Производство триполифосфата натрия 71
4.5 Текущие уровни эмиссий 91
4.6 Определение наилучших доступных технологий 96
4.7 Наилучшие доступные технологии 96
4.8 Перспективные технологии 97
Раздел 5. Производство карбоната кальция и нитрата кальция 101
5.1 Краткое описание технологического процесса 101
5.2 Производство гранулированного нитрата кальция 110
5.3 Получение раствора аммонизированного нитрата кальция 114
5.4 Определение наилучших доступных технологий 118
5.5 Наилучшие доступные технологии 118
5.6 Перспективные технологии 119
Раздел 6. Натрий кремнефтористый технический 120
6.1 Общая информация 120
6.2 Доступные технологии и их описание 121
6.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии 124
6.4 Определение наилучших доступных технологий для производства КФН 126
6.5 Наилучшие доступные технологии при производстве КФН 127
6.6 Перспективные технологии производства КФН 127
Раздел 7. Производство соды 128
7.1 Анализ приоритетных проблем в производствах соды 129
7.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве соды (аммиачный метод) 129
7.3 Нормы расхода сырья и энергоресурсов 150
7.4 Текущие уровни эмиссии при производстве соды 155
7.5 Определение наилучших доступных технологий при производстве соды 169
7.6 Наилучшие доступные технологии при производстве соды 170
7.7 Экономические аспекты реализации наилучших доступных технологий при производстве соды 171
7.8 Перспективные направления в технологии производства соды 171
Раздел 8. Производство соединений хрома 173
8.1 Общая информация 173

8.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве соединений хрома на предприятиях Российской Федерации ... 175
8.3 Описание технологических схем, используемых при производстве соединений хрома ... 177
8.4 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 192
8.5 Наилучшие доступные технологии ... 209
8.6 Определение наилучших доступных технологий для производства соединений хрома ... 209
8.7 Перспективные технологии ... 209
Раздел 9. Производство технических солей на основе хлорида натрия ... 210
9.1 Производство ... 210
9.2 Производство натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» ... 215
9.3 Использование технических солей ... 220
9.4 Выбросы в атмосферу ... 220
9.5 Сброс сточных вод ... 226
9.6 Отходы производства ... 227
9.7 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов ... 230
9.8 Определение наилучших доступных технологий при производстве технических солей на основе хлорида натрия ... 232
9.9 Перспективные направления в технологии производства технических солей на основе хлорида натрия ... 232
Раздел 10. Производство нитрита натрия и натриевой селитры ... 233
10.1 Краткая характеристика производства ... 233
10.2 Характеристика производимой продукции ... 234
10.3 Процесс производства нитрита натрия и натриевой селитры ... 235
10.4 Принципиальные технологические схемы производства ... 247
10.5 Область применения нитрита натрия и натриевой селитры ... 249
10.6 Общие сведение о технологическом процессе производства ... 250
10.7 Расходные нормы сырья, материалов и энергоресурсов ... 253
10.8 Текущие уровни эмиссий ... 255
10.9 Определение наилучших доступных технологий ... 262
10.10 Наилучшие доступные технологии ... 263

10.11 Перспективные технологии 265
Раздел 11. Общие НДТ 266
Раздел 12. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий 281
12.1 Общие экономические аспекты применения НДТ 281
12.2 Производство соды 286
12.3 Производство натриевой селитры 286
12.4 Кремнефтористый натрий 287
12.5 Сульфат кальция 287
Приложение А (обязательное) Сфера распространения справочника НДТ «Производство твердых и других неорганических химических веществ» 288
Приложение Б (обязательное) Перечень маркерных веществ 289
Приложение В (обязательное) Перечень технологических показателей 291
Приложение Г (обязательное) Энергоэффективность 299
Приложение Д (справочное) Сокращения 302
Библиография 303

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (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.

Структура настоящего справочника НДТ соответствует ПНСТ 21—2014 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника», формат описания технологий — ПНСТ 23—2014 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий», термины приведены в соответствии с ПНСТ 22—2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».

Краткое содержание справочника

Введение. Представлено краткое содержание справочника НДТ.

Предисловие. Указана 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—10** представлена информация по производству алюминия фтористого технического, сульфата кальция, технических, кормовых и пищевых фосфатов,

карбоната кальция, нитрата кальция, натрия кремнефтористого технического, соды, соединений хрома, технических солей на основе хлорида натрия, нитрита натрия, натриевой селитры.

Разделы 2—10 содержат следующие подразделы:

- описание технологических процессов, используемых в настоящее время;
- текущие уровни эмиссии в окружающую среду;
- определение наилучших доступных технологий;
- наилучшие доступные технологии;
- перспективные технологии.

В **разделах 11—12** представлены общие НДТ и экономические аспекты реализации наилучших доступных технологий

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 Росстандарта от 4 марта 2015 г. № 234 «О создании технической рабочей группы «Производство твердых и других неорганических химических веществ» (в редакции приказа Росстандарта от 18 июля 2016 г. № 1050).

Справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее — Бюро НДТ) (gost.e-ecolog.ru

3 Краткая характеристика

Справочник НДТ содержит описание применяемых при производстве алюминия фтористого технического, сульфата кальция, технических, кормовых и пищевых фосфатов, карбоната кальция, нитрата кальция, карбоната аммония, кальциевой селитры, соды, натрия кремнефтористого технического, соединений хрома, использующихся в производстве твердых и других неорганических химических веществ, реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение. Из описанных технологических процессов, оборудования, технических способов, методов определены решения, являющиеся наилучшими доступными технологиями (НДТ). Для НДТ в справочнике НДТ установлены соответствующие технологические показатели НДТ.

4 Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

При разработке справочника НДТ был использован справочник Европейского союза по НДТ «Крупнотоннажное производство твердых и других неорганических химика-

тов» (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 алюминия фтористого технического, сульфата кальция, технических, кормовых и пищевых фосфатов, карбоната кальция, нитрата кальция, карбоната аммония, кальциевой селитры, соды, натрия кремнефтористого технического в Российской Федерации была собрана в процессе разработки справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора данных, необходимых для разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям и анализа приоритетных проблем отрасли, утвержденным приказом Росстандарта от 23 июля 2015 г. № 863.

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разрабатываемыми в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р, приведена в разделе «Область применения».

7 Информация об утверждении, опубликовании и введении в действие

Справочник НДТ утвержден приказом Росстандарта от 15 декабря 2016 г. № 1883.

Справочник НДТ введен в действие с 1 июля 2017 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.e-ecolog.ru

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Производство твердых и других неорганических химических веществ

Manufacture of solid and other inorganic chemicals

Дата введения —2017–07–01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

- процессы производства сульфатов;
- процессы производства карбонатов;
- процессы производства фосфатов - технических, кормовых, пищевых;
- процессы производства фтористых соединений ;
- процессы производства хлоридов;
- процессы производства нитратов, нитритов;
- процессы производства соединений хрома.

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.

Настоящий справочник НДТ не распространяется на хлор-щелочное производство.

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.

Раздел 1. Общая информация об отрасли химической промышленности

Химическая промышленность – отрасль промышленности, которая включает в себя производство продукции из различных видов сырья путем ее химической переработки.

По итогам 2014 года объем отгруженных товаров, выпущенных предприятиями химической промышленности России, составил – 2,03 трлн рублей. Доля химической отрасли в объеме выпуска всей обрабатывающей промышленности составляет 9%.

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 про-мышленности, так например производство сульфата натрия из природного сырья дает продукт, содержащий от 0,5 % до 10 % примесей, что зависит от технологии перера-ботки 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 ис-пользуются при изготовлении чистящих и технических моющих средств. Основные его потребители — предприятия химической, целлюлозно-бумажной и стекольной про-мышленности.

Отраслевой состав химической промышленности приведен на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 — Отраслевой состав химической промышленности

1.1 Производство твердых неорганических химических веществ

В структуре мирового выпуска химической и нефтехимической промышленности по информации Cefic Chemdata International производство основных неорганических химических веществ составляет порядка 25 %.

Общий выпуск химической продукции в России в стоимостном эквиваленте в 2012 г. составил 2 274 млрд руб., на долю основных неорганических химических веществ приходится 203 млн. руб.

Предприятиями в настоящее время выпускаются следующие основные неорганические химические вещества:

- сульфаты (натрия, аммония и др.);
- карбонаты (натрия – сода; калия – поташ, кальция - мел и др.);
- фосфаты - технические, кормовые, пищевые;
- фтористые соединения (фтористый алюминий, кремнефтористый натрий)
- хлориды (кальция, натрия и др.);
- нитраты и нитриты (кальция);
- соединения хрома.

1.2 Перечень предприятий, относящихся к сфере распространения справочника НДТ

Печень предприятий, выпускающих продукцию, относящуюся к сфере распространения справочника НДТ приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Перечень предприятий, выпускающих твердые неорганические химические вещества

№ п/п	Наименование организации	Наименование группы, ассоциации, холдинга	Регион Российской Федерации	Город (населенный пункт)
1	ОАО "Крымский содовый завод"	—	Республика Крым	Красноперекопск
2	ОАО "ХРОМПИК"	—	Свердловская область	Первоуральск
3	ОАО Новотроицкий завод хромовых соединений	—	Оренбургская область	Новотроицк
4	ЗАО «Пикалевская сода» (г. Пикалево.)	—	Ленинградская область	Пикалево
5	АО «Березниковский содовый завод»	—	Пермский край	Березники
6	АО «Башкирская содовая компания»	—	Республика Башкортостан,	Стерлитамак
7	ФосАгро-Череповец, АО	ФосАгро, ОАО	Вологодская область	Череповец

№ п/п	Наименование организации	Наименование группы, ассоциации, холдинга	Регион Российской Федерации	Город (населенный пункт)
8	Апатит, АО — Балаковский филиал	ФосАгро, ОАО	Саратовская область	Балаково
9	Метахим, ЗАО	ФосАгро, ОАО	Ленинградская область	Волхов
10	ПГ Фосфорит, ООО	МХК ЕвроХим, АО	Ленинградская область	Кингисепп
11	Акрон, ОАО	Акрон, ОАО	Новгородская область	Великий Новгород
12	Дорогобуж, ОАО	Акрон, ОАО	Смоленская область	Верхнеднепровский
13	Филиал «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в городе Кирово-Чепецке	ОХК «Уралхим», АО	Кировская область	Кирово-Чепецк
14	ОХК Уралхим, ОАО — Филиал Азот в г. Березники	ОХК «Уралхим», АО	Пермский край	Березники
15	АО «Воскресенские минеральные удобрения»	ОХК «Уралхим», АО	Московская область	Воскресенск
16	Уралкалий, ПАО	—	Пермский край	Березники
17	Минудобрения, ОАО г. Россошь	—	Воронежская область	Россошь

1.3 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 др. 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.

1.4 Перечень продукции и применяемых технологий, мощности производства

В таблице 1.2 приведен перечень продукции и технологий, а так же мощности предприятий по производству продукции к настоящему справочнику НДТ.

Таблица 1.2 – Перечень продукции, применяемых технологий и мощности производства

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
1	ОАО Новотроицкий завод хромовых соединений	Технический хромовый ангидрид	14,5	Разложение бихромата натрия серной кислотой, отделение бисульфата натрия с последующим чешуированием готового продукта
		Бихромат натрия валовый	62,3	Бисульфатно-сернокислотная травка раствора монохромата натрия
		Монохромат натрия	65,58	Бездоломитный (без кальций содержащего наполнителя) способ производства монохромата натрия
		Окись хрома техническая металлургическая	12,4	Термическое разложение хромового ангидрида
		Окись хрома техническая пигментная	5,0	Термическое разложение хромового ангидрида

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
		Натрий сернокислый технический (сульфат натрия)	72,0	Восстановление 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
2	АО «Башкирская содовая компания»	Очищенный бикарбонат натрия	155,8	
		Сырой бикарбонат натрия	464,5	Аммиачный способ
		Минеральный продукт содового производства	597,05	
		Технический едкий натр чешуированный	47,69	Выпаривание воды из 45 % раствора едкого натра
		Гранулированный хлористый кальций	30,980	Сушка и гранулирование в аппаратах фонтанирующего слоя

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
		Углекислотные белые сажи	*БС-100*–1,262; *БС-120*–1,520; *Росил-175*–1,112; *У-333*–0,020	
		Кальцинированная сода	1518,208	Термическое разложение бикорбоната натрия
3	ФосАгро-Череповец, АО	Фторид алюминия	43,0	Нейтрализации раствора КФВК гидроксидом алюминия. Осаждение тригидрата фторида алюминия
4	Апатит, АО — Балаковский филиал	Натрий кремнефтористый технический	9,0	Нейтрализация кремнефтористоводородной кислоты содой
		Кормовой монокальцийфосфат	240,0	Нейтрализация фосфорной кислоты мелом
5	Метахим, ЗАО	Триполифосфат натрия технический	152	Прокаливание смеси фосфатов натрия, образующихся при реакции экстракционной фосфорной кислоты с карбонатом натрия

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
6	ПГ Фосфорит, ООО	Дефторированный фосфат	222,4/ 165,3 (проект/факт 2015 г.)	Гидротермокислотное разложение апатитового концентрата (в присутствии фосфорной кислоты, едкого натра и кварцсодержащей добавки) во вращающихся печах обжига
7	Дорогобуж, ОАО	Карбонат кальция конверсионный.	218,2	Нитрат кальция, выделяется из раствора азотнокислотного разложения апатита и далее путем конверсии с углекислым аммонием перерабатывается в карбонат кальция (мел)
8	Филиал «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в городе Кирово-Чепецке	Карбонат кальция конверсионный.	120,4	Нитрат кальция, выделяется из раствора азотнокислотного разложения апатита и далее путем конверсии с углекислым аммонием перерабатывается в карбонат кальция (мел)

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
		Нитрат кальция гранулированный	41,2	Разложение карбоната кальция азотной кислотой с дальнейшим отделением нерастворимых соединений от водного нитрата кальция. Возможна технология переработки нитрата кальция непосредственно с узла фильтрации производства азотнофосфорнокислотного раствора. Очищенный раствор нитрата кальция направляется на гранулирование в аппарат кипящего слоя

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
9	ОХК Уралхим, ОАО — Филиал Азот в г. Березники	Нитрит натрия	40,0 (проект)	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
		Нитрат натрия	20,0 (проект)	Основан на окислительной инверсии маточного раствора нитрита натрия азотной кислотой или нейтрализации азотной кислоты раствором кальцинированной соды

№ п/п	Наименование организации	Продукция	Мощность производства, тыс. т в год	Способ производства
10	Уралкалий, ПАО	Соль Камская поваренная, концентрат минеральный "Галит" марки "А", концентрат минеральный "Галит" (состав ПГМ)	319,2	Метод производства – холодное растворение (выщелачивание) остаточного хлористого калия из галитовых отходов галургического производства
		Натрий хлористый технический карьерный, концентрат минеральный "Галит" марки "Б"	541,7	
11	Минудобрения, ОАО г. Россошь	Раствор аммонизированный нитрата кальция	10 т/ч (факт 158 т/год)	

Раздел 2. 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 фторгазов 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. Первый, так называемым, «сухим» способом, обрабатывая активированный оксид алюминия газообразным фтороводородом, второй - гидрохимическими способами при нейтрализации кремнефтороводородной кислоты (далее КФВК) или фтороводородной кислоты гидроксидом алюминия (в настоящий момент не применяется). В таблице 2.1 приведены физические характеристики и химический состав фторида алюминия различных производителей, и полученный по различным технологиям.

Таблица 2.1 – Свойства и состав фторида алюминия

Показатель		HBD «сухой»	LBD
Насыпная плотность, кг/м^3	Свободной насыпью	1300-1540	650-800
	После утряски	-	840-900
Текучесть, с		<60	>120
Угол откоса, град.		32-35	35-45
Химический состав, % - AlF_3 - Al_2O_3 - SO_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - п.п.п.		 90-94 8-10 0,1-0,8 0,1-0,3 0,01-0,02 0,01-0,03 0,2-1,0	 93-98 < 4 0,01-0,1 0,04-0,3 0,01-0,02 0,01-0,02 0,6-2,5

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, от-

дают 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 счёт пирогидролиза и пылеуноса. Кроме того, производители первичного алюминия, использующие автоматические системы дозировки реагентов, предпочитают использовать фторид алюминия примерно одинаковой плотности с глиноземом.

Эти факты подтверждаются балансом мирового производства и потребления фторида алюминия. В таблице 2.2 представлены данные о мировых мощностях и выпуске фторида алюминия.

Таблица 2.2 – Мировое производство фторида алюминия

Компания	Страна	Мощность производства, тыс. т в год	Фактический выпуск, тыс. т в год
AlF_3 высокой плотности			
New Boliden	Норвегия	40	37
Industries Chimiques de Fluor	Тунис	50	50
Rio Tinto Alcan	Канада	60	60
Tanfac	Индия	20	14
Navin Fluorine Ind.	Индия	6	6
Fluorsid	Италия	65	60
Mexichem	Мексика	60	60
IQM	Мексика	45	18
Derivados Del Fluor	Испания	15	15
Производители в КНР	Китай	415	240
Gulf fluor Abu Dhabi[1)]	ОАЭ	60	?
Итого:		836	560
AlF_3 низкой плотности			
Alufluor	Швеция	22	22
JPMC	Иордания	20	16
SPIC	Индия	3.5	0
Vishac	Индия	3	3
Gresik	Индонезия	12	7
Lifosa	Литва	18	18

Компания	Страна	Мощность производства, тыс. т в год	Фактический выпуск, тыс. т в год
Wengfu/Luzhai + 19 установок по производству AlF_3 из КФВК	Китай	40	13
АО «ФосАгро-Череповец»	РФ	43	43
АО «ВМУ»[2)]	РФ	12,5	0
АО «ГХЗ»	Беларусь	7	3,5
АО «ПКЗ»[2)]	РФ	35	0
АО «ЮУКЗ»[2)]	РФ	40	0
Итого:		264	125,5

[1)] – новое предприятие, введено в эксплуатацию в 2015 г, но по информации на февраль 2016 г. было остановлено из-за проблем со сбытом продукции

[2)] –производства остановлены в 2013-14 гг.

Свойства фторида алюминия определяются технологией. Следующие два основных процесса лежат в основе двух наиболее распространенных технологий фторида алюминия:

При использовании газообразного фтороводорода и глинозема по следующей реакции:

$$Al_2O_3 + 6HF = 2\,AlF_3 + 3H_2O$$

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.

2.1 Доступные технологии и их описание

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.

2.1.1 «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:

$$2Al(OH)_3 \overset{<400°C}{=} Al_2O_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$Al_2O_3 + 6HF \overset{<600°C}{=} 2\,AlF_3 + 3H_2O \quad (2)$$

$$2\,AlF_3 + 2\,H_2O \overset{>300°C}{=} Al2O_3 + 6HF \quad (3)$$

Блок-схема процесса приведена на рисунке 2.1.

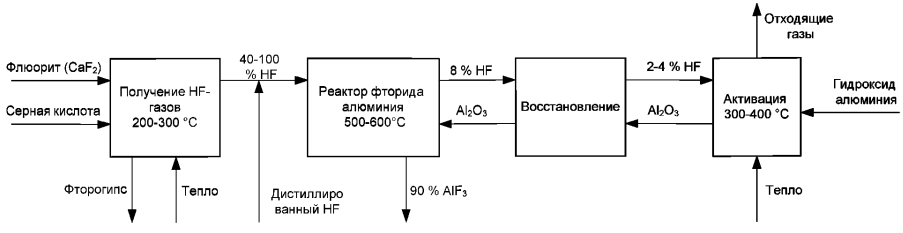


Рисунок 1.1 — Блок-схема процесса получения фторида алюминия «сухим» способом

2.1.2 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, 2015 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). До недавнего времени в АО «ВМУ» фторид алюминия выпускался по способу Б), но в 2014 году производство было остановлено.

Рассмотрим способ А) подробнее. 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.

Блок-схема производства фторида алюминия из КФВК через осаждение ТФА показана на рисунке 2.2.

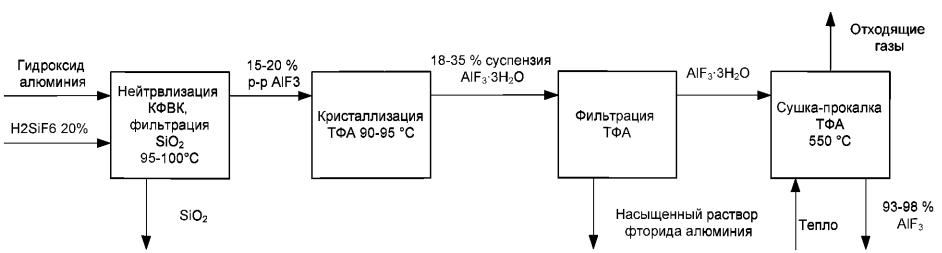


Рисунок 2.2 – Блок-схема процесса получения «легкого» фторида алюминия из КФВК

2.1.2.1 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 образуется 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 представляется 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.

2.1.2.2 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.

2.1.2.3 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 2-х 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.

2.1.2.4 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 2-х ступенчатой системы очистки позволяет достигать высокой степени очистки газов от загрязняющих веществ и максимально возвращать целевой продукт в технологический процесс, экономя сырьевые ресурсы.

2.1.2.5 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.

2.2 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии

В настоящее время производство фторида алюминия «сухим» способом в России отсутствует, и предпосылок для его создания нет, т.к. основного вида сырья – флюорита кислотного качества нет. Соответственно, текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии для данного способа производства в настоящем документе не приводятся.

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.

В качестве эмиссий можно рассматривать выбросы в атмосферу из организованных и неорганизованных источников. Выбросы суммируются из: очищенных отходящих газов от стадии сушки прокалки, очищенных аспирационных газов и неорганизованных выбросов из производственных помещений.

При производстве фторида алюминия выбросы нормируются по следующим загрязняющим веществам.

0342 – фториды газообразные;

0344 – фториды плохо растворимые;

0301 – азота диоксид;

0304 – азота оксид;

и др.

В данном случае фториды газообразные являются маркерным веществом, так как именно они показывает уровень потерь целевого продукта. При этом другие показатели не характеризуют технологию с точки зрений ее совершенства, кроме того, они всегда на порядки ниже нормируемого показателя.

2.2.1 Нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве фторида алюминия

В таблице 2.3 приведены нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве фторида алюминия.

Таблица 2.3 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов производства фторида алюминия

Вид сырья/энергоресурса	Норма расхода на 1 т AlF_3	Примечание
КФВК	1 т F	Приведено для «гидрохимического» процесса с через осаждение AlF_3*3H_2O
Гидроксид алюминия	0,89 т Al_2O_3	
Топливо (природный газ)	0,185 тыс. $нм^3$	
Электроэнергия	0,3 тыс. кВт*ч	
Низкопотенциальный пар	1,1 Гкал	
Сжатый воздух	0,075 тыс. $нм^3$	

2.2.2 Эмиссии

В таблице 2.4 представлена информация по выбросам предприятий при производстве фторида алюминия.

Таблица 2.4 — Выбросы в атмосферу производства фторида алюминия

Наименование загрязнителя	Выбросы			Комментарии
	Метод очистки	Количество выбросов загрязняющего вещества после очистки на тонну продукции, кг/т AlF_3	Источник выброса	
0342 – фториды газообразные	Обеспыливание, абсорбция	0,88	Выхлопная труба	Приведено для «гидрохимического» процесса через осаждение AlF_3*3H_2O

2.3 Определение наилучших доступных технологий для производства фторида алюминия при переработке КФВК

Данный раздел содержит методы в основном описывающие потенциальное достижение высокого уровня защиты окружающей среды для рассматриваемых технологий.

Переработка КФВК – побочного продукта при производстве упаренной ЭФК во фторид алюминия, само по себе мероприятие, позволяющее повысить уровень комплексности переработки природных фосфатов и достичь высокого уровня защиты окружающей среды. В отсутствие переработки КФВК, ее необходимо нейтрализовать, что приводит к образованию большого количества отходов и повышенному потреблению извести. Поэтому при наличии на предприятии по производству фосфорсодержащих удобрений возможности получать КФВК надлежащего качества, переработка КФВК во фторида алюминия является признаком НДТ.

2.3.1 «Гидрохимический» метод получения AlF_3 через осаждение тригидрата фторида алюминия

2.3.1.1 Описание

Единственный из действующих способов производства фторида алюминия на территории Российской федерации, реализован в ОА «ФосАгро-Череповец». Остальные производства в настоящий момент остановлены.

Реализованная технология позволяет получать высококачественный продукт с высоким выходом продукта. Общими преимуществами технологии являются:

- хорошая интеграция с предприятием по производству фосфорсодержащих удобрений, хорошая возможность комплексной переработки природных фосфатов и использование попутного фтора;

- отсутствие необходимости в дополнительных видах сырья, таких как серная кислота, плавиковый шпат (флюорит), аммиак;

- низкие выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, возможность утилизации сточных вод в производстве, низкое ресурсопотребление, соответственно, отсутствие крупнотоннажных отходов, таких как фторогипс и др.;

- хорошие возможности для использования побочного продукта SiO2 в качестве побочного продукта в различных целях.

Выбросы в окружающую среду приведены в таблице 2.4 «Выбросы в атмосферу»

2.4 Наилучшие доступные технологии при производстве фторида алюминия

В настоящее время в России существует единственное предприятие, где реализована технология фторида алюминия гидрохимическим способом через осаждение AlF_3*3H_2O. Таким образом, в соответствии с принятыми нормативно – правовыми актами, наилучшую технологию выбрать нельзя.

Данные о технологических показателях рассматриваемой технологии, содержащие уровни потребления сырья и энергоресурсов приведены в таблице 2.3 (п. 2.2.1). Уровни эмиссии приведены в таблице 2.4 (п. 2.2.2)

2.5 Перспективные технологии производства фторида алюминия

В данном разделе приводятся перспективные технологии, которые могут быть применены в производстве фторида алюминия гидрохимическим способом через осаждение AlF_3*3H_2O. 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 3 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.

Раздел 3. 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;

– феррогипс 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 4,20-5,45 т фосфогипса (в пересчёте 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 пересчёте на сухой дигидрат сульфата кальция). При этом с учётом реальной загрузки производств в 2013-2014 гг. образование фосфогипса находилось в пределах 12,0-12,5 млн. т в год. Наряду с этим производство природного гипсового камня и ангидрита горнодобывающей промышленностью России в 2013-2014 гг. составляло в среднем около 12,6 млн. т в год. Таким образом, производство природного сульфата кальция сравнялось по мощности с получением фосфогипса.

Распределение используемого в России фосфогипса по направлениям в среднем за 2013-2014 гг. приведено на рисунке 3.1.

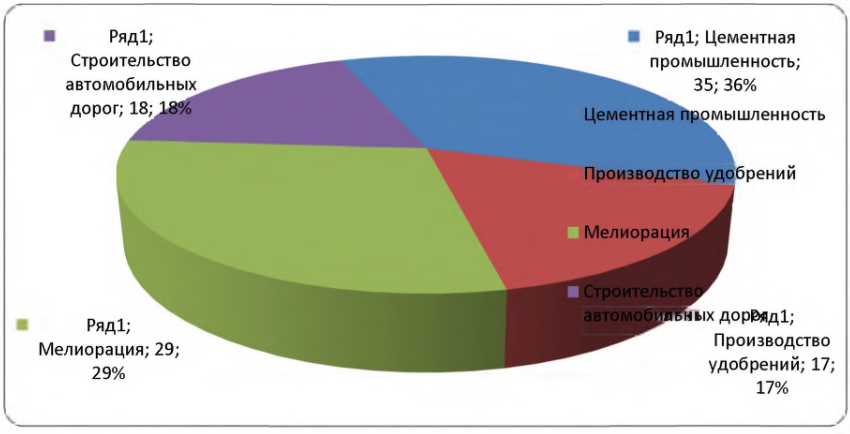


Рисунок 3.1 – Распределение используемого в России фосфогипса по направлениям (в среднем за 2013-2014 гг.)

3.1 Описание технологических процессов, используемых в производстве фосфогипса

В справочнике НДТ ИТС 2-2015 «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) прием и хранение фосфатного сырья и серной кислоты;

2) экстракция – разложение фосфатного сырья с кристаллизацией сульфата кальция в форме дигидрата или полугидрата;

3) фильтрация – разделение реакционной пульпы на вакуум-фильтрах с многократной противоточной промывкой осадка;

4) концентрирование ЭФК;

5) хранение ЭФК (кремнефтористоводородной кислоты);

6) хранение фосфогипса;

7) абсорбционная очистка образующихся в процессе производства фторсодержащих газов перед выбросом в атмосферу (с получением кремнефтористоводородной кислоты)

Схема получения ЭФК и фосфогипса с указанием стадий технологического процесса представлена на рисунке 3.2.

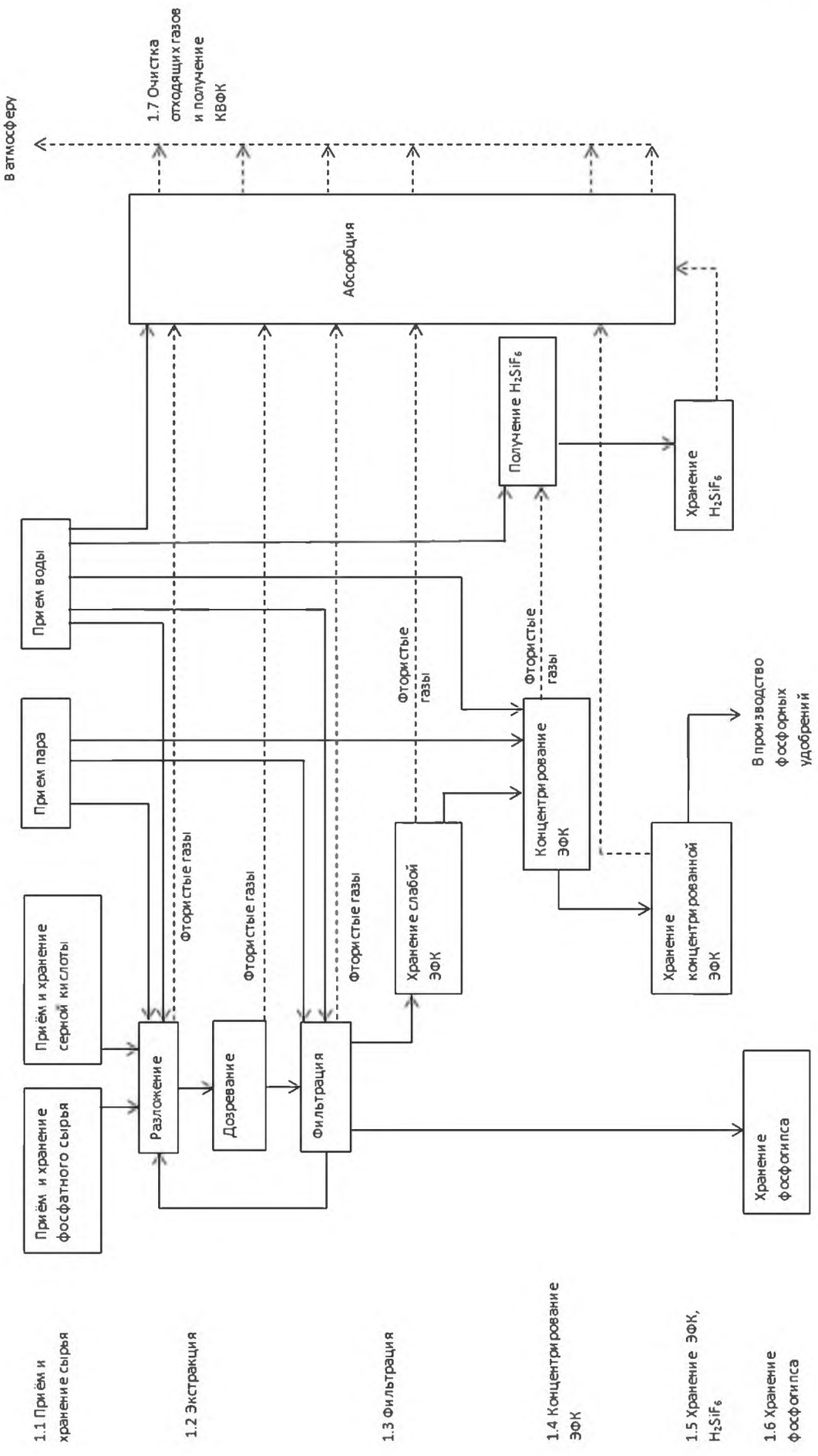


Рисунок 3.2 – Схема получения ЭФК и фосфогипса

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 нём свободной влаги и/или увеличения его плотности за счёт уплотнения.

3.1.1 Непосредственное использование фосфогипса

Фосфогипс в народном хозяйстве России используется в качестве следующих продуктов:

–кальцийсеросодержащее удобрение;

–мелиорант;

–добавка при производстве комплексных NPS/NPKS/PKS серосодержащих удобрений;

–строительный материал, используемый при сооружении автомобильных дорог;

–строительный материал для сооружения дамб;

–в качестве сырья для производства термосульфата кальция.

3.1.2 Дополнительная обработка фосфогипса

После дополнительной обработки фосфогипс используется в следующих направлениях:

–кальцийсеросодержащее удобрение;

–мелиорант;

–добавка к цементному клинкеру перед его помолом в качестве регулятора сроков схватывания цемента;

–добавка при производстве комплексных NPS/NPKS/PKS серосодержащих удобрений;

–в качестве наполнителя в лакокрасочной промышленности;

–строительный материал для сооружения дамб.

Дополнительная обработка при производстве названных продуктов подразумевает следующие стадии:

1) вылёживание фосфогипса на объекте складирования;

2) взрыхление материала с возможной транспортировкой на специальный участок;

3) фасовка и отгрузка потребителю.

3.2 Текущие уровни эмиссии

В процессе производства ЭФК и фосфогипса в газовую фазу выделяются соединения фтора. Отходы производства отсутствуют.

3.2.1 Выбросы в атмосферу при производстве фосфогипса

Основными вредными компонентами выбросов в атмосферу являются фторсодержащие газы. Данные по выбросам представлены в таблице 3.1.

Для очистки отходящих газов от фтора перед выбросом в атмосферу используются абсорбционные системы. Метод определения содержания фтора в отходящих газах – потенциометрический.

Таблица 3.1 – Выбросы в атмосферу от производств фосфогипса

Наименование загрязняющих веществ	Выбросы			Комментарии	
	Метод очистки	Количество выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчёте на тонну фосфогипса, кг/т	Источник выброса	Процесс производства	Метод определения загрязняющих веществ
Соединения фтора (F)	Абсорбция	0,013 (0,006-0,019)	Выхлопная труба	Полугидратный	Потенциометрический
	Абсорбция	0,015 (0,005-0,028)	Выхлопная труба	Дигидратный	Потенциометрический/ фотометрический

3.2.2 Обращение со сточными водами

В производстве ЭФК и фосфогипса сточные воды, непосредственно сбрасываемые во внешние водоёмы, 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.

3.2.3 Отходы производства

Отходы производства отсутствуют.

3.3 Определение наилучших доступных технологий при производстве фосфогипса

Использование химически осаждённого сульфата кальция в народном хозяйстве является признаком НДТ, так как позволяет снизить техногенное воздействие на окружающую среду посредством сокращения объёмов добычи полезных ископаемых (гипса и ангидрита) из недр Земли и уменьшения количества складируемого химически осаждённого сульфата кальция.

Повышение качества получаемого фосфогипса возможно при внедрении различных технологических мероприятий, приведённых в справочнике НДТ ИТС 2-2015 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот» и направленных главным образом на улучшение процесса получения ЭФК и фосфогипса в целом.

3.4 Наилучшие доступные технологии

В настоящее время существует возможность дальнейшей модернизации представленной в разделе 3.1 технологической схемы с приростом мощности, снижением себестоимости продукции и уменьшением воздействия на окружающую среду.

В составе существующих технологий рекомендуется по ряду подпроцессов технологической схемы в качестве частных НДТ проводить мероприятия, приведенные в таблицах 3.2–3.3.

Таблица 3.2 – Описание технологических мероприятий производства фосфогипса

№ п.п.	Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
			Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность, в отн. ед.	Ресурсо-сбережение, в отн. ед.		
1	Внедрение 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; перекристаллизацию сульфата кальция; – повышение pH другими способами.	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфо-полугидрата)	Снижение содержания примесей в фосфогипсе и фосфополу-гидрате, реакция водной вытяжки, близкая к нейтральной	–	–	В зависимости от качества фосфатного сырья. Технико-экономическая целесообразность	Дозаторы, транспортеры, питатели, фильтры
2	Перевод на использование в качестве охлаждающей воды осветленной воды системы гидроудаления фосфогипса	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфо-полугидрата)	–	Снижение потребления оборотной воды цикла охлаждения в градирне	–	Наличие системы гидротранспорта фосфогипса	–

№ п.п.	Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
			Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность, в отн. ед.	Ресурсо-сбережение, в отн. ед.		
3	Использование охлажденной осветленной воды из гипсонакопителя для конденсации паров в системах создания вакуума экстракции-фильтрации	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфо-полугидрата)	–	Снижение температуры воды во внутреннем оборотном цикле, сокращение энергозатрат	Сокращение расхода оборотной воды внешнего цикла	нет	–

Таблица 3.3 – Описание технических мероприятий производства фосфогипса

№ п/п	Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
			Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность, в отн. ед.	Ресурсосбережение, в отн. ед.		
1	Модернизация узлов фильтрации с установкой ленточных вакуум-фильтров	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	–	Снижение потребления электроэнергии за счет повышения производительности	Сокращение потерь P_2O_5 за счет стабилизации работы узлов фильтрации	Нет	Ленточные вакуум-фильтры
2	Переход на использование частотных преобразователей для насосов и другого оборудования	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	–	Снижение расхода электроэнергии	–	Нет	Частотные преобразователи
3	Реконструкция автоматизированных систем управления технологическим процессом	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	Снижение за счет стабилизации показателей процесса	Снижение расхода энергоресурсов	Нет данных	Нет	Системно-аппаратные комплексы

Окончание таблицы 3.3

№ п/п	Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
			Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность, в отн. ед.	Ресурсосбережение, в отн. ед.		
4	Замена пароэжекторных насосов на водокольцевые	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	–	Снижение нормы расхода пара на 10%	–	Экономическая целесообразность	Водокольцевые вакуум-насосы
5	Реконструкция системы абсорбции газов от экстрактора	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	Снижение концентрации фтора в воздухе рабочей зоны	Нет данных	Нет данных	Нет	Абсорбер типа АПС
6	Замена перемешивающих устройств	Процесс производства ЭФК и фосфогипса (фосфополугидрата)	–	Стабилизация технологического процесса, снижение потерь фосфатного сырья, удельного расхода электроэнергии		Нет	Мешалки

3.5 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 2-2015 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот».

Раздел 4. Производство технических, кормовых и пищевых фосфатов

Основные сферы применения неорганических фосфатов:

- в производстве удобрений (описано в ИТС НДТ №2);

- в производстве кормовых фосфатов

- производство синтетических моющих средств (стиральные порошки и т. д.) — триполифосфат натрия;

- пищевые фосфаты.

Ключевые регионы потребления промышленных и пищевых фосфатов – США (29%), Китай (29%) и Европа (15%) (рисунок 4.1).

– Основные сегменты отрасли промышленных и пищевых фосфатов – детергенты (преимущественно триполифосфат натрия), водорастворимые удобрения (фосфаты аммония) и пищевые фосфаты (фосфаты натрия, калия и другие).

– Понижательная динамика мирового потребления фосфатов в последние годы обусловлена опережающими темпами сокращением спроса на триполифосфат для производства моющих средств, вследствие действующих ограничений по его использованию в развитых странах Европы, Америки, а также в Китае.

– Сокращение спроса на триполифосфат для моющих за последние 5 лет оценивается в 400-450 тыс. тонн P_2O_5 (700-800 тыс. тонн продукта).

– Сокращение потребления фосфатов для производства детергентов в основном компенсировалось ростом потребления пищевых фосфатов, особенно в развивающихся странах Азии, а также ростом спроса на водорастворимые удобрения в Китае и, в меньшей степени в США и Европе;

– ТПФН (суммарно технический и пищевой) – остается основным торгуемым продуктом. Объем мировой торговли составляет 420 тыс. тонн P_2O_5 или ~730 тыс. тонн продукта. Основная доля торговли пока приходится на технический продукт (для производства моющих), которая впоследствии будет сокращаться;

– Ведущими экспортерами ТПФН пока выступают Китай, Тунис и России – то есть страны, экспортирующие технический продукт (Китай – технический + пищевой);

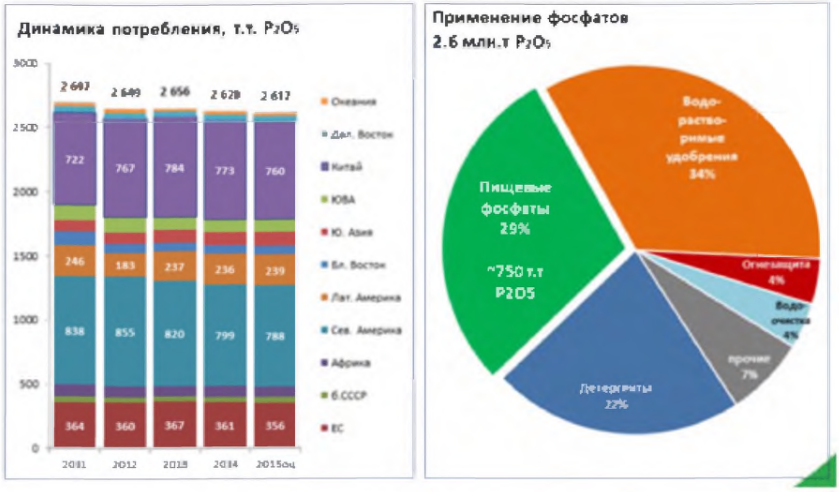


Рисунок 4.1 – Мировое потребление технических и пищевых фосфатов

4.1 Производство кормовых фосфатов

На территории РФ имеется три производства кормовых фосфатов:

1. АО «Апатит» (Балаковский филиал). (г. Балаково Саратовский области);
2. ООО ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп);
3. ОАО «Гидрометаллургический завод» (г. Лермонтов).

Сравнительный анализ продукции данных предприятий, исходя из их химического состава, представлен в таблице 4.1.

Из данных представленных в таблице 4.1 видно:

1. Ассортимент производимой продукции предприятиями РФ представлен основными марками кормовых фосфатов на основе фосфатов кальция, натрия и аммония;

2. Продукты производства БФ АО «Апатит», г. Балаково и ООО ПГ «Фосфорит», г. Кингисепп представляют собой кормовые фосфаты на основе различных форм фосфатов кальция со схожей растворимостью в 0,4%-ном растворе соляной кислоты (HCl) – имитации желудочного сока;

Таблица 4.1. Сравнительная характеристика кормовых фосфатов

Наименование показателя	Производители и продукты					
	БФ АО «Апатит»		ООО ПГ «Фосфорит»		ОАО «Гидрометаллургический завод»	
	Фосфаты обесфторенные кормовые, ТУ 2182-686-0020 9438-2012		Дефторированный фосфат, ТУ 2182-001-56937109-2006		Диаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-538-00209438-2008	Моноаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-436-00209438-2008
	(марка А)	Требования к продукции на экспорт	Марка «Р»	Марка «G»		
1	2	3	4	5	6	7
1. Массовая доля P_2O_5, растворимого в 0,4%-ном растворе соляной кислоты (HCl), %: в пересчете на фосфор, %	51 ± 1 22,0 ± 0,4	- -	41 -	41 -	53±1 -	61±1 -
2. Массовая доля фосфора общего, % не менее	-	22,0	-	-	-	-
3. Массовая доля кальция, %	16 ± 1	н.м. 15,0	30	30	-	-
4. Массовая доля азота (натрия), растворимого в 0,4%-ном растворе соляной кислоты, %	-	-	5 (Na)	5 (Na)	21±1 (N)	12±1 (N)
5.Показатель активности водородных ионов, ед. pH, не менее	н.м. 3,4 -	3,5÷4,5 -	-	-	-	-
6. Массовая доля фосфора, растворимого в 2%-ой лимонной кислоте, % от общего фосфора не менее	-	95	-	-	-	-

Наименование показателя	Производители и продукты					
	БФ АО «Апатит»		ООО ПГ «Фосфорит»		ОАО «Гидрометаллургический завод»	
	Фосфаты обесфторенные кормовые, ТУ 2182-686-0020 9438-2012		Дефторированный фосфат, ТУ 2182-001-56937109-2006		Диаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-538-00209438-2008	Моноаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-436-00209438-2008
	(марка А)	Требования к продукции на экспорт	Марка «Р»	Марка «G»		
1	2	3	4	5	6	7
7. Массовая доля фосфора, растворимого в растворе цитрата аммония, % от общего фосфора не менее	-	95	-	-	-	-
8. Массовая доля фосфора, растворимого в воде, % от общего не менее	-	75	-	-	-	-
9. Массовая доля влаги, % не более	4	4	-	-	0,5	0,3
10. Массовая доля веществ, нерастворимых в HCl, % не более	-	2,0	-	-	-	-
11. Массовая доля фтора, % не более	0,2	0,2	0,2	0,2	0,02	0,02
12. Массовая доля мышьяка, % не более	0,001	0,001	0,0002	0,0002	0,001	0,001
13. Массовая доля свинца, % не более	0,002	0,0015	0,002	0,002	0,001	0,001
14. Массовая доля кадмия, % не более	0,00004	0,001	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004

Наименование показателя	Производители и продукты					
	БФ АО «Апатит»		ООО ПГ «Фосфорит»		ОАО «Гидрометаллургический завод»	
	Фосфаты обесфторенные кормовые, ТУ 2182-686-0020 9438-2012		Дефторированный фосфат, ТУ 2182-001-56937109-2006		Диаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-538-00209438-2008	Моноаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-436-00209438-2008
	(марка А)	Требования к продукции на экспорт	Марка «Р»	Марка «G»		
1	2	3	4	5	6	7
15. Массовая доля ртути, % не более	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
16. Применение	Фосфаты обесфторенные кормовые предназначаются в качестве кормовой добавки для обогащения и балансирования рационов сельскохозяйственных животных, в т. ч. и птицы, по фосфору и кальцию, а также для приготовления комбикормов		Высокоэффективная, экологически чистая кормовая добавка для высокопродуктивного животноводства и птицеводства с повышенным содержанием лимонорастворимой формы фосфора. Дефторированный фосфат — это негигроскопичный, неслеживающийся порошок или гранулы, от светло- до темно-коричневого цвета, без запаха. ДФФ используется в виде молотого продукта (марка «Р») или гранул (марка «G»). Применяется для обогащения комбикормов, в том		Диаммонийфосфат кормовой на основе экстракционной фосфорной кислоты предназначен в качестве кормовой добавки в рацион жвачных животных	Моноаммонийфосфат кормовой предназначен в качестве кормовой добавки для рационов жвачных животных

Наименование показателя	Производители и продукты					
	БФ АО «Апатит»		ООО ПГ «Фосфорит»		ОАО «Гидрометаллургический завод»	
	Фосфаты обесфторенные кормовые, ТУ 2182-686-0020 9438-2012		Дефторированный фосфат, ТУ 2182-001-56937109-2006		Диаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-538-00209438-2008	Моноаммонийфосфат кормовой ТУ 2182-436-00209438-2008
	(марка А)	Требования к продукции на экспорт	Марка «Р»	Марка «G»		
1	2	3	4	5	6	7
			числе комбикормов для рыб промышленного выращивания, и скармливания животным смеси с концентратами, силосом, зелеными кормами, измельченными корнеплодами			

3. Все представленные продукты – кормовые фосфаты – произведены на основе апатитового концентрата и по содержанию примесей имеют близкие значения (см. таблицу 4.2).

В соответствии с данными литературных источников и информацией изложенной в технических условиях, представленные кормовые фосфаты имеет схожую сферу применения.

Таблица 4.2. Примерная доля (%) различных кормовых фосфатов в общем их количестве

Вид	Монокалцийфосфат	Динатрийфосфат	Диаммонийфосфат	Обесфторенный фосфат	Преципитат
Коровы и быки -производители	20-30	15-20	10-15	30-35	15-20
Молодняк крупного рогатого скота	15-20	10-15	5-10	15-20	45-50
Овцы и козы	10-15	-	25-30	30-35	25-30

Свиньи	-	-	-	45-50	50-55
Птица	-	-	-	75-80	20-25
Лошади	-	-	-	75-80	20-25

4.2 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 (см. рисунок 4.2).

Мощность производства фосфата дефторированного составляет 222 тыс.т/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 приёма сырья, его хранения, а также всё технологическое оборудование, находящееся по технологической цепочке после обжиговых печей, являются общими для всего производства, включающее бункера для приёма клинкера, его размола, рассева, затарки и отгрузки.

Сырьём для производства ДФФ являются:

- Экстракционная фосфорная кислота,
- Апатитовый концентрат,
- Каустическая сода.

4.2.1 Процесс производства дефторированного (кормового) фосфата

Процесс производства дефторированного (кормового) фосфата состоит из следующих основных стадий (см. таблицу 4.3):

- Прием и хранение апатитового концентрата, едкого натра, кварцсодержащей добавки и фосфорной кислоты;
- Дозирование апатитового концентрата, фосфорной кислоты, едкого натра и кварцсодержащей добавки, приготовление шихты в смесителях;

– Гидротермокислотная переработка шихты (обесфторивание);

– Классификация продукта после печи, фасовка готового продукта марки «6»;

– Размол клинкера, охлаждение и фасовка готового продукта марки «Р»;

– Приготовление аммиачной воды;

– Очистка отходящих газов от пыли и фтористых соединений;

– Утилизация тепла и приготовление питательной воды для котлов - утилизаторов.

Подача апатитового концентрата осуществляется пневмотранспортом 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 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.

Основное технологическое оборудование и оборудование, которое дает значительные эмиссии представлено в таблице 4.4.

4.2.1.1 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 весовым дозатором подается песок кварцевый.

Шихта после одновального смесителя поступает по загрузочному устройству во вращающуюся печь обжига.

4.2.1.2 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 ^{0}C.

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 волы) 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.

4.2.1.3 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.

4.2.1.4 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.

4.2.1.5 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.

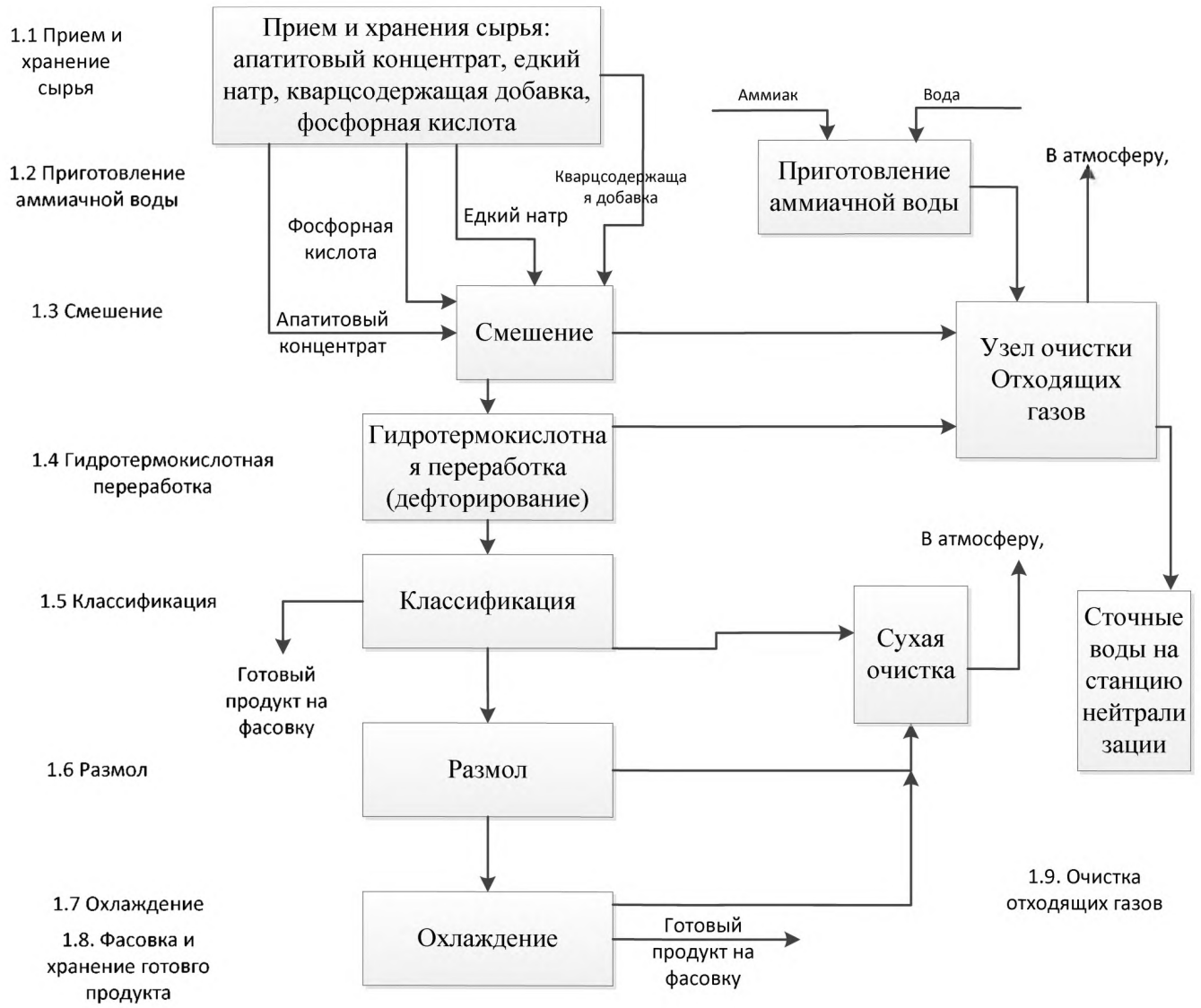


Рисунок 4.2 – Производство дефторированного фосфата

Таблица 4.3 – Стадии процесса производства ДФФ

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	Апатитовый концентрат, едкий натр, кварцсодержащая добавка, фосфорная кислота, сжатый воздух	Прием и хранение сырья	Апатитовый концентрат, едкий натр, кварцсодержащая добавка, фосфорная кислота	Бункерные траншеи, конвейеры, бункера, пневмокамерные насосы, ц/б насосы, силосы, циклон, рукавный фильтр, вентилятор, хранилища.	Пыль апатита
1.2	Газообразный аммиак, химочищенная вода	Приготовление аммиачной воды	Гидроксид аммония (аммиачная вода)	Теплообменник, абсорбер, ёмкости, насосы, дыхательные клапаны.	Газообразный аммиак
1.3	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	-
1.4	Шихта, воздух для сжигания природного газа	Гидротермокислотная переработка шихты (обесфторивание)	Клинкер	Вращающаяся печь обжига, откатная горелка, рекуператоры	Печные газы

1.5	Клинкер	Классификация. Фасовка готовой продукции	Готовый продукт марки G	Бункера, питатели, конвейера, силосы, инерционный грохот, двухситный грохот, циклон, рукавный фильтр, вентилятор, магнитный железоотделитель.	Запыленный воздух
1.6	Клинкер	Размол клинкера	Очищенный воздух, готовый продукт марки P	Конвейера, силосы, питатель, шаровая мельница, электромагнитный железоотделитель, циклон, рукавный фильтр, вентилятор, .	Пыль (запыленный воздух)
1.7	Клинкер	Охлаждение клинкера	Охлажденный продукт	Холодильный барабан	Пыль (запыленный воздух)
1.8	Продукт	Фасовка и хранение готового продукта	Продукт	Фасовочная машина	Пыль

1.9	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	Пыльная камера, котел-утилизатор, групповой циклон, пенный абсорбер, насосы, циркуляционные сборники, осевой брызгоуловитель, вентилятор	Пыль, фтористые соединения, аммиак
1.10	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	-
1.11	Вода из реки	Приготовление питательной воды	Питательная вода для котла-утилизатора	Механические фильтры, установка умягчения, емкости, насосы, подогреватель, деарационно-питательная установка	-

Таблица 4.4 – Оборудование производства ДФФ (основное технологическое оборудование и оборудование, которое дает значительные эмиссии)

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
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	Белохолуницкий машинный завод, г. Белая Холуница
Вентилятор	ВЦ4–75–6,3	+	+	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	ОАО Дукс, г. Москва

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
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	Завод Химмаш, г. Дзержинск
Хранилище едкого натра		+		Предназначено для приема и хранения едкого натра	Ст. 20 Диаметр — 9 м;H= 6 м	Завод Химмаш, г. Дзержинск
Дозатор весовой автоматический	«Шенк» MTD — E1020	+		Предназначен для дозирования апатитового концентрата в двухвальный смеситель	Q = 20 т/ч; Температура = 80 °С; Эл. двигатель: SEW N = 0,37 кВт	SCHENK, Германия

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
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	ООО КРСС, г. Кингисепп
Смеситель шнековый двухвальный		+		Предназначен для смешивания апатитового концентрата с фосфорной кислотой и кварцевым песком	Сборка Корпус-12 × 18Н10Т Валы-06ХН28МДТ Q = 12 т/ч, диаметр шнека = 600 мм; Эл. двигатель: АО2–82–4, N = 22 кВт, n = 1500 об/мин	Завод горного оборудования, г. Усолье

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
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	Волгацеммаш, г. Тольятти

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
Котел-утилизатор	РК-12/14-Ф	+		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	Г. Белгород, «Энергомаш»
Грохот инерционный	ГИТ 41-А	+		Предназначен для предварительной классификации готового продукта	Q = 70 т/ч; Эл. двигатель 4А180М4У3 N = 15 квт, n = 730 об/мин.	Рудгормаш, г. Воронеж
Абсорбер	К-50/ 4,5	+	+	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	Завод Химмаш, г. Дзержинск

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
Брызгоуловитель осевой		+		Предназначен для отделения капель жидкости от газовой смеси	корпус-ст3 Закручиватель — ст. 12 × 18Н10Т Гуммировка — резина ИРП-1390 Химзащита — грунт ХС-01 эмаль ХВ-124 Диаметр 1,6 м; высота 6 м	Уралхиммаш, г. Свердловск
Мельница шаровая	МЦ 2,6 × 13	+		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 корпус — ст. 3 Футеровка -бронеплиты ст. Г13 × 2Л	Волгацеммаш, г. Тольятти

Наименование оборудования	Модель (типоразмер)	Основное	Природоохранное	Назначение оборудования	Технологические характеристики	Фирмапроизводитель (проектировщик)
Барабан холодильный	Б 2,2–204У-02	+		Предназначен для охлаждения продукта перед подачей его в бункер готовой продукции	Диаметр = 2,2 М, L = 20 м; Q = 45 т/ч,	Химмаш, г. Бердичев
Упаковочная машина	HAVER ROTO-Packer	+		Предназначена для фасовки готового продукта	Q = 1200–1400 мешков/ч; число штуцеров: 6	HAVER & BOECKER, Германия
Агрегат фильтровальный	Тип: AJN 122 FH	+		Предназначен для улавливания пыли	Q = 1500 $м^3$/ч P=0,02 $кгс/см^2$ N = 15 кВт	ЗАО «СовПлим», г. Санкт-Петербург

4.2.2 Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве дефторированного фосфата

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 4.5.

Таблица 1.1 — Материальный баланс производства ДФФ

Расход				Выход			
Сырье, материалы, энергоресурсы				Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единица измерений	Расход на 1 т продукции[2)]		Наименование	Единица измерений	Выход на 1 т продукции	
		Минимальное	Максимальное			Минимальное	Максимальное
Апатит, 100 % P_2O_5	кг/т	318,1	318,1	Дефторированный фосфат	т натуры	1	1
ЭФК, 100 % P_2O_5	кг/т	119	121				
Сода каустическая 100 %	кг/т	95	98				
Аммиак, 100 %NH_3	кг/т	13,6	13,6				
Электроэнергия	т. кВт. ч/т	0,056	0,058				
Сжатый воздух	$м^3$/т	700	790				
Природный газ	т. $м^3$/т	0,192	0,194				

4.3 Производство фосфатов обесфторенных кормовых (кормовой монокальцийфосфат)

Способ производства: нейтрализация полифосфорной кислоты мелом с последующей сушкой продукта.

Две технологические нитки мощностью 100 и 160 тыс т в год

4.3.1 Характеристика производимой продукции

Выпускаемая продукция – кормовые фосфаты кальция: монокальцийфосфат (МКФ), монодикальцийфосфат (МДКФ), дикальцийфосфат (ДКФ).

Монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, монодикальцийфосфат кормовой – высококонцентрированные минеральные добавки, содержащие два основных питательных элемента: фосфор и кальций.

4.3.2 Описание технологического процесса

Гибкая технологическая схема предназначена для выпуска монокальцийфосфата (МКФ), монодикальцийфосфата (МДКФ) и дикальцийфосфата (ДКФ) с использованием плужного смесителя без стадии дозревания.

Обеспечение установки кормовых фосфатов по гибкой технологической схеме на базе осветленной полифосфорной кислоты.

Дозировка мела и ретура в смеситель производится ленточными дозаторами.

Сушка продукта производится в сушильном барабане с помощью газового калорифера.

Далее происходит предварительная классификация продукта на грохоте и размол крупной фракции.

Охлаждение и дополнительная классификация МКФ и МДКФ производится 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».

На складе готового продукта предусмотрены две установки фасовки – фасовка в МКР по 800кг и фасовка в мешки по 50кг.

4.3.3 Химизм и физико-химические основы производства

Получение фосфатов кальция основано на нейтрализации фосфорной кислоты природным мелом и/или известняком.

При нейтрализации 1-го иона водорода фосфорной кислоты (pH – 3,0 – 4,0) происходит образование монокальцийфосфата по реакции:

$$CaCO_3+2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O+CO_2+61{,}5кДж$$

Реакция экзотермична (протекает с выделением тепла).

При температуре выше 120 ^{0}C образуется безводный монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, при температуре более 160 ^{0}C – 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 ^{0}C стабилен $CaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (брушит), при более высокой температуре - $CaHPO_4$ (монетит).

При 40 – 50 ^{0}C $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ осаждается как метастабильная (неустойчивая) фаза.

При более высокой температуре выделяется безводная соль. При температуре более

175 ^{0}C 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:

$$Ca(H_2PO_4)_2+H_2O = CaHPO_4 + H_3PO_4$$

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 1-го иона водорода кислоты) может быть получен смешанный продукт – монодикальцийфосфат (pH – 3,8 – 4,5).

Соотношение моно - и ди - форм 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)

$$MgCO_3+H_3PO_4 \rightarrow MgHPO_4 \cdot 3H_2O+CO_2$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

(при температуре свыше 100 ^{0}C)

При температуре менее 100 ^{0}C 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:

$$CaCO_3 + 2HF = CaF_2 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + H_2SiF_6 \rightarrow CaSiF_6 + CO_2 + H_2O$$

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 $Ca(H_2PO_4)_2$.

4.3.4 Описание технологического процесса

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 4.3.

4.3.4.1 Узел приема и подачи мела на производство

Мел природный технический зафасованный в «биг-бэги» по 0,5-1,5 тонны поступает на склад цеха по производству кормовых фосфатов кальция автомобильным транспортом.

4.3.4.2 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 поз.Е 513.

Приемный сборник стальной футерованный снабжен перемешивающим устройством.

Из приемного сборника фосфорная кислота подается в плужный смеситель «Lödige».

4.3.4.3 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 70º÷100ºС и влажностью не более 3%, через течку поступает в элеватор и далее направляется на узел классификации.

Газы после сушильного барабана с температурой 90º÷120ºС направляются на узел очистки отходящих газов.

4.3.4.4 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.

4.3.4.5 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 «Lödige» 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 на узел фасовки готового продукта.

4.3.4.6 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.

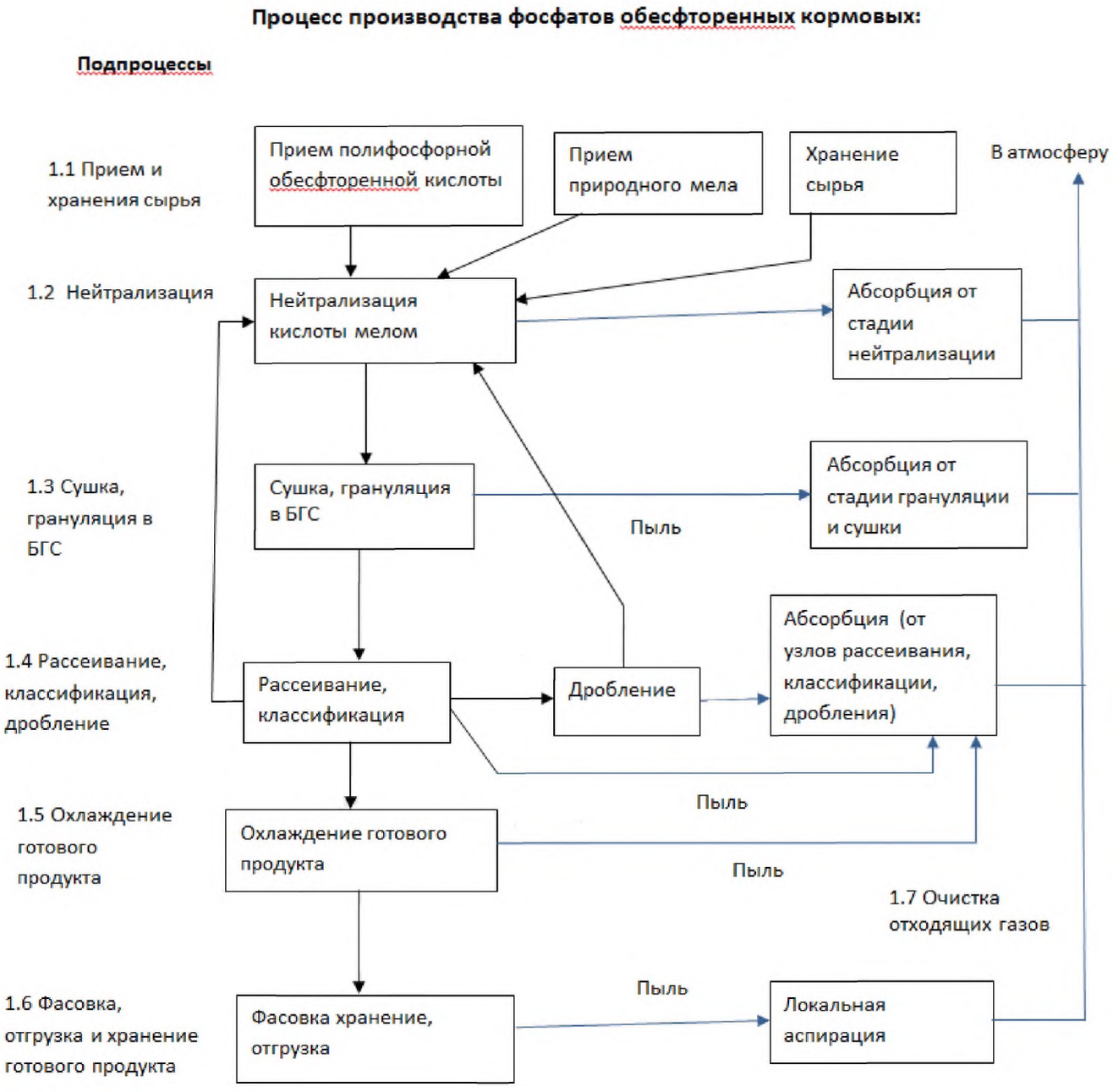


Рисунок 4.3 – Процесс производства фосфатов обесфторенных кормовых

4.3.5 Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве фосфатов кальция

Общие сведения, расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблицах 4.9 и 4.10.

Таблица 4.9 – Общие сведения производства фосфатов кальция

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	ПФК МЕЛ	Прием сырья	Сырье	Емкости, дозаторы, бункера	Пыль, проливы
1.2.	ПФК МЕЛ	Нейтрализация	Реакционная масса	Смеситель	P_2O_5 брызги
1.3	Реакционная масса	Сушка	Гранулированный продукт	сушилный барабан	Пыль
1.4	Продукт	Рассев	Фракции продукта	Грохота	Пыль
		Дробление		Дробилки	Пыль
1.5	Продукт	Охлаждение	Продукт	Классификатор	Пыль
1.6	Продукт	Фасовка	Готовый продукт	Фасовочная машина	Пыль
	—	Складирование	Готовый продукт	Склад готовой продукции	—
	—	Отгрузка	Готовый продукт	Мостовой кран	—

Таблицы 4.10 – Расход сырья и энергоресурсов производства фосфатов кальция (цех №1,2)

Расход				Выход			
Сырье, материалы, энергоресурсы				Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единица измерений[1]	Расход на 1 тонну продукции[2)]		Наименование	Единица измерений	Выход на 1 тонну продукции	
		По проекту	Достигнутые			По проекту	Достигнутые
Кислота полифосфорная	т	1,02	ФОК-1/ФОК-2 1,03/1,02	Готовый продукт	т	1000	—
Мел природный тонкодисперсный	т	0,774	0,84/0,82	—	—	—	—
Электроэнергия	кВт/час	50	41,75/38,35	—	—	—	—
Газ природный	$м^3$	50	36,50/24,53	—	—	—	—
Вода	$м^3$	-	1,18/0,6264				

[1] Для энергоресурсов значения следует указывать в МДж/т продукции

Таблица 4.11 – Описание технологических мероприятий производства фосфатов кальция

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность, в отн. ед.	Ресурсосбережение, в отн. ед.		
Замена теплогенератора ТМГ-2 на автоматическую горелку ГСС-3000 ИС ТЕСКА	Стадия сушки	—	+	+	100– 190 тыс. евро	—
Замена грохота двухситного ГИЛ-52Н На установку для просеивания «RHEWUM»	Стадия рассева - дробления	—	+	+	241 000 € (без СМР)	—
Установка дробилки цепной двухроторной 504-W-24-C	Стадия рассева - дробления	+	+	—	130 000 € (без СМР)	—
Установка автоматической пакетоформирующей установки PLS-C500	Хранение и фасовка	+	—	—	150– 200 тыс. евро	—

4.4 Производство триполифосфата натрия

4.4.1 Характеристика производимой продукции

4.4.1.1 Натрия триполифосфат технический модифицированный (ТУ 2148-095-23380904)

Триполифосфат натрия имеет формулу $Na_5P_3O_{10}$. Молекулярная масса соли 368 г/моль, ее истинная плотность 2500 кг/м3. Известны две безводные кристаллические формы: высокотемпературная (форма I) и низкотемпературная (форма II). Переходу от формы II до формы I соответствует температурный интервал от 410 до 425 0С. Первая форма триполифосфата натрия называется также «комкующейся», так как растворение ее в воде приводит к образованию плотных комков. Триполифосфат натрия плавится при температуре 622 0С, причем плавление сопровождается разложением триполифосфата натрия до метафосфата натрия $(NaPO_3)_x$ и пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7$.

В промышленности триполифосфат натрия получают путем прокаливания смеси фосфатов натрия, образующихся при реакции термической или экстракционной фосфорной кислоты с карбонатом натрия (кальцинированной содой).

Технический триполифосфат натрия производства представляет собой свободно текущий порошкообразный материал белого цвета. Основной составляющей продукта является триполифосфат натрия; кроме того, в нем содержатся небольшие количества примесных компонентов - главным образом сульфат натрия (Na_2SO_4).

Таблица 4.12. Показатели качества технического триполифосфата натрия

Наименование показателей	Норма							
	Полифор-мат® 1211	Полифор-мат® 1212 «А»	Полифор-мат® 1212 категории 1	Полифор-мат® 1213 категории 2	Полифор-мат® 1226	Полифор-мат® 1231	Полиформат® 1232	Полиформат® 1233
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Внешний вид	Белый свободно текущий порошок без посторонних включений				Белый кристалли-ческий порошок без посторонних включений	Белые свободно текущие гранулы, свободные от посторонних включений	Хорошо сыпучие голубые гранулы, свободные от посторонних включений	Хорошо сыпучие зеленые гранулы, свободные от посторонних включений
2 Массовая доля триполи-фосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$), %, не менее	94,0	94,0	94,0	90,0	72,0	94,0	75,0	75,0
3 Массовая доля оксида фосфора (P_2O_5), %	55,5–57,5*	55,5–57,5*	56,0–57,0*	55,0–56,0*	43,0–46,0	Не менее 55,5	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4 Массовая доля первой формы (фазы) триполифосфата натрия, %	10–70	10–60	10–60**	10–60 **		–	–	–
5 Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_3^+, %, не более	0,010	0,010	0,006	0,010	0,010	0,010	–	–
6 Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	–	–
7 Степень прозрачности раствора триплифосфата натрия с массовой долей 1 %, не менее	–	–	90	85	90	–	–	–
8 pH раствора триполифос-фата натрия с массовой долей 1 %, ед pH	9,2–10,3	9,2–10,3	9,4–10,0	9,4–10,0	9,0–9,8	9,4–10,0	9,4–10,0	9,4–10,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9 Степень белизны, %, не менее	–	–	83	80	85	–	–	–
10 Цвет по Хантеру: ***	не менее	не менее	-	-	-	Не менее 90	от 40 до 55	от 50 до 60
L	95	95	-	-	-	-	вкл. от 0	вкл. от −30
a	-	-	-	-	-	-	до −5 вкл.	до −35 вкл.
b	-	-					от −35 до −45 вкл.	от −2 до +2 вкл
11 Скорость гидратации: ROH $_1$ мин - среднее за отчетный период, °С	91–92	81–88	–	–	–	–	–	–
- для индивидуальных поставок, °С	88–95	78–91	–	–	–	–	–	–
ROH $_5$ мин - среднее за отчетный период, °С	94–96	84–95	–	–	–	–	–	–
- для индивидуальных поставок, °С	91–99	81–98	–	–	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Разность скоростей гидратации, °С, не менее	1,5	1,5	–	–	–	–	–	–
12 Массовая доля летучих веществ, %	0,3–1,2	не менее 0,1	–	–	20–24		Не более 15	Не более 15
13 Насыпная плотность, кг/м^3 ****	–	–	–	–	–	1100 ± 200	1100 ± 200	1100 ± 200
14 Прочность частиц на истирание, %, не более ****	–	–	–	–	–	20	20	20
15. скорость растворения, сек, не более ****	–	–	–	–	–	–	200	200

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16 Гранулометрический состав, %: Массовая доля фракций, проходящих через сито с сеткой: - 1000 микрон (№ 1 по ГОСТ 6613), не менее	–	–	99**	98**	–	–	–	–
- 500 микрон (№ 0,5 по ГОСТ 6613), не менее	–	–	85**	85**	–	–	–	–
- 250 микрон (№ 0,25 по ГОСТ 6613)	–	–	–	–	Не менее 90	Не более 5	–	–
- 0,150 мм, не менее	75	75	–	–	–	–	–	–
Массовая доля остатка на сите: - 1600 микрон	–	–	–	–	–	Отсутствие	–	–
- 1180 микрон	–	–	–	–	–	–	не более 15	не более 5
- 1000 микрон	–	–	–	–	–	не более 15	–	–
- 425 микрон	не более 5,0	не более 5,0	–	–	–	не менее 50	не менее 90	не менее 90
— 250 микрон						не менее 90	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Средний гранулометрический состав (d 50), микрон	–	–	–	–	–	–	от 650 до 800 вкл.	от 650 до 800 вкл.

* Превышение верхнего предела нормы допускается.

** Норма для показателя может быть изменена или уточнена по согласованию с потребителем.

*** Нормы приведены для красителей BASF, при использовании красителей с аналогичными или близкими характеристиками нормы могут быть изменены по согласованию с потребителем.

**** норма для показателя гарантируется и определяется периодически 1 раз в 6 мес.

– 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 применяются 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.

– Гарантийный срок хранения триполифосфата натрия – 12 месяцев со дня изготовления продукта.

4.4.2 Описание технологического процесса и схемы

4.4.2.1 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.

4.4.2.2 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 1-ой стадии нейтрализации, не допуская значительного количества взвесей.

Для очистки фосфорнокислотных растворов от окрашивающих примесей используется активный уголь.

Готовая пульпа 1-ой 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 поз.14-3 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.

4.4.2.3 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.

4.4.2.4 Вторая ступень нейтрализации

Фильтрат первой ступени по мере необходимости погружным насосом откачивается в операционный цех. Из сборника щелок первой ступени периодически направляется в реакторы - нейтрализаторы второй ступени куда с помощью дозаторов вводится оставшееся количество соды для доведения pH суспензии до 6,0 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 2 - ой стадии дозируют активный уголь.

При охлаждении из растворов II 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 II 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.

4.4.3 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:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O \quad \text{(при температуре 200 °С)}$$

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O \quad \text{(в области 160 – 240 °С)}$$

$$2NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 = 2\,Na_3HP_2O_7 + 2\,H_2O \quad \text{(при температуре 200 □С)}$$

$$2Na_4P_2O_7 + Na_2H_2P_2O_7 = 2Na_5P_3O_{10} + H_2O$$

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 ^{0}С 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 ˚С. Указанная температура обеспечивается за счет подачи прямотоком в барабан топочных газов с температурой от 900 до 1000 ˚С. Температура газов на выходе из сушильного барабана находится в интервале от 240 до 280 ˚С.

В прокалочном барабане завершаются процессы дегидратации ортофосфатов и образования конденсированных форм (в основном триполифосфата), а также протекает процесс образования I-ой 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 со-

держание 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.

Схема и описание процесса получения ТПФН приведена на рисунке 4.4 и в таблице 4.13.

4.4.3.1 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.

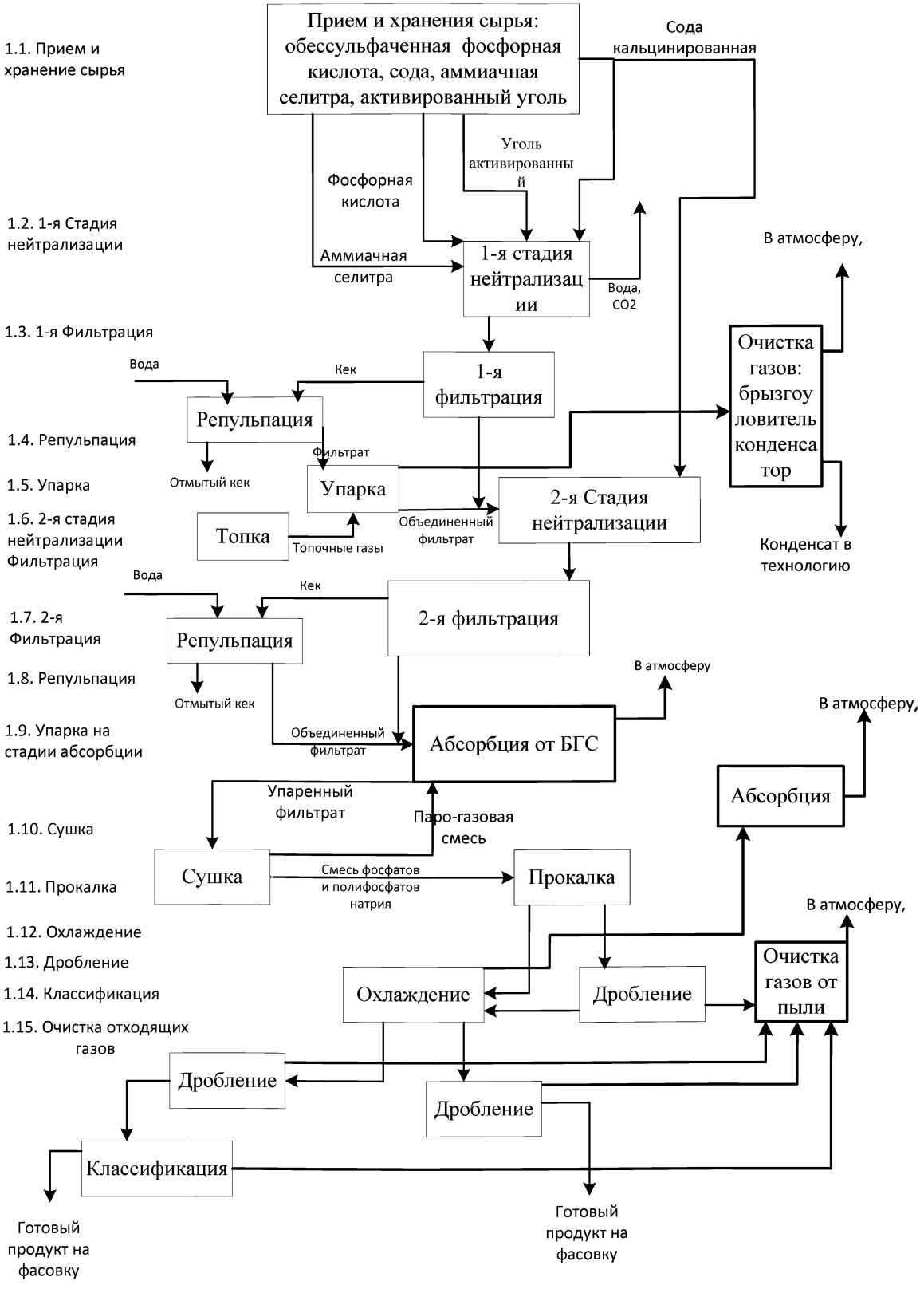


Рисунок 4.4 – Блок- схема получения ТПФН

Таблица 4.13 – Описание процесса получения триполифосфата натрия

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	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	
1.2	Na_2CO_3, , H_3PO_4	1-я Стадия нейтрализации	Раствор фосфата натрия, примеси (кек)	Реактор-нейтрализатор, баковая аппаратура	
1.3	Раствор фосфата натрия, примеси (кек)	1-я Фильтрация	Фильтрат -раствор фосфата натрия (ж), примеси (кек) - тв	Фильтр пресс	
1.4	Примеси (кек), вода	Репульпация, фильтрация	Отмытый кек, фильтрат	Фильтр пресс, баковая аппаратура	
1.5	Фильтрат	Упарка	Упаренный фильтрат, пары воды	Испаритель -аппарат пенного типа с провальными решетками, газовая топка	

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.6	Упаренный фильтрат,	2-я стадия нейтрализации Фильтрация	Раствор фосфата натрия с твердыми взвесями	Реактор-нейтрализатор, баковая аппаратура	
1.7	Раствор фосфата натрия с твердыми взвесями	2-я Фильтрация	Раствор фосфата натрия, примеси (кек) – тв.	Фильтр пресс, баковая аппаратура	
1.8	Примеси (кек) – тв.	Репульпация, фильтрация	Отмытый кек, фильтрат	Фильтр пресс, баковая аппаратура	
1.9.	Объединенный фильтрат	Абсорбция от БГС	Упаренный фильтрат	Абсорбер Вентури	
1.10.	Упаренный фильтрат	Сушка	Смесь фосфатов и полифосфатов натрия	Аппарат БГС, газовая топка	Пыль ТПФН,
1.11.	Смесь фосфатов и полифосфатов натрия	Прокалка	Триполифосфат натрия	Аппарат БГС, газовая топка	Пыль ТПФН,
1.12.	Триполифосфат натрия	Охлаждение	Триполифосфат натрия	Аппарат кипящего слоя	Пыль ТПФН,
1.13	Триполифосфат натрия	Дробление	Триполифосфат натрия	Молотковые мельницы, молотковые дробилки	Пыль ТПФН,

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.14.	Триполифосфат натрия	Классификация	Триполифосфат натрия	Пневмоклассификатор, грохот	Пыль ТПФН,
1.15	Отходящие газы	Очистка отходящих газов	Очищенные отходящие газы, абсорбционная жидкость и пыль в производство	Циклоны, рукавные фильтры, брызгоуловители, конденсаторы, абсорберы Вентури, абсорбер с провальной решеткой	Пыль ТПФН,

4.4.4 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Расходные нормы сырья и энергоресурсов приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Нормы расхода сырья на 1 т триполифосфата натрия

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода достигнутая на момент составления технологического регламента
Апатитовый концентрат, натура, т	1.67
Фосфорная кислота	0.64
Сода кальцинированная, натура, т	0.78
Селитра аммиачная, натура, т	0.002
Уголь активированный, натура, т	0.0005
Топливо условное, т.у.т.	0.34
Пар, Гкал	0.49
Электроэнергия, квт*ч	150
Сжатый воздух, $нм^3$	240
Вода оборотная	11.5

4.5 Текущие уровни эмиссий

4.5.1 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве дефторированного фосфата

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.

Таблица 4.15 — Выбросы в атмосферу производства дефторированного фосфата

Выбросы											
Наименование ЗВ	Единицы изм.	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ до очистки в расчете на тонну продукции				Источники выброса	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции			
		Регламентный [1]	Минимальное [2]	Максимальное [2]	Среднее			Регламентный [1]	Минимальное [2]	Максимальное [2]	Среднее
Валовые выбросы											
Кальций фторид фосфат (пыль)	кг/т						Циклон, рукавный фильтр		0,102	0,204	0,153
Фтористые соединения (F)	кг/т						Установки очистки газов		0,006	0,122	0,064
Аммиак (NH_3)	кг/т								0,129	0,467	0,298
триКальций дифосфат (пыль)	кг/т						Циклон, рукавный фильтр		0,248	0,336	0,292

Таблица 4.16 —Методики определения загрязняющих веществ в выбросах производства дефторированного фосфата

Определяемая характеристика	Диапазон определений	Обозначение (наименование) документа на МВИ
Газообразные соединения фтора	(0,03-50,0) мг/м^3 (3-70) мг/м^3	ПНД Ф 13.1.45-2003 П-СЛ-05-14-А-5 ОАО «ФОСАГРО – Череповец»
Аммиак	(10-10000) мг/м^3 (0,2 – 200) мг/м^3	П-СЛ-05-14-А-5 ОАО «ФОСАГРО – Череповец» М-11, ООО НПФ «Экосистема»
Пыль	от 10 мг/м^3 (0,010- 100) мг/м^3	ГОСТ 33007- 2014 М-20, ООО НППФ «Экосистема»

4.5.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве фосфатов обесфторенных кормовых

Отходы производства отсутствуют.

Абсорбционные стоки направляются на очистку на станцию нейтрализации.

Выбросы загрязняющих веществ после очистки представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 — Выбросы в атмосферу производства фосфатов обесфторенных кормовых

Наименование загрязняющих веществ	Выбросы			Комментарии	
	Метод очистки	Количество выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчёте на тонну продукта, кг/т	Источник выброса	Процесс производства	Метод определения загрязняющих веществ
Кальция гидрофосфат дигидрат	Абсорбция	0,60 (0,53-0,62)	Выхлопная труба		ГОСТ Р 50820-95

4.5.3 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве триполифосфата натрия

В производстве триполифосфата натрия (ТПФН) источниками выделения загрязняющих веществ в атмосферу являются:

1Аппараты БГС для сушки и прокалки триполифосфата натрия (триполифосфат натрия, фосфаты натрия, соединения фтора (фтористый натрий).

2Реакторы и баковая аппаратура для переработки фосфорной кислоты и растворов фосфатов натрия (аэрозоли растворов фосфатов натрия, фосфорной (H_3PO_4) и кремнефтористоводородной (H_2SiF_6) кислоты, углекислый газ, активный уголь).

3Устройства разгрузки кальцинированной соды (пыль Na_2CO_3) при разгрузке из железнодорожных вагонов и транспортировке последней пневмотранспортом в бункера цеха.

4Пересыпки продукта при транспортировке (пыль триполифосфата натрия).

5Узел получения гранулированного продукта (пыль триполифосфата натрия).

6Узел охлаждения триполифосфата натрия (холодильник кипящего слоя).

7Неорганизованные выбросы пыли готового продукта (аэрофонарь здания, затарка в бигбеги).

Подавляющее количество аэрозолей и газов выделяется при сушке, прокалке, охлаждении и транспортировке триполифосфата натрия, поэтому эти системы оборудованы санитарной системой очистки отходящих газов от пыли. Все поступления в атмосферу от производства в целом учтены в общезаводской схеме выбросов, допускаемых санитарно-гигиеническими нормами. Краткие сведения о выбросах в атмосферу и отходах приведены в таблицах 4.18 и 4.19.

Выбросы сантехнической вентиляции подвергаются очистке перед выбросом в атмосферу.

4.5.3.1 Сточные воды

Сброса сточных вод во внешнюю среду производство фосфатов натрия не имеет.

Таблица 4.18 – Выбросы в атмосферу производства ТПФН

Наименование загрязняющих веществ	Выбросы				
	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции, кг/т			Источники выброса/стадия процесса
		Минимальное	Максимальное	Среднее	
$Na_5P_3O_{10}$	Установки очистки газов	1,076	1,801	1,446	Выхлопная труба
F	Установки очистки газов	0,054	0,177	0,145	Выхлопная труба

Таблица 4.19 – Отходы производства ТПФН

Отходы производства и потребления[2]						
Наименование отходов	Класс опасности	Единицы изм.	Объем и (или) масса образования отходов в расчете на тонну продукции			
			Регламентный 1)	Минимальное 2)	Максимальное 2)	Среднее
Всего	–	т/год	0,00461	0,0015	0,0032	0,0026
Шлам от зачистки хим. оборудов.	3	т/год		0,0003	0,0016	0,0015

– [2] **за исключением отходов потребления**

4.6 Определение наилучших доступных технологий

В настоящее время в России предприятия производящие фосфаты обесфторенные кормовые, дефторированный фосфат и триполифосфат натрия существуют в единственном числе.

В соответствии с принятыми нормативными правовыми актами, наилучшую доступную технологию выбрать нельзя.

Однако, все представленные продукты производятся на основе апатитового концентрата и отличаются, кроме конечных продуктов, технологий удаления из него вредных примесей: обесфторивание, осаждение, гидротермокислотная переработка, перекристаллизация.

На территории РФ имеется три производства кормовых фосфатов:

1. АО «Апатит» (Балаковский филиал). (г. Балаково Саратовский области);
2. ООО ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп);
3. ОАО «Гидрометаллургический завод» (г. Лермонтов)

И одно производство триполифосфата натрия, ЗАО «Метахим» (г. Волхов, Ленинградская обл.).

На настоящее время существует возможность дальнейшей модернизации представленных технологических схем связанных с приростом мощности, расширением ассортиментного ряда, снижением себестоимости продукции и уменьшением воздействия на окружающую среду.

В составе представленных технологий рекомендуется по отдельным подпроцессам технологической схемы в качестве частных НДТ использовать ряд технологических и организационно-технических мероприятий, представленных в разделе 4.7.

4.7 Наилучшие доступные технологии

В настоящее время в России предприятия производящие фосфаты обесфторенные кормовые, дефторированный фосфат и триполифосфат натрия существуют в единственном числе.

В связи с этим, можно отметить только частные случаи технических решений, соответствующих НДТ:

- 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.

4.8 Перспективные технологии

Процесс переработки фосфатного сырья в конечные продукты включает основные переделы:

- обогащение фосфатного сырья в концентрат;

- разложение фосфатного сырья кислотами с получением фосфорной кислоты;

- очистка фосфорной кислоты от примесей;

- нейтрализация 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, взвесей 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: упарка, осветление, обессульфачивание, обесфторивание, очистка органическими экстрагентами (например, трибутилфосфатом), вымораживание 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 получение 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:

–создание новых (модернизация существующих) универсальных технологических схем с возможностью производства широкого ассортимента технических, кормовых и пищевых фосфатов;

–увеличение производительности;

–снижение расходных коэффициентов сырья и энергоресурсов, комплексное использование сырья;

–улучшение качества продукции;

–улучшение 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);

- процессы разделения – фильтры, фильтровальные ткани и способы их регенерации;

- процессы сушки, прокалки, обжига и получение топочных газов;

- утилизация тепла отходящих газов;

- совершенствование процессов гранулирования, рассева и дробления: различные типы грануляционного оборудования, в т.ч. установки компактирования, дробилок, грохотов, сит, воздушных сепараторов;

- процессы охлаждения в т.ч. с использованием кондуктивных теплообменников – холодильников.

- процессы очистки отходящих газов: мокрые абсорберы, скрубера, циклоны, рукавные фильтры.

Раздел 5. Производство карбоната кальция и нитрата кальция

Вторичными продуктами технологии удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья, описанного в справочнике НДТ ИТС 2-2015 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот», являются:

- карбонат кальция конверсионный;
- нитрат кальция (аммонизированный раствор, гранулированный продукт).

5.1 Краткое описание технологического процесса

Исходным процессом является процесс получения удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья, описанный в ИТС №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 ºС.

Кристаллизация ведется в аппаратах периодического или постоянного дей-ствия, снабженных змеевиками или теплообменными трубками, в которых циркулиру-ет 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.

5.1.1 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.

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, отфильтровывакется от карбоната кальция и упаривается в выпарных аппаратах до массовой доли амселитры от 89 до 93%.

Схема и описание процесса получения нитрата кальция приведены на рисунке 5.1 и в таблице 5.1.

Материальный баланс приведен в таблице 5.2.

5.1.2 Приготовление раствора карбоната аммония

В качестве абсорбирующей жидкости используется 32-60 % 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 на теплообменнике и влагоотделением на 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.

5.1.3 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 70 °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 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.

5.1.4 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 для регулировки pH с мешалкой, 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).

5.1.5 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 осуществляется паром с давлением от 0,49 до 0,59 МПа (от 5 до 6 кгс/см2) или топочными газами в барабанной сушилке. Воздух из сушилки, содержащий пыль $CaCO_3$ и аммиак, направляется в установку очистки газовых выбросов.

Осушенный карбонат кальция охлаждается в барабанных холодильниках, а затем в виде готового продукта передаётся на хранение.

Подпроцессы

1.1 Фильтрация

1.2. Сушка мела

1.3. Хранение, фасовка и отгрузка готового продукта

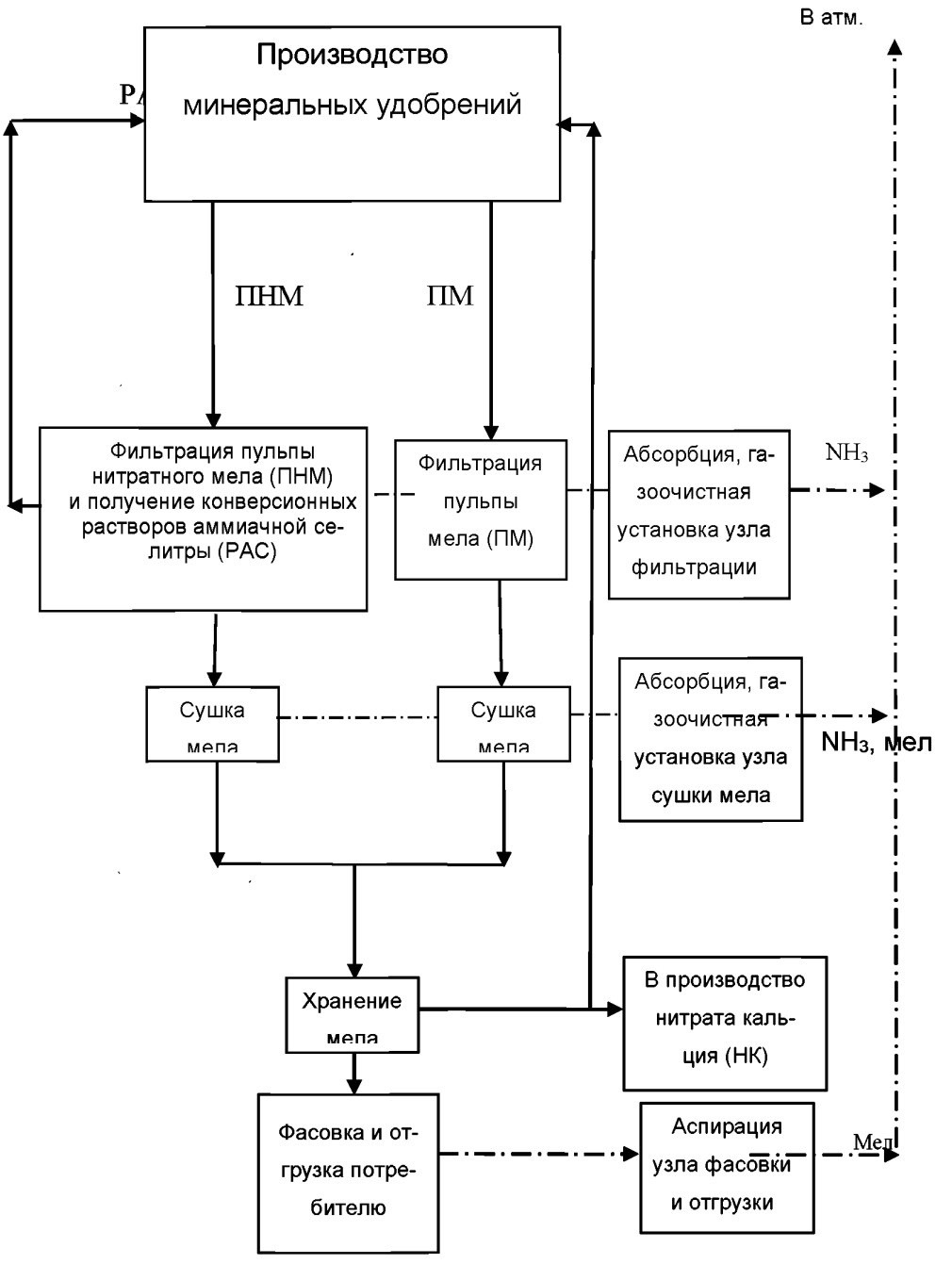


Рисунок 5.1 – Процесс производства карбоната кальция (мела)

Таблица 5.1 – Общие сведения

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	Пульпа нитратного мела, пульпа мела	Фильтрация мела и получение конверсионных РАС	Влажный мел Раствор аммиачной селитры	Ротационные фильтры, Карусельные фильтры,	NH_3
1.2	Влажный мел Газ природный, пар	Сушка мела	Мел	Сушильная печь	NH_3, мел
1.3	Мел	Отгрузка готового продукта	Мел	Силоса Цементовозы	Мел

Таблица 5.2 – Материальный баланс

Расход			Выход		
Сырье, материалы, энергоресурсы			Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы		
Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну продукции	Наименование	Единица измерений	Выход на 1 тонну продукции
Кислый раствор нитрата кальция	т	1,955	Ам. селитра, 100%	т	2,15
Аммиак	т	0,45			
Углекислый газ	т	0,63			
Электроэнергия	кВт*час	234			
Пар	Гкал	0,02			
Вода оборотная	м³	23			
Сжатый воздух	нм³	61			
Природный газ	нм³	41			
Получение мела сухого из влажного					
Влажный мел (ПМ)	т	1,25			
Электроэнергия	кВт*час	258/165*			
*При выпуске до 3500 т/свыше 3500 т					
Пар	Гкал	0,12			
Вода оборотная	м³	23			
Сжатый воздух	нм³	61			
Природный газ	нм³	41			

5.1.6 Текущие уровни эмиссий

Выбросы загрязняющих веществ представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Выбросы в атмосферу производства карбоната кальция (мела)

Наименование загрязняющих веществ	Выбросы					Комментарии
	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции, кг/т			Источники выброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ
		Минимальное	Максимальное	Среднее		
Эмиссии производства карбоната кальция						
Аммиак (NH_3)	Установки очистки газов	1,84	6,12	3,98	Выхлопная труба	СТО МВИ № 07-20; МК-51-2008 (ред. 2015, филиал КЧХК АО «ОХК «УРАЛХИМ»))
Карбонат кальция	Установки очистки газов	0,38	7,19	3,79	Выхлопная труба	МВИ № ПрВ 2000/4
						ГОСТ Р 50820 МУ-3-57-14 (филиал КЧХК АО «ОХК «УРАЛХИМ»))

5.2 Производство гранулированного нитрата кальция

5.2.1 Описание процесса

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 НДТ ИТС 2-2015 «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 слоёв 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.

Схема и описание процесса получения гранулированного нитрата кальция приведены на рисунке 5.2 и в таблице 5.4.

Материальный баланс приведен в таблице 5.5.

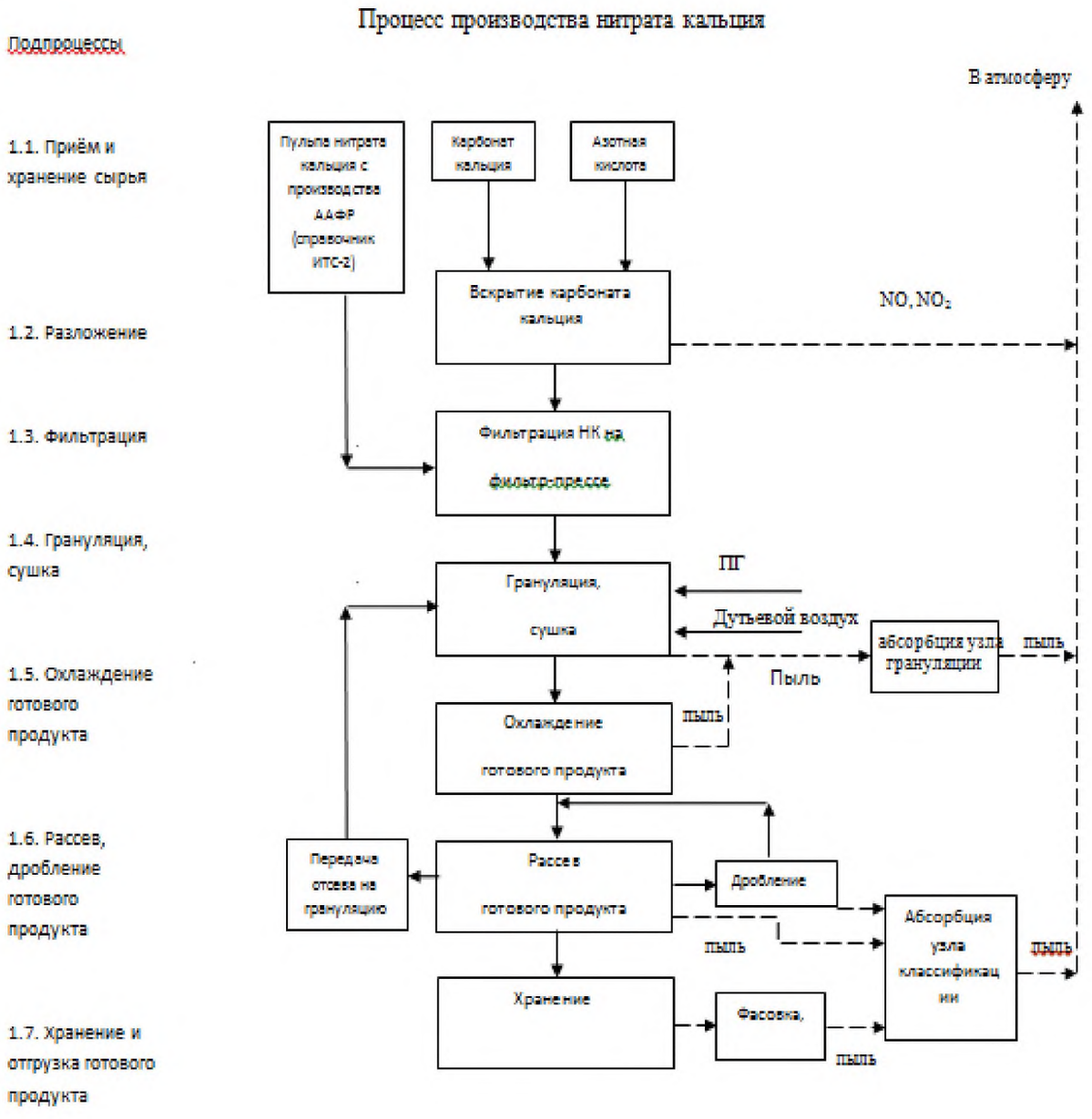


Рисунок 5.2 – Процесс производства гранулированного нитрата кальция

Таблица 5.4 – Общие сведения производства гранулированного нитрата кальция

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	Карбонат кальция Азотная кислота Раствор нитрата кальция	Приём и хранение сырья	Карбонат кальция Азотная кислота Раствор нитрата кальция	Силоса Ёмкостное оборудование	
1.2	Карбонат кальция Азотная кислота	Разложение карбоната кальция	Пульпа нитрата кальция	Реактора	NO, NO_2
1.3	Пульпа нитрата кальция	Фильтрация НК	Концентрированный раствор нитрата кальция	Пресс-фильтр	
1.4	Концентрированный раствор нитрата кальция Природный газ Дутьевой воздух	Грануляция, сушка НК	Гранулированный нитрат кальция	Гранулятор	Пыль
1.5	Гранулированный нитрат кальция	Охлаждение готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Охладитель переточный	Пыль
1.6	Гранулированный нитрат кальция	Классификация, дробление готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Дробилка	Пыль
1.7	Гранулированный нитрат кальция	Хранение и отгрузка готового продукта	Гранулированный нитрат кальция	Фасовочный аппарат	Пыль

Таблица 5.5 – Материальный баланс

Расход				Выход			
Сырье, материалы, энергоресурсы				Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну продукции[2)]		Наименование	Единица измерений	Выход на 1 тонну продукции	
		Минимальное	Максимальное			Минимальное	Максимальное
Пульпа нитрата кальция	т	1,02	1,02	Нитрат кальция гранулированный	т	1	1
Ам. селитра, 100%	т	0,00164	0,00164				
Мел для пром-предприятий	т	0,143	0,143				
Электроэнергия	кВт*час	180	180				
Пар	Гкал	0,38	0,38				
Природный газ	м³	210	210				
Сжатый воздух	м³	850	1050				

5.2.2 Текущий уровень эмиссий производства гранулированного нитрата кальция

Уровни эмиссий при производстве гранулированного нитрата кальция приведены в таблицах 5.18–5.29.

Таблица 5.5 — Выбросы в атмосферу производства гранулированного нитрата кальция

Выбросы из производства								
№ п/п	Наименование ЗВ	Единицы изм.	Источники выброса	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции			
					Регламентный	Минимальное	Максимальное	Среднее
1	Валовые, в т.ч. маркерные вещества:	кг/т	Все источники производства	Абсорбция, аспирация	—	—	—	—
1.1	азота оксид	кг/т			1,22	0,18	0,24	0,22
1.2	азота диоксид	кг/т			1,25	0,05	0,06	0,06

Технологических отходов не образуется.

5.3 Получение раствора аммонизированного нитрата кальция

5.3.1 Описание процесса

Производительность 10 т/ч, фактический выпуск продукта 158 т/г

Раствор аммонизированный нитрата кальция (жидкую кальциевую селитру) получают из промежуточного продукта производства удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья - плава нитрата кальция.

Плав нитрата кальция с температурой (35...60) °С насосом N 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.

Схема получения аммонизированного раствора нитрата кальция (РАНК) представлена на рисунке 5.3.

В таблице 5.6 представлено основное технологическое оборудование и его характеристики.

В таблице 5.7 приведены нормы расхода сырья и энергоресурсов на 1 т продукта.

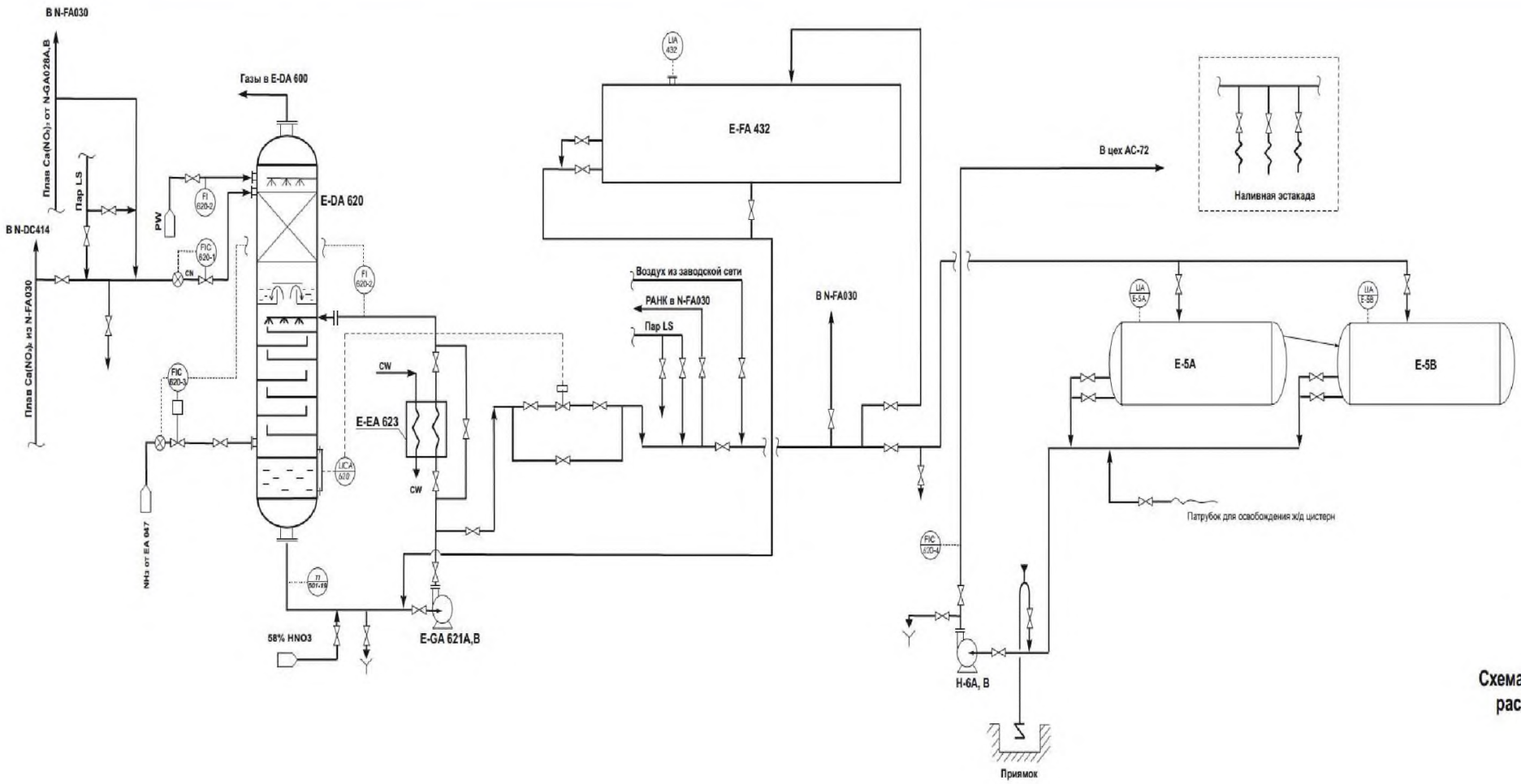
Таблица 5.6 - Основное технологическое оборудование и его характеристики

Наименование по паспорту	Производитель оборудования	Основные характеристики
Скруббер (E-DA620)	Япония	Вертикальная цилиндричес-кая колонна, состоящая из двух секций. Dц.=1500мм, Нобщ.=16900мм H=12500мм, Нюб.=3800мм, V=25,85м3. Весобщ.=12,8т
Циркулирующий насос (E-GA621A,B)	Япония	Насос центробежный. Q=(181...34)м3/ч, H=32м, Dкол.=320мм, BxLxH=700x1800x800мм. Вес=625кг.
Холодильник циркулирующей жидкости (E-EA623)	Япония	Пластинчатый теплообменник Число пластин - 61 шт. F=63,6м3
Вентилятор отходящих газов (E-GB624)	Япония	Q=7700нм3/ч. Создаваемое разряжение =330мм вод.ст.

Наименование по паспорту	Производитель оборудования	Основные характеристики
Емкость для хранения амони-зированного раствора нитрата кальция (E-FA680A-D)	Япония	Горизонталь-ная, цилин-дрическая. V=100м3 - E-FA680A,B; V=50м3 - E-FA680C,D
Насос для перекачки аммони-зирован-ного нитрата кальция (E-GA681A,B)	Япония	Насос центробежный. Q=65м3/ч, Рнагн.=3,7кгс/см2
Емкость для хранения амони-зированного раствора нитрата кальция (E-5A,B)		Цилиндричес-кая, гори-зонтальная с эллиптической крышкой. H=2800мм, V=63м3
Емкость для хранения амони-зированного раствора нитрата кальция (E-FE432)		Цилиндричес-кая, гори-зонтальная. H=3000мм, L=14600мм, V=104м3
Насос аммонизирован-ного раствора нитрата кальция (H-6A,B)	Япония	Насос центробежный. Q=48,3м3/ч, H=48,3м

Таблица 5.7 – Расходные нормы сырья и энергоресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы из-мерения	Минимальный рас-ход материальных (сырьевых) ресур-сов в год	Максимальный рас-ход материальных (сырьевых) ресур-сов в год
Амиак жидкий технический	т/т	0,043	0,044
Плав аммиачной селитры	NH4NO3т/т	0,67	0,67
Нитрат кальция	т/т	0,9	0,9
Воздух технологический и КИПиА	тыс.м3/т	0,2	0,2
Электроэнергия усредненная	тыс.кВтч/т	0,025	0,025
Вода из ливнеотстойника	тыс.м3/т	0,0003	0,0003



Экспликация оборудования

Позиция	Наименование
DA 620	Скруббер
GA 621 A,B	Насос циркуляционный
EA 623	Холодильник
E-5A, B	Емкость
E-FA 432	Емкость
H-6A, B	Насос ДС 100/40

Схема получения аммонизированного раствора нитрата кальция (РАНК)

Рисунок 5.3 – Схема получения аммонизированного раствора нитрата кальция (РАНК)

5.3.2 Текущий уровень эмиссий

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 не образуется.

5.4 Определение наилучших доступных технологий

Вторичными продуктами технологии удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья, описанного в справочнике НДТ ИТС 2-2015 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот», являются:

- нитрат кальция (аммонизированный раствор, гранулированный продукт);
- карбонат кальция конверсионный.

Продукционный нитрат кальция может быть получен в виде аммонизированного раствора или в виде гранулированного продукта.

Производство гранулированного нитрата кальция основано на разложении (репульпации) карбоната кальция (мела) азотной кислотой в каскаде реакторов с дальнейшим отделением нерастворимых соединений от водного нитрата кальция на пресс-фильтре. А также технология переработки нитрата кальция непосредственно с узла фильтрации производства азотно-фосфорного раствора, с дальнейшей грануляцией и сушкой продукта в аппаратах кипящего слоя.

Раствор нитрата кальция аммонизированный (жидкую кальциевую селитру) получают из промежуточного продукта производства удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья - плава нитрата кальция.

Карбонат кальция получают в процессе конверсии нитрата кальция карбонатом аммония в аммиачную селитру и карбонат кальция.

5.5 Наилучшие доступные технологии

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 ;

- 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;

5.6 Перспективные технологии

На данный момент перспектива развития производств нитрата аммония и карбоната кальция может состоять в улучшении качества готового продукта и отладке основных стадий процесса:

- конверсия нитрата кальция (CN), получение продукционного гранулированного нитрата кальция и аммонизированного раствора нитрата кальция;

- приготовление раствора карбоната аммония;

- конверсия кальциевой селитры;

- фильтрация карбоната кальция ($CaCO_3$);

- использование в процессах грануляции и сушки тепла водяного пара

- сушка 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.

В перспективе могут быть рассмотрены методы попутного выделения из азотнофосфорнокислотных растворов полезных компонентов: соединений стронция, фтора, редкоземельных элементов.

Раздел 6. Натрий кремнефтористый технический

6.1 Общая информация

Натрий кремнефтористый технический (химическая формула Na_2SiF_6 - далее КФН) выпускается промышленностью в виде мелкокристаллического порошка серого цвета. По ТУ 113-08-587-86 с изм. 1, 2, 3, 4, 5 продукт должен иметь следующий состав (в %) [таблица 6.1].

Таблица 6.1 - Технические характеристики натрия кремнефтористого

№ п/п	Наименование показателя	Высший сорт	1-й сорт
1	Na_2SiF_6, не менее	98	95
2	Свободная кислота в пересчете на HCL, не более	0,1	0,15
3	Влага, не более	0,50	1,00

В зависимости от требований ТУ и контрактов, состав кремнефтористого натрия может быть регламентирован по содержанию следующих компонентов: Fe_2O_3, As, Pb, SO_4^{2-}, нерастворимый остаток. Дополнительные требования могут предъявляться к дисперсному составу продукта.

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). 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.

Актуальные обобщенные данные об объемах выпуска данного продукта отсутствуют. На территории России КФН крупнотоннажными партиями выпускается БФ АО «Апатит», ранее выпускался ОАО «ЮУКЗ» и ОАО «ПКЗ». Известно, что КФН может выпускаться небольшими партиями различными производителями.

6.2 Доступные технологии и их описание

Как было сказано выше, 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.

6.2.1 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:

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \quad (1)$$

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 6.1

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.

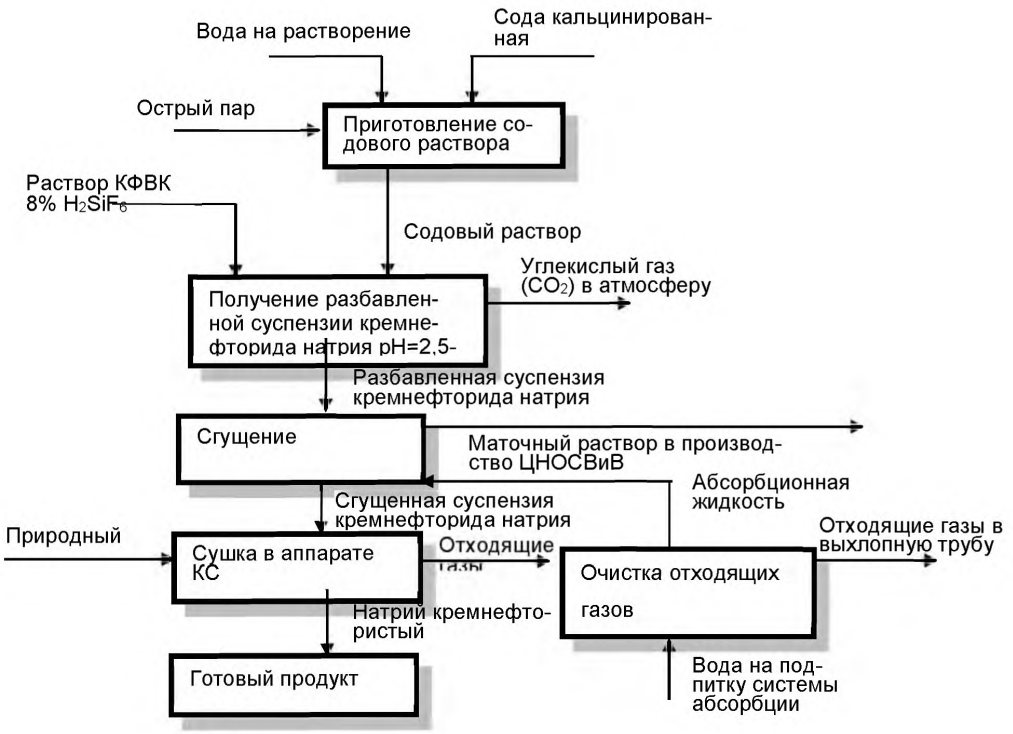


Рисунок 6.1 Принципиальная технологическая схема получения КФН из КФВК и соды.

6.2.2 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.

6.2.3 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.

6.2.4 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.

6.2.5 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.

6.2.6 Очистка отходящих газов

Газ после циклонов, содержащий фтористые газы, мелкодисперсный КФН, пары воды и продукты сгорания топлива направляются 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.

6.3 Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии.

Из доступных данных, предоставленных одним предприятием, производящим натрий кремнефтористый технический, известны следующие уровни потребления ресурсов (см. таблицу 6.2).

С учетом предоставленных данных рассматриваемый способ получения КФН характеризуется отсутствием отходов. Сточные воды также не образуются, т.к. маточные растворы направляются на утилизацию и после очистки используются в водооборотной системе предприятия.

Таким образом, эмиссии характеризуются только выбросами в атмосферу.

При производстве КФН выбросы нормируются по следующим загрязняющим веществам:

0342 – фториды газообразные;

Фториды неорганические хорошо растворимые;

0301 – азота диоксид;

0337 – углерода оксид;

и др.

В данном случае фториды газообразные и фториды неорганические хорошорастворимые (пыль кремнефторида натрия) можно рассматривать в качестве маркерного вещества, так как именно они показывают уровень потерь целевого продукта, степень защиты окружающего воздуха. При этом другие показатели не характеризуют технологию с точки зрения ее совершенства, кроме того, они всегда на порядки ниже нормируемого показателя.

Эмиссии приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.2 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов в производстве кремнефторида натрия

Вид сырья/энергоресурса	Норма расхода на 1 т Na_2SiF_6	Примечание
КФВК	0,82 т F	Приведено для способа нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя
Сода кальцинированная техническая в натуре	0,73 т	
Топливо (природный газ)	0,081 тыс. $нм^3$	
Электроэнергия	0,168 тыс. кВт*ч	
Низкопотенциальный пар	0,35 Гкал	
Сжатый воздух	0,18 тыс. $нм^3$	

Таблица 6.3 – Выбросы в атмосферу производства натрия кремнефтористого техничесого

Наименование загрязнителя	Выбросы			Комментарии
	Метод очистки	Количество выбросов загрязняющего вещества после очистки на тонну продукции, кг/т Na2SiF6	Источник выброса	
1	2	3	4	5
0342 – фториды газообразные	Обеспыливание, абсорбция	0,054	Выхлопная труба	Приведено для способа нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в
Фториды неорганические хорошо растворимые (пыль кремнефтористого натрия)		1,32		

Наименование загрязнителя	Выбросы			Комментарии
	Метод очистки	Количество выбросов загрязняющего вещества после очистки на тонну продукции, кг/т Na2SiF6	Источник выброса	
1	2	3	4	5
				сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя

6.4 Определение наилучших доступных технологий для производства КФН

Данный раздел содержит методы в основном описывающие потенциальное достижение высокого уровня защиты окружающей среды для рассматриваемых технологий.

Переработка КФВК – побочного продукта при производстве упаренной ЭФК с получением КФН, само по себе мероприятие, позволяющее повысить уровень комплексности переработки природных фосфатов и достичь высокого уровня защиты окружающей среды. В отсутствие переработки КФВК, ее необходимо нейтрализовать известью, что приводит к образованию большого количества отходов и повышенному потреблению извести. Поэтому при наличии на предприятии по производству фосфорсодержащих удобрений с получением ЭФК возможности получать КФВК надлежащего качества, переработку КФВК с получением КФН следует рассматривать как НДТ.

6.4.1 Способ нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя

6.4.1.1 Описание

Единственный из действующих способов производства фторида алюминия на территории Российской федерации, реализован в БФ АО «Апатит». Об остальных крупнотоннажных производствах информация отсутствует.

Реализованная технология позволяет получать высококачественный продукт с высоким выходом продукта. Общими преимуществами технологии являются:

- хорошая интеграция с предприятием по производству фосфорсодержащих удобрений, хорошая возможность комплексной переработки природных фосфатов и использование попутного фтора;

- отсутствие крупнотоннажных отходов переработки;

- низкие выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, возможность утилизации сточных вод в производстве удобрений, низкое ресурсопотребление;

Выбросы в окружающую среду приведены в таблице 6.3 «Выбросы в атмосферу»

6.5 Наилучшие доступные технологии при производстве КФН

В настоящее время в России существует единственное предприятие, где реализована технология КФН при нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты содовым раствором с последующим сгущением в сгустителях и сушкой продукта в аппарате кипящего слоя. Таким образом, в соответствии с принятыми нормативно – правовыми актами, наилучшую технологию выбрать нельзя.

Данные о технологических показателях рассматриваемой технологии, содержащие уровни потребления сырья и энергоресурсов приведены в таблице 6.2 (п. 6.3). Уровни эмиссии приведены в таблице 6.3 (п. 6.3)

6.6 Перспективные технологии производства КФН

Перспектива развития производства КФН состоит в модернизации отдельных узлов и аппаратов, совершенствовании аппаратурно-технологической схемы.

Раздел 7. Производство соды

Сода - общее название технических натриевых солей угольной кислоты.

– Na_2CO_3 (карбонат натрия) - кальцинированная сода.

– $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (декагидрат карбоната натрия, содержит 62,5% кристаллизационной воды) - кристаллическая сода; иногда выпускается в виде $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ или $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$.

– $NaHCO_3$ (гидрокарбонат натрия) - питьевая или пищевая сода, натрий двууглекислый, бикарбонат натрия.

В настоящее время в мировой практике известно четыре способа получения кальцинированной соды:

- аммиачный способ;
- из природной соды;
- из нефелинового сырья;
- карбонизацией гидроксида натрия.

Аммиачный способ (метод Сольве) является ведущим способом получения кальцинированной соды, который будет рассмотрен подробнее в п. 7.2 с использованием данных АО "Башкирская содовая компания».

Природная сода в России содовые озёра известны 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**. Метод применяется на территории России в ЗАО «Пикалевская сода», ОАО «РУСАЛ Ачинск».

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).

7.1 Анализ приоритетных проблем в производствах соды

В Российской Федерации практическое применение нашли три варианта модернизации производства соды:

- модернизация и техперевооружение действующих агрегатов;
- интеграция производства;
- строительство новых современных агрегатов.

7.2 Описание технологических процессов, используемых в производстве соды (аммиачный метод)

7.2.1 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 соды кальцинированной можно представить уравнениями:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Получение соды кальцинированной 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:

$$CaCO_3(тв.) \qquad CaO(тв.) + CO_2\uparrow - 178{,}0\ кДж\ (-42{,}5\ ккал)$$

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.

$$CaO\ (тв.) + H_2O\ (ж) \qquad Ca(OH)_2 + 65{,}5\ кДж\ (15{,}63\ ккал)$$

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:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + 8{,}6 \text{ ккал/моль}$$

$$CO_2 \text{ (газ)} \rightarrow CO_2 \text{ (р-р)} + 4{,}64 \text{ ккал/моль}$$

$$2NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + 8{,}76 \text{ ккал/моль}$$

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.

Станция дистилляции - 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 $NaHCO_3$ получается 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 так же в цех тяжелой соды для получения соды кальцинированной марки А.

Блок-схема технологического процесса производства соды представлена на рисунке 7.1.

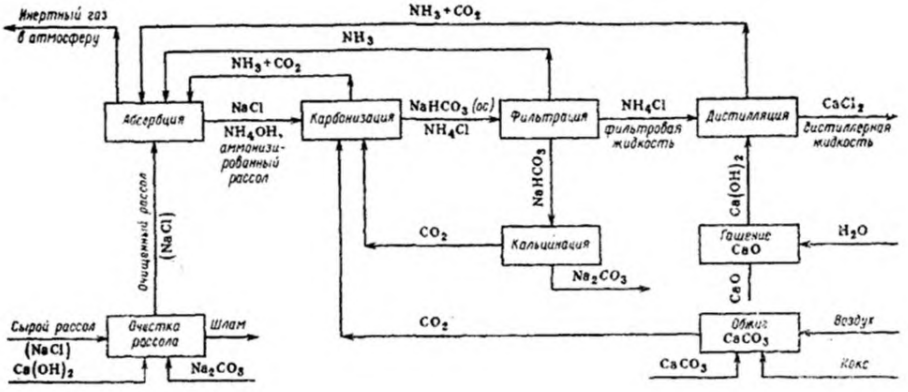


Рисунок 7.1 – Блок-схема технологического процесса производства соды

7.2.2 Производство соды кальцинированной марки А

Процесс производства тяжёлой соды (кальцинированной соды марки А) осуществляется моногидратным способом.

Сущность моногидратного способа получения тяжёлой 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 лёгкой 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 тяжёлая сода.

Качество тяжёлой соды зависит от качества получаемых кристаллов моногидрата.

Блок-схема технологического процесса производства соды марки А представлена на рисунке 7.2.

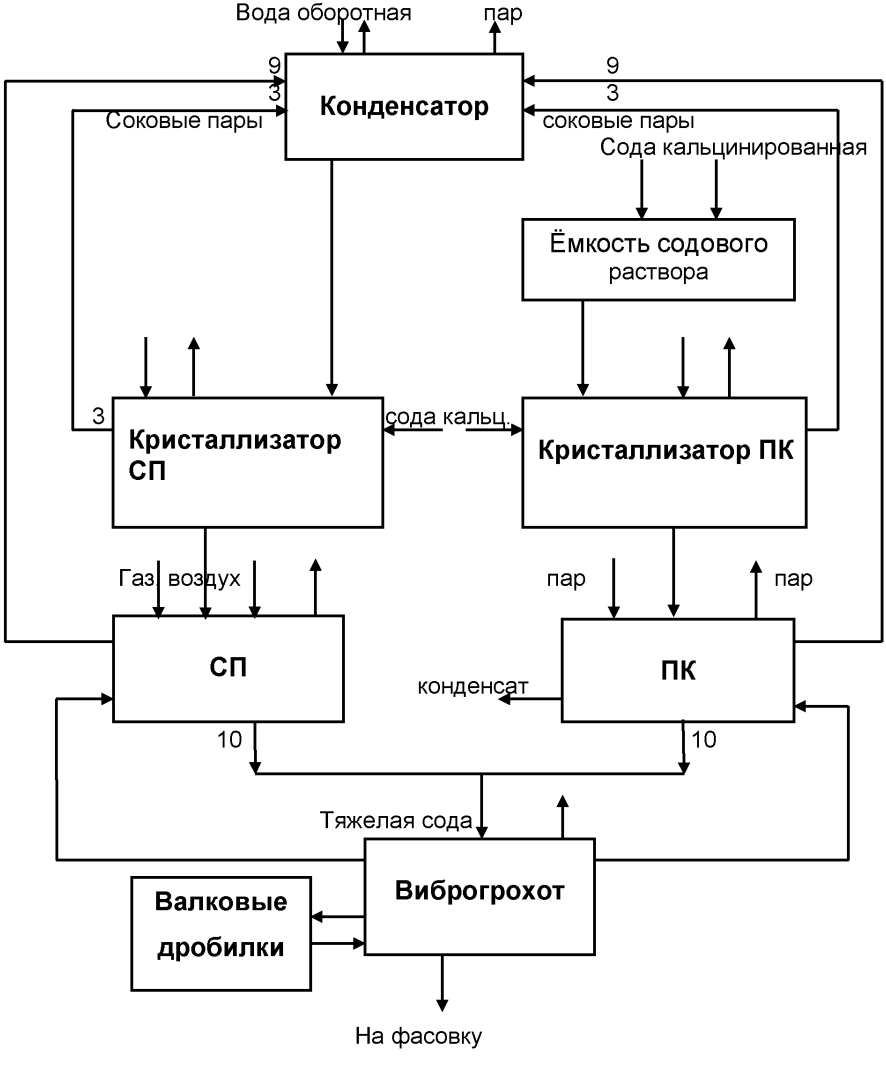


Рисунок 7.2 – Блок-схема технологического процесса производства соды кальцинированной марки А

7.2.3 Производство натрия двууглекислого (очищенного бикарбоната натрия)

Производство очищенного бикарбоната натрия (натрий двууглекислого) состоит из следующих стадий:

-узел получения содового раствора:

- «Сухой способ» - путем растворения кальцинированной соды в маточной жидкости, поступающей после сгустителей (декантеров) и центрифуг отделения очищенного бикарбоната натрия;

- «Мокрый способ» (декарбонизация) - путем разложения технического влажного бикарбоната натрия паром, пропускаемым через суспензию бикарбоната натрия, которая образуется путем смешения технического бикарбоната натрия и маточной жидкости.

-станция фильтрации содового раствора – улучшение качества для выпускаемого бикарбоната натрия, очистка содового раствора от нерастворимых в воде веществ;

- станция карбонизации (карбонизация содового раствора с образованием бикарбоната натрия);

-станция декантации (сгущение суспензии бикарбоната натрия и слив осветленной жидкости с верхней части декантера);

-станция центрифугирования (отделение осадка бикарбоната натрия от маточной жидкости);

-станция сушки (сушка влажного бикарбоната натрия происходит во взвешенном состоянии потоком горячего воздуха, а так же в псевдоожиженном слое);

- отделение 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.

7.2.4 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 производств.

7.2.4.1 Основные технологические этапы

Сгущение дистиллерной жидкости

Исходная дистиллерная жидкость поступает с площадки содового производства с температурой не более 90 0С 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-пресса для осуществления обезвоживания посредством процесса фильтрации.

Фильтрация сгущенной суспензии

Фильтрация сгущённого шлама дистиллерной жидкости, промывка и осушка образующего осадка производится под избыточным давлением на трех мембранных фильтр-прессах компании. Процесс фильтрования включает в себя следующие стадии:

- подача суспензии в фильтр-пресс;
- фильтрация;
- предварительное прессование;

- отжим осадка в камерах фильтр-пресса мембранами;
- выгрузка отфильтрованного осадка (кека).

Отфильтрованный и отжатый осадок выпадает 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 загружается непосредственно в автотранспорт через

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% 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.

7.2.5 Соль поваренная выварочная техническая без добавок

Упаренная суспензия хлористого кальция ($CaC1_2$) с содержанием в ней кристаллов соли хлористого натрия (NaCl) в пределах (8-35) % подаётся 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 транспортёрную ленту конвейера и направляется в бункер для затаривания в разовые контейнеры.

7.2.6 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.

7.2.6.1 Основные технологические этапы

Исходный раствор хлористого кальция подаётся с участка по выработке жидкого хлористокго кальция в ёмкость. В теплообменнике раствор подогревается паром до температуры 85-105^{0}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^{0}С и давлением 4,0-5,5 кПа. Для создания кипящего слоя на распределительную решётку в период пуска сушилки-гранулятора подается ретур через бункер, а под решетку от вентилятора подаётся воздух с температурой не менее 20^{0}С и давлением 4,0-6,0 кПа. В холодный период года воздух подогревается в калорифере до температуры 20-40^{0}С путём подачи насыщенного пара в калорифер. Сушка – грануляция хлористого кальция осуществляется за счёт многократной рециркуляции частиц из кипящего слоя в фонтанирующий и обратно. Образующиеся гранулы оседают на решётку 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.

7.2.7 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. АО "Башкирская содовая компания" выпускает несколько марок белой сажи: БС-100, БС-120, Росил-175, БС-50, У-333. Одним из этапов производства белых саж является приготовление жидкого стекла плотностью в пределах (1,25-1,43) г/см3. Жидкое стекло также является потребительским продуктом и применяется в строительстве.

7.2.7.1 Основные технологические этапы

Приготовление жидкого стекла

Жидкое стекло получают растворением силиката натрия в воде в автоклавах при давлении не более 0,6 МПа (6,0 кгс/см2) и температуре в пределах (150-160) 0С. Силикат натрия грейферным краном загружается в бункер и откуда засыпается в дробилку Раздробленный силикат натрия конвейерами и элеватором подаётся в загрузочный бункер автоклава с автоматизированной крышкой с электроприводом. Для разваривания силиката натрия в автоклав подается 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/см2 и 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/см3, из мешалки-разбавителя поз.7 закачивается в автоцистерну для отправки потребителям.

Жидкое стекло для технологии, после определенной коррекции по плотности, насосом перекачивается в буферную емкость, откуда подаётся 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 самотёком сливается в ёмкость, откуда насосом подаётся в разбавитель на второе разбавление. Жидкое стекло разбавленное в разбавителе до плотности в пределах (1,058-1,117) г/см3 сливается в ёмкость и насосом подаётся в карбонизатор или в емкость для приготовления "затравки".

Приготовление "затравки"

Готовый раствор жидкого стекла со станции приготовления жидкого стекла из ёмкости центробежным насосом подаётся в ёмкость-мешалку. Из ёмкости-хранилища дробно и при постоянном перемешивании подаётся концентрированная соляная кислота с расходом не более 4 м3/ч . Полученная солянокислотная суспензия - «затравка» центробежными насосами подаётся в карбонизатор. Применение «затравки» позволяет увеличить насыпную плотность готового продукта.

Карбонизация раствора жидкого стекла

Карбонизация раствора жидкого стекла протекает в в карбонизаторах газом известково-обжигательных печей содового производства при температуре 70-850С. Газ (СО2) предварительно очищается от пыли в промывной колонне, которая орошается технической водой. Общий расход углекислого газа составляет не более 3000 м3/ч. Для поддержания заданной температуры в карбонизаторе редусмотрено автоматическое регулирование подачи пара в рубашку, давлением в 4,0-6,0 кгс/см2. Образующийся при этом конденсат отводится в ёмкость-сборник поз. 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 %) и разложении полученной суспензии силиката кальция 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 подаётся 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 производится под избыточным давлением на мембранных фильтр-прессах с гидроприводом типа ЧМ 150/40-1200М. Нейтрализованная суспензия из ёмкости периодически центробежным насосом давлением 3,0-6,0 кгс/см2 подаётся на фильтр-прессы, где происходит её 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/см2 и последняя стадия – выгрузка кека.

В процессе фильтрации под давлением в межплитном пространстве твёрдые частицы образуют лепёшку (кек), а жидкая фаза (маточник) по коллектору сливается в ёмкость с последующей откачкой в шламонакопитель "Белое море". Промывка кека производится при поджатых мембранах. На промывку кека подаётся подогретая техническая вода давлением 6,0-8,0 кгс/см2. После окончания промывки начинается прессование кека мембранами. Для прессования под мембраны подаётся сжатый воздух от компрессора фильтр-пресса ЧМ с расходом не более 14 м3/ч. После прессования производится 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 решётку приёмного бункера под фильтр-прессом и по течке выгружается в репульпаторы. Для репульпирования осадка диоксида кремния в репульпаторы подаётся пульпа мокрой очистки или подогретая техническая вода. Для ускорения процесса репульпирования осадка установлены центробежные насосы, которые циркулируют суспензию из репульпаторов через приёмный бункер фильтр-прессов. Репульпированная суспензия откачивается из репульпаторов в ёмкость-мешалку, откуда перекачивается на вибросито, где происходит отделение суспензии от примесей. Суспензия, прошедшая сквозь сетки, самотёком собирается в ёмкость, а примеси не прошедшие через сетки, поступают на троммель, где ещё раз происходит разделение: примеси – в ёмкость с мешалкой, суспензия – в другую ёмкость. Промытая от хлоридов и репульпированная суспензия диоксида кремния далее подаётся на сушку.

Сушка, газоочистка, упаковка

Газ природный из ГРП, с давлением 0,3-0,4 кгс/см2, с расходом 600-800м3/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 - 125-1750С. Суспензия белой сажи подаётся с расходом 5,5-7,0 м3/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, очищает поток белой сажи от магнитных включений и представляет собой электромагнит. Далее белая сажа поступает в приёмный бункер станции упаковки готового продукта. Отходящие топочные газы, запылённые белой сажей, направляются на первую ступень системы сухой газоочистки в батарейные циклоны Осевшая белая сажа из низа 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 мокрой газоочистке в скоростном промывателе типа СИОТ с трубой Вентури. Для мокрой очистки газа от пыли белой сажи используется техническая вода расходом 8-12 м3/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.

Применяемое оборудование на разных стадиях технологического процесса и его характеристики приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Применяемое оборудование на разных стадиях технологического процесса и его характеристики

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Абсорбция: Аммиачный способ получения	Колонна абсорбционная	Вертикальый аппарат, состоящий из ряда аппаратов d=2800мм H=48000мм
Дистилляция: Аммиачный способ получения	Элемент дистилляции	Вертикальный аппарат состоящий из ряда аппаратов, включающий дополнительно смеситель с мешалкой и испаритель, d=3000/3400мм H=48000мм
Карбонизация: Аммиачный способ получения	Карбоколонна	Цилиндрический аппарат колонного типа, состоящий из ряда чугунных бочек (царг). Состоит из трех зон: холодильная, абсорбционная и сепарационная. Диаметр 2680/2800 мм Высота 28000 мм
Фильтрация: Аммиачный способ получения	Барабанный вакуум-фильтр	Марка БЯН-180 Габаритные размеры: Длина=3300 мм Ширина=4400 мм Высота=3000 мм Барабан: Диаметр 1800 мм Ширина 1000 мм. Площадь фильтрации 5,6 м2
Содорастворение: Растворение некондиционной соды	Шнек-растворитель	Горизонтальный аппарат с перемешивающим устройством лопастного типа. Габаритные размеры: 4150x1000x1000 мм

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Рассолоочистка: Очистка рассола	Реактор	Вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими и приварными днищем и крышкой, Вместимость 123 м³ Габаритные размеры: ф=4600 мм H=9800 мм $P_{раб.}$=налив $T_{раб.}$= 17 °С
Рассолоочистка: Очистка рассола	Отстойник Дорра	Вертикальный аппарат с гребковой фермой. Вместимость 2000м3. Габаритные размеры: d=18000 мм H=центральной части 6740 мм H=конической части 1680 мм $P_{раб.}$=налив
Обжиг известняка	Известковые печи	Вертикальный аппарат для обжига известняка. Высота 18 м Диаметр - 4,5 м
Процесс получения карбоната натрия путем термического разложения бикарбоната натрия в содовых печах и паровых кальцинаторах.	Содовая печь	D=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
Производство соды кальцинированной марки А		
Процесс получения моногидрата из легкой соды и конденсата (содового раствора)	Кристаллизатор паровых кальцинаторов	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

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Процесс получения моногидрата из легкой соды и конденсата (содового раствора)	Кристаллизатор: содовых печей:	Диаметр Д = 2800 мм Длина $L_{4\div5}$ = 6300 мм Частота вращения n.= 960 об/мин Мощность двигателя N = 75 кВт
Сушка и удаление кристаллизационной воды из кристаллического моногидрата	Паровой кальцинатор ПК-5, ПК-6, ПК-11	Диаметр Д = 2600 мм Длина L = 20 000 мм
	Содовая печь	Диаметр $Д_у$ =2800 мм Длина L = 27000 мм
Производство натрия двууглекислого (очищенный бикарбонат натрия)		
Карбонизация	Карбонизационная колонна	Цилиндрический вертикальный аппарат колонного типа, состоящий из чугунных бочек-царг. Габаритные размеры: Диаметр 2680мм Высота 28800мм
Отделение кристаллов бикарбоната натрия от маточной жидкости	Центрифуга	Марка ФГН-2001К-01 Производительность 4,15 т/ч Габаритные размеры с приводом: Длина 4240 мм Ширина 4660 мм Высота 4550 мм
Сушка влажного бикарбоната натрия потоком горячего воздуха	Вертикальная аэрофонтанная сушилка	Вертикальный аппарат Производительность 6,97 т/ч Габаритные размеры: Высота 22060 мм Диаметр низа 650 мм Диаметр верха 1200 мм
Производство минерального продукта содового производства		
Сгущение: Осаждение твердой фазы дистиллерной жидкости	Сгуститель	Диаметр – 22 м. Производительность 2000$м^3$/ч. Площадь «постели» осаждения – 380 $м^2$.

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Разделение сгущенной суспензии: фильтрация под давлением	Мембранный фильтр-пресс	Поверхность фильтрации– 650 м^2 Объем–8800 л. Производительность по твердому 1200 т/сут.
	Сборник сгущенной суспензии	Объем 100 м^3
	Емкость-сборник для осветленной ДЖ и фильтрата	Объем 250 м^3
Регенерация фильтровальных салфеток: Промывка водой и раствором соляной кислоты	Емкость воды для промывки фильтровальной ткани	Объем 25 м^3
	Емкость соляной кислоты для промывки фильтров	Объем 10 м^3
Производство соли поваренной выварочной технической без добавок		
Фильтрация (разделение) упаренной суспензии хлористого кальция ($CaCl_2$) от образовавшегося в ней осадка хлористого натрия (NaCl)	Центрифуга	Тип ФГН 2001К-01 $D_{внутр.}$=2000 мм $L_{ротора}$=910 мм
Производство гранулированного хлористого кальция		

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Сухая очистка дымовых газов и воздуха: сухая газоочистка	Циклон абразивостойкий СЦН-50-2800	Одиночный циклон. Перенесение частиц пыли в зону осаждения за счет центробежных сил и силы тяжести. D=2800 мм Q=77545 м^3/ч
Мокрая очистка дымовых газов и воздуха: мокрая газоочистка	Скруббер Вентури	Орошающая жидкость - раствор не менее 12% $CaCl_2$ Труба Вентури, сепаратор D=3200 мм Q=75000 м^3/ч
Производство белых саж и жидкого стекла		
Приготовление жидкого стекла: дробление	Дробилка щёковая	Тип СМД-109 Производительность Q=30 м^3/ч
Приготовление жидкого стекла: развариваниe силикатаглыбы	Автоклав с автоматизированной крышкой	V = 25 м^3 H =7370 мм
Приготовление жидкого стекла: разбавление	Мешалка-разбавитель жидкого стекла	Индекс 1203-50-0,6-СА10 V=50 м^3 Мешалка турбинная n = 50 об/мин
Приготовление жидкого стекла: фильтрация	Фильтр-пресс	Тип РЗМ-80-1К-01 Площадь поверхности фильтрования - 80 м^2
Получение суспензии осаждённого диоксида кремния:	Ёмкость с мешалкой	Индекс 1203-32.0,6-СА10 V = 25 м^3 Мешалка турбинная n = 64 об/мин

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
приготовление "затравки"		
Получение суспензии осаждённого диоксида кремния: Очистка газа CO2	Колонна промывная	V= 4,6 м^3 оборудована труборешётчатыми тарелками
Получение суспензии осаждённого диоксида кремния: карбонизация раствора жидкого стекла	Мешалка-карбонизатор	Индекс 1223,2-50.06-СА10 V = 50 м^3; Мешалка турбинная 50 об/мин
Очистка суспензии диоксида кремния от соды методом нейтрализации: нейтрализация суспензии соляной кислотой	Мешалка-нейтрализатор	V=6 м^3 гуммировка кислотоупорным кирпичом
Фильтрация суспензии и промывка кека (отфильтрованного осадка белой сажи) от ионов хлора: фильтрация	Фильтр-пресс мембранный с гидроприводом	Тип ЧМ 150/40-1200М Поверхность фильтрации F = 150 м^2 Количество: - камерных плит – 34 шт. - мембранных плит – 33 шт
Репульпация осадка (растворение кека белой сажи): репульпация	Мешалка-репульпатор	Индекс 8003-6,3.0-СА10 V = 6,3 м^3 Мешалка турбинная 130 об/мин

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
Репульпация осадка (растворение кека белой сажи): очистка суспензии от примесей	Вибросито, Троммель	Q = 20 м^3/ч
Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: обезвоживание суспензии диоксида кремния	Сушилка	Тип ЖТ 5-01РЦ 12,5-1100 ВК-11 Производительность Q = 32 т/ч
Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: сухая газоочистка	Циклон батарейный	БЦ-2-7х(5+3)
Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: очистка от магнитных включений	Сепаратор магнитный	Тип СМК-400 Напряжённость магнитного поля - 400 мТл
Сушка суспензии белой сажи и газоочистка: мокрая газоочистка	Промыватель скоростной	Типа СИОТ с трубой Вентури
Упаковка и складирование готового продукта: фасовка продукта	Расфасовочная машина	Производительность Q = 60-70 мешков/ч
Упаковка и складирование готового продукта: очистка	Пневмопленочный аппарат ППКА-6	Полки внутри, по высоте аппарата в шахматном порядке

Наименование этапа производства	Вид оборудования	Характеристики оборудования
аспирационного воздуха		

7.3 Нормы расхода сырья и энергоресурсов

Нормы расхода сырья, энергоресурсов и вспомогательных материалов на производство 1 тонны гидрокарбоната натрия 100% Na_2CO_3 при выработке соды кальцинированной марки Б приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Нормы расхода сырья, энергоресурсов и вспомогательных материалов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 тонну бикарбоната натрия, 100% Na_2CO_3		
	По проекту	Мин.	Макс.
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 25,5 % NH_3, кг/т	9,79	9,8	15,5
Аммиак водный технический (аммиачная вода), 100 % NH_3, кг/т	-	2,5	3,95
Гидросульфид натрия технический, 22 % NaHS, кг/т	6,8	5,5	5,86
Гидросульфид натрия технический, 100 % NaHS, кг/т	-	1,21	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	5,03	4,99	5,06

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 тонну бикарбоната натрия, 100% Na_2CO_3		
	По проекту	Мин.	Макс.
Рассол очищенный 100 NaCl, т/т	-	1,55	1,57
Пар на общий выпуск, Гкал/т	1,2	1,18	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, кВтч/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 7.3.

Таблица 7.3 – Нормы расхода сырья, энергоресурсов и вспомогательных материалов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 $м^3$ Очищенного рассола	
	По проекту	Достигнутые
Сырой рассол 310 г/л, $м^3/м^3$	1,018	1,02
Жженая известь 85 % CaO, $кг/м^3$	0,90	0,94
Жженая известь 100 % CaO, $кг/м^3$	-	0,68
Кальцинированная сода 100 % Na_2CO_3, $кг/м^3$	4,0	4,11
Праестол, $г/м^3$	-	1,7

Вода оборотная, $м^3/м^3$	0,0093	0,0092
Электроэнергия на перекачку, $кВтч/м^3$	-	1,5
Электроэнергия на очистку рассола, $кВтч/м^3$	-	0,175

Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов на производство 1 тонны соды кальцинированной марки Б в пересчёте на 100% Na_2CO_3 при выработке соды марки Б приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 – Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 тонну соды кальцинированной марки Б 100% Na_2CO_3		
	По проекту	Мин.	Макс.
Сырьё			
1. Гидрокарбонат натрия технический, 100 % Na_2CO_3, т	-	1,0	1,0
Энергоресурсы			
2. Газ природный (условного топлива) на содовую печь, кг у.т.	-	106,75	126,0
3. Пар на паровые кальцинаторы, Гкал	-	1,135	
4. Электроэнергия на кальцинацию, кВтч/т	-	11,07	14,5

Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов на производство одной тонны соды кальцинированной марки А в пересчёте на 100% Na_2CO_3 приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – Нормы расхода сырья, топлива и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 тонну соды кальцинированной марки А 100% Na_2CO_3	
	По проектной документации	Достигнутые
1. Сода кальцинированная 100 % Na_2CO_3 марка Б, т	1,006	1,006
2. Газ природный , $м^3$ 1,4 квартал 2,3 квартал	50,4	 30,6 28,38
3. Пар острый на паровой кальцинатор, Гкал	0,365	0,365
4. Вода оборотная, $м^3$	12,1	5,0
5. Вода речная, $м^3$	5,0	5,0
6. Вода химически очищенная, $м^3$	0,06	0,2
7. Электроэнергия, кВтч	32,4	17,0

Нормы расхода основного сырья, вспомогательных материалов и энергоресурсов, достигнутые на 01.01.09 для производства 1 т ЖХК в пересчете на 32 % $CaCl_2$ представлены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 – Нормы расхода основного сырья, вспомогательных материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	Норма расхода	
	По проекту на 1 т 100 % $CaCl_2$	Достигнутая на 01.01.09 г на 1 т 32% $CaCl_2$
Жидкость дистиллерная, $м^3$/т При плотности ДЖ-1,13т/$м^3$, т/т	9,4 -	3,18 3,593
Электроэнергия, кВтч/т	89,3	33,2
Пар t=100 ^{0}C, P=0,15 МПа и пар	4,057	1,108

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	Норма расхода	
	По проекту на 1 т 100 % $CaCl_2$	Достигнутая на 01.01.09 г на 1 т 32% $CaCl_2$
t=158 ^{0}C, P=0,6 МПа (суммарно), Гкал/т		
Пар на хим. промывку, Гкал/1 промыв		0,63
Вода оборотная, м^3/т	278,6	54,8
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 гранулированного хлористого кальция 100% $CaCl_2$ представлены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 т 100 % $CaCl_2$	
	Попроекту	Достигнутые
Кальций хлористый технический жидкий, в пересчёте на 32 % $CaCl_2$, т	3,13	3,6
Электроэнергия, кВтч/т	141,636	141,625
Пар (суммарный), Гкал/т P=0,6 МПа, t=158 ^{0}C P=0,25 МПа, t=127 ^{0}C	0,183	0,166
Природный газ, кг усл.т/т	231,5	235,0
Вода оборотная, м^3/т	2,7	1,8

Нормы расхода сырья и энергоресурсов на производство 1 тонны очищенного бикарбоната натрия в пересчёте на 100% $NaHCO_3$ приведены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода на 1 тонну очищенного бикарбоната натрия на 100% $NaHCO_3$		Примечание
	По проекту	Достигнутые (на момент составления технологического регламента	
Сода кальцинированная марка Б хлориды н/б 0,15% 100% Na_2CO_3, т	-	0,649	
Содовый раствор с ДКБ на ОБН, т	-		
Углекислый газ,тм^3	-	0,89	
Электроэнергия ЦЭС, квтч/т	-	0,040	
Вода речная, тм^3	-	0,001278	
Вода оборотная содового производства, тм^3	-	0,001278	
Вода химочищенная, тм^3	-	0,0011	
Тепловая энергия (пар)	-	0,44 0,497	2,3квартал 1,4квартал
Мешок из бельтинга 800*800, шт	-	0,0690	
Рукав из байки ч/ш 200*2400, шт	-	0,0018	

7.4 Текущие уровни эмиссии при производстве соды

7.4.1 Выбросы в атмосферу при производстве соды

Выбросы в атмосферу при производстве соды представлены в таблице 7.9

Таблица 7.9 – Выбросы в атмосферу при производстве соды

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Выбросы			Комментарии	
		Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции, кг/т			Источники выброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ
		Мин.	Макс.	Средн.		
1	2	3	4	5	6	7
Производство соды кальцинированной, в том числе бикарбоната натрия						
Азота диоксид	Нет		0,53	0,53	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-010-04)
Азота оксид	Нет		0,087	0,087	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	

Аммиак	Регенерация и возврат в производственный цикл (абсорбция) Промыватели газа колонн, промыватели вакуум-фильтров		0,37	0,37	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Фотометрический метод (М-11) с реактивом Несслера
Карбонат натрия (динатрий карбонат)	Фильтрация. Рукавные фильтры		0,094	0,094	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Весовой метод ПНД Ф 12.1.2-99
Натрий гидрокарбонат	Скруббер пенный, рукавный фильтр, пенный газоочиститель		0,03	0,03	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Весовой метод ПНД Ф 12.1.2-99

Серы диоксид	Нет		0,21	0,21	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-014-08)
Гидросульфид	Нет		0,01	0,01	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	фотоколориметрический метод с отбором проб в поглотители Рыхтера (М-1)
Углерода оксид	Нет		27,76	27,76	Производство соды кальцинированной и бикарбоната натрия	Метод с использованием индикаторных трубок (МВИ 1-06) Метод с использованием индикаторных трубок (СТО МИ 2606-2013)
Выбросы при производстве хлористого кальция						
NO_2	Нет		0,09 (на 1 тонну ХК)	0,09	Производство хлористого кальция (ХК)	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-010-04)

NO	Нет		0,02 (на 1 тонну ХК)	0,02	Производство хлористого кальция	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-010-04)
CO	Нет		0,12 (на 1 тонну ХК)	0,12	Производство хлористого кальция	Метод с использованием индикаторных трубок (МВИ 1-06)
Кальций дихлорид	Установка мокрой очистки газа после сушилки-гранулятора от пыли кальция хлорид		1,2 (на 1 тонну ХК)	1,2	Производство хлористого кальция	Весовой метод ПНД Ф 12.1.2-99
Выбросы при производстве белых саж						
NO_2	Нет		5,76 (на 1 тонну УБС)	5,76	Производство углекислотных белых саж (УБС)	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-010-04)
NO	Нет		1,94 (на 1 тонну УБС)	1,94	Производство углекислотных белых саж	Фотометрический метод (ПНД В МСУ Ф 2-010-04)

Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 процентов	Циклон-промыватель СИОТ с трубой Вентури. Пневмопленочный аппарат ППКА-6		20,97 (на 1 тонну УБС)	20,97	Производство углекислотных белых саж	Весовой метод (ГОСТ Р 50820-95, ПНД Ф 12.1.2-99)
CO	нет		126,77 (на 1 тонну УБС)	126,77	Производство углекислотных белых саж	Метод с использованием индикаторных трубок (МВИ 1-06)

7.4.2 Обращение со сточными водами

Постоянные сбросы (без возврата в технологический процесс) в производстве соды представлены в таблице 7.10.

Таблица 7.10 – Постоянные сбросы (без возврата в технологический процесс) в производстве соды

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Производство соды кальцинированной включая все производственные подразделения							
Аммоний-ион	Нет	0,0005	0,0111	0,015	Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений	Фотометрический (ПНД Ф 14.1:2.4.262-10)	Водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Кальций Ca^{2+}	Нет	0,042	1,82	0,32	Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений	Титриметрический (ПНД Ф 14.1:2:3.95-97)	Водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Сульфат-анион (сульфаты)	Нет	0,13	2,11	0,31	Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений	Фотометрический (ПНД Ф 14.1:2.159-2000)	Водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Хлорид-анион (хлориды)	Нет	0,10	5,23	0,70	Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений	Меркуриметрический ПНД Ф 14.1:2.4.111-97	Водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Взвешенные вещества	Фильтрация	0,01	1,28	0,15	Оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения оборудования, смывы с полов производственных помещений,	Гравиметрический (ПНД Ф 14.1:2.4.254-2009)	Водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Сухой остаток	Фильтрация	0,84	11,25	1,74	оборотная и отходящая речная вода с теплообменных аппаратов, вода после охлаждения роликов содовых печей, смывы с полов производственных помещений,	Гравиметрический метод ПНД Ф 14.1:2:4.114-97	Водный объект
Производство соды кальцинированной включая все производственные подразделения, с учетом дистиллерной жидкости							
Cl^-	Осаждение, усреднение	451,2	569,9	510,6	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости	Меркуриметрический ПНД Ф 14.1:2.4.111-97	Шламонакопитель «Белое море», водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
NH_4^+	Осаждение, усреднение	0,07	0,34	0,20	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости	Фотометрический (ПНД Ф 14.1:2.4.262-10)	Шламонакопитель «Белое море», водный объект
Кальций Ca^{2+}	нет	154,0	195,8	174,9	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости,	Титриметрический (ПНД Ф 14.1:2:3.95-97)	Водный объект
Сульфат-анион (сульфаты)	нет	1,8	4,6	3,2	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости	Турбодиметрический (ПНД Ф 14.1:2.159-2000)	Водный объект
Взвешенные вещества	Осаждение	0,3	0,4	0,34	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости	Гравиметрический (ПНД Ф 14.1:2.4.254-2009)	Шламонакопитель «Белое море», водный объект

Наименование загрязняющих веществ	Метод очистки, повторного использования	Сбросы			Комментарии		
		Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции (кальцинированная сода марки Б), кг/т			Источники сброса/стадия процесса	Метод определения загрязняющих веществ	Примечание/информация о том, куда направляются сточные воды с производства и сточные воды после очистки
		Мин	Макс	Средн			
1	2	3	4	5	6	7	8
Сухой остаток	Осаждение	607,6	768,8	688,2	Отделение Карбонизации и перекачивания дистиллерной жидкости	Гравиметрический метод ПНД Ф 14.1:2:4.114-97	Шламонакопитель «Белое море», водный объект

7.4.3 Отходы производства соды

В ходе очистки и промывки технологического оборудования производства кальцинированной соды образуются шлам очистки дистиллеров. Отходы вывозятся автотранспортом на шламонакопитель «Белое море» для размещения (хранения) или передаются в сторонние организации для размещения, обезвреживания.

При производстве гранулированного хлористого кальция образуется отход в виде осадка кальцийсодержащих солей. Отход размещается в шламонакопителе «Белое море»

7.5 Определение наилучших доступных технологий при производстве соды

Существенно новых технологий в производстве кальцинированной соды на основе аммиачно-содового метода с 1977 предложено не было, однако, учитывая опыт в производстве кальцинированной соды в мире ряд улучшений направлены на снижение количества отходов.

В данный момент реализуются следующие мероприятия:

– строительство отделения фильтрации дистиллерной жидкости, направленное на решение проблемы утилизации отходов содового производства;

– внедрение автоматизированной системы управления содовым производством, направленное на оптимизацию управления технологическими процессами, экономию сырьевых и энергетических ресурсов;

– внедрение сушилки кипящего слоя для очищенного бикарбоната натрия, направленное на улучшение потребительских качеств пищевой соды;

– замена элементов колонного оборудования на модернизированное;

– расширение производства хлористого кальция с получением товарного продукта из стоков производства кальцинированной соды.

Технологии постоянно совершенствуются, существуют разработки и предложения по дальнейшей модернизации действующих агрегатов, что применимо при модернизации существующих и сооружения новых предприятий. Важно, чтобы они проектировались на отечественном оборудовании, так как в этом случае они будут иметь преимущество перед западными по капитальным и эксплуатационным затратам.

7.6 Наилучшие доступные технологии при производстве соды

Ряд улучшений в процессе аммиачно-содового производства, направлены на повышение эффективности процессов и увеличения объемов производства соды:

– утилизация избытка CO2 из аммиачного способа производства;

– усовершенствования технологии на стадии карбонизации.

7.6.1 Утилизация избытка CO_2 из аммиачного способа производства

Интеграции завода по производству кальцинированной соды с заводом по производству аммиака существенно сократило 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. Пример такого производства: на содовом заводе в городе Халдия, Индия. Это нововведение может улучшить энергоэффективность в содовой промышленности и, в то же время, позволит снизить выбросы углекислого газа в атмосферу.

7.6.2 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) позволит эффективнее использовать оборудование в системе очистки от накипи.

7.7 Экономические аспекты реализации наилучших доступных технологий при производстве соды

Основные экономические аспекты реализации наилучших доступных технологий состоят в улучшении использования сырья и энергии, и в уменьшении влияния содового производства на окружающую среду.

С помощью усовершенствования технологии на стадии карбонизации, как было описано выше, позволяет:

• увеличить время непрерывной работы колонн (более 8 месяцев);

• улучшить производительность охлаждения примерно на одну десятую

• снизить стоимость оборудования и значительно увеличить мощность до 500 тонн соды в день на одну карбонизационную колонну.

Реализация этого метода имеет следующие преимущества:

• за счет увеличения производительности секции карбонизации производительность всего завода кальцинированной соды будет возрастать, снижая влияние производства кальцинированной соды на окружающую среду

• характеристики кристаллов осажденного сырого бикарбоната натрия будут более предсказуемы, размеры и формы кристаллов более однородны, это позволяет сократить энергозатраты на стадии кальцинации • снижение производственной себестоимости кальцинированной соды.

7.8 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 (CaC_{12} — 115,4 г/л; NaCl - 67,60 г/л; $Ca(OH)_2$ - 1,11 г/л; Na_2S0_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 CaC_{12} : H_20_2 = 1:1; CaCI2 : NH_3 = 1:1; температура H_20_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 CaC_{12} : H_20_2 = 1:1; $CaCl_2$: NaOH = 1:1,5; температура H_20_2 в интервале от минус 9 до 0 °С; pH реакционной 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., срок окупаемости капитальных вложений составит 0,84 г, экономическая эффективность от реализации проекта составит 1,19 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 м3/т соды. Предотвращенный экологический ущерб составит 5250216,46 тыс. руб.

Многие данные, приведенные в этом разделе,в полной мере не изучены и могут носить только информативный характер.

Раздел 8. Производство соединений хрома

8.1 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 (хромный 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 справочника НДТ мы рассмотрим наилучшие доступные технологии производства основных крупнотоннажных соединений хрома:

- хромата натрия.
- бихроматов натрия / калия.
- хромного ангидрида.
- окиси хрома (металлургической и пегментной).

Остальные соединения хрома, такие как хромовый дубитель для кожевнической 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 IV) 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 используется применяют для выплавки 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.

Основные производители соединений хрома в РФ представлены в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Перечень предприятий – производителей соединений хрома

№ п/п	Предприятие	Мощность (номинальная) по хромовой руде, т/год	Перечень производимой продукции
1	АО «Новотроицкий завод хромовых соединений» г. Новотроицк	96 400	Монохромат натрия Бихромат натрия валовый Хромовый ангидрид Окись хрома металлургическая Окись хрома пегментная и др.
2	ЗАО «Русский хром 1915»	-	Монохромат натрия Бихромат натрия валовый Бихромат калия Хромовый ангидрид Окись хрома металлургическая Окись хрома пегментная и др.

8.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве соединений хрома на предприятиях Российской Федерации

8.2.1 Используемое сырье и требования к качеству производимой продукции

Исходным сырьем для производства соединений хрома является хромовая руда. Месторождения хромовых руд России подразделяются на промышленные типы, приведенные в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – 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
Стратиформный	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

Промышленный тип месторождений	Рудноформационный тип месторождений	Природный (минеральный) тип руд	Содержание Cr_2O_3 в рудах, %	Промышленный (технологический) тип руд	Примеры месторождений
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.

Качество производимых хромовых соединений регламентируется следующими государственными стандартами:

- Бихромат натрия технический (дихромат натрия), ГОСТ 2651-78
- Окись хрома техническая (металлургическая), ГОСТ 2912-79
- Окись хрома техническая (пигментная), ГОСТ 2912-79
- Бихромат калия технический, ГОСТ 2652-78

• Ангидрид хромовый технический, ГОСТ 2548-77.

8.3 Описание технологических схем, используемых при производстве соединений хрома

Упрощенная схема связи основных производств соединений хрома между собой представлена на рисунке 8.1.



Рисунок 8.1 – Упрощенная схема связи производств основных соединений хрома между собой

8.3.1 Установки получения монохромата натрия

Данные установки используются на всех предприятиях, производящих соединения хрома, независимо от производительности и способа организации процесса.

Принципиальная схема получения раствора монохромата натрия представлена на рисунке 8.2.

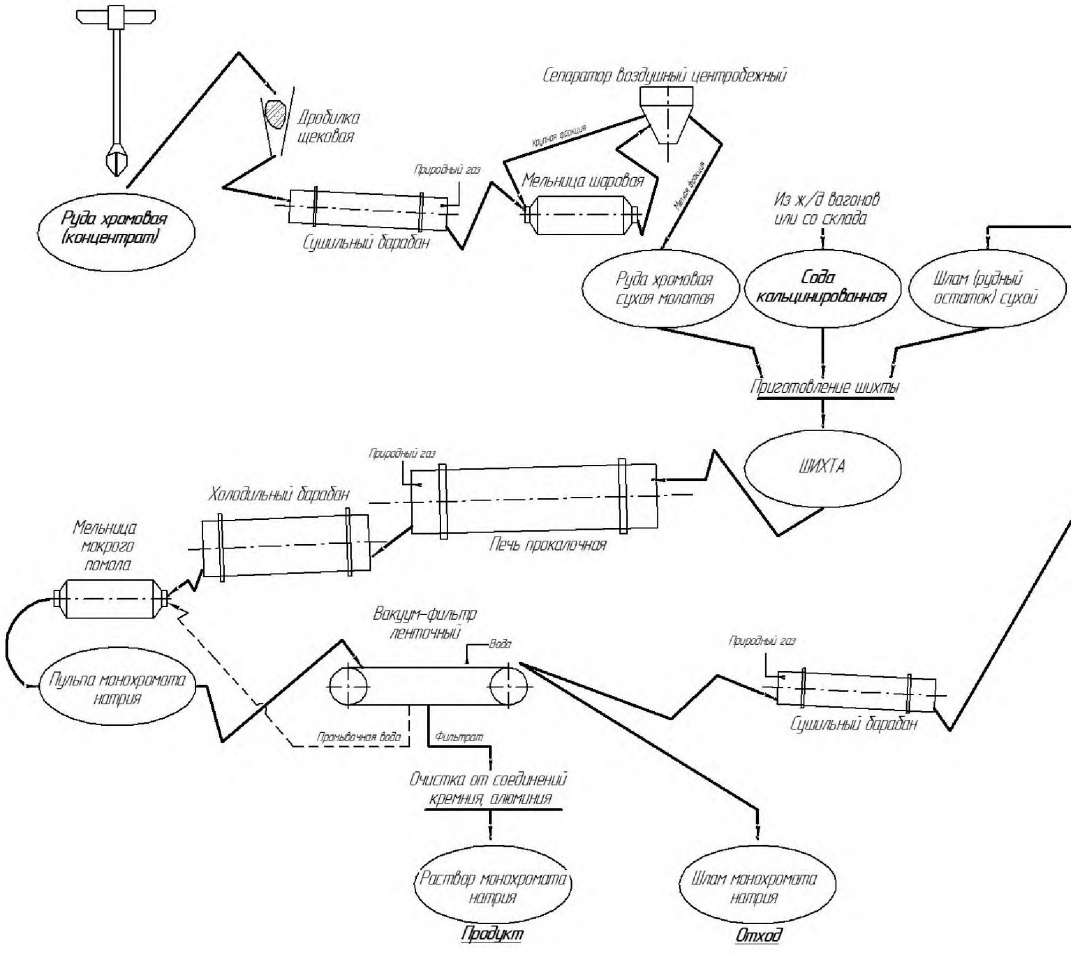


Рисунок 8.2 – Принципиальная схема получения раствора монохромата натрия (бездоломитовый метод)

На данный момент существуют два варианта технологии получения раствора монохромата натрия:

- классическая схема, с использованием доломита и известняка, смешиваемого с хромовой рудой перед печами прокаливания;

- бездоломитная технология, с использованием кальцинированной соды.

И в том и в другом случае процесс производства осуществляется непрерывным методом.

Независимо от технологии, первой стадией процесса является подготовка хромовой руды. Подготовка руды состоит из нескольких последовательных стадий, а именно, дробление руды до величины кусков менее 25 мм, сушка руды в барабанных или иных

типах сушилок, измельчение и классификация до тонкости помола материала 96 % менее 71 мкм.

Размолотая хромовая руда смешивается с доломитом и известняком (классическая схема) или с кальцинированной содой (бездоломитный метод), а также с сухим шламом (рудным остатком от производства монохромата натрия) и направляется на стадию окислительной прокалки.

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 вращающееся 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 в мельнице мокрого помола. 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 так же другие натриевые соли – силикаты и алюминаты натрия.

Раствор монохромата натрия получают отделением его от твердой части (шлама), а так же отмывкой шлама от соединений шестивалентного хрома на ленточных вакуум-фильтрах.

Полученный раствор монохромата натрия подлежит очистке 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 направляется на приготовление шихты.

Не используемый шлам монохромата натрия направляется на шламохранилище предприятия.

Произведенный в процессе раствор монохромата натрия направляется на установки получения бихромата натрия.

8.3.2 Установки получения бихромата натрия

Принципиальная схема получения бихромата натрия представлена на рисунке 8.3.

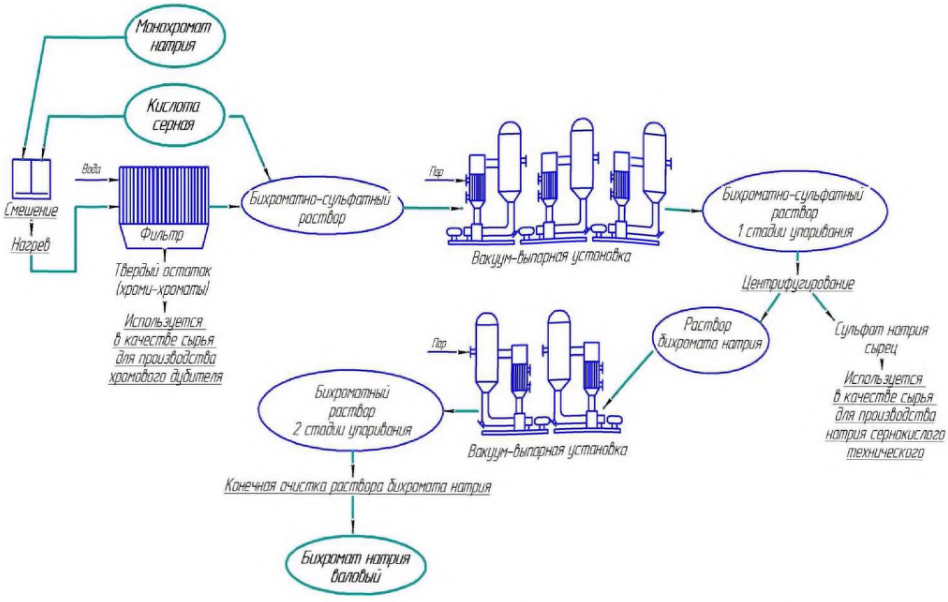


Рисунок 8.3 – Принципиальная схема производства бихромата натрия

Исходными материалами в производстве валового бихромата натрия является монохромат натрия и серная кислота концентрированная. Так же 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 является 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 до концентрации по CrO_3 560 г/л, 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.

На второй стадии концентрирование ведут до концентрации по CrO_3 1050 г/л. Концентрированный 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.

8.3.3 Установки получения хромового ангидрида

Принципиальная схема получения хромового ангидрида представлена на рисунке 8.4.

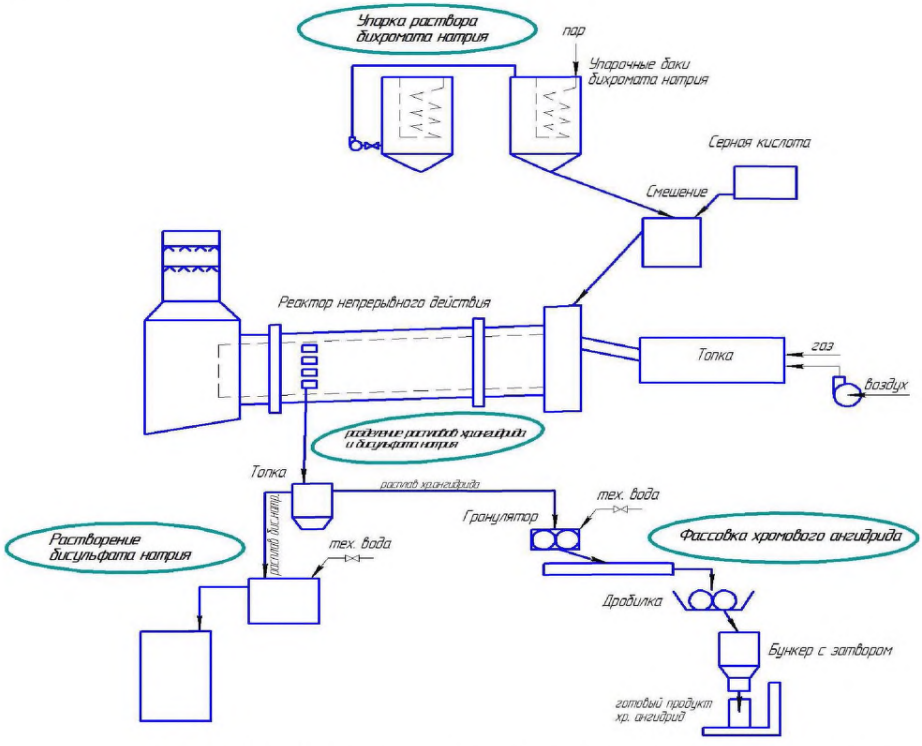


Рисунок 8.4 – Принципиальная схема производства хромового ангидрида

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 упарива-

ется 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 осуществляется 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.

8.3.4 Установки получения окиси хрома металлургической/пигментной

Принципиальная схема получения металлургической окиси хрома представлена на рисунке 8.5.

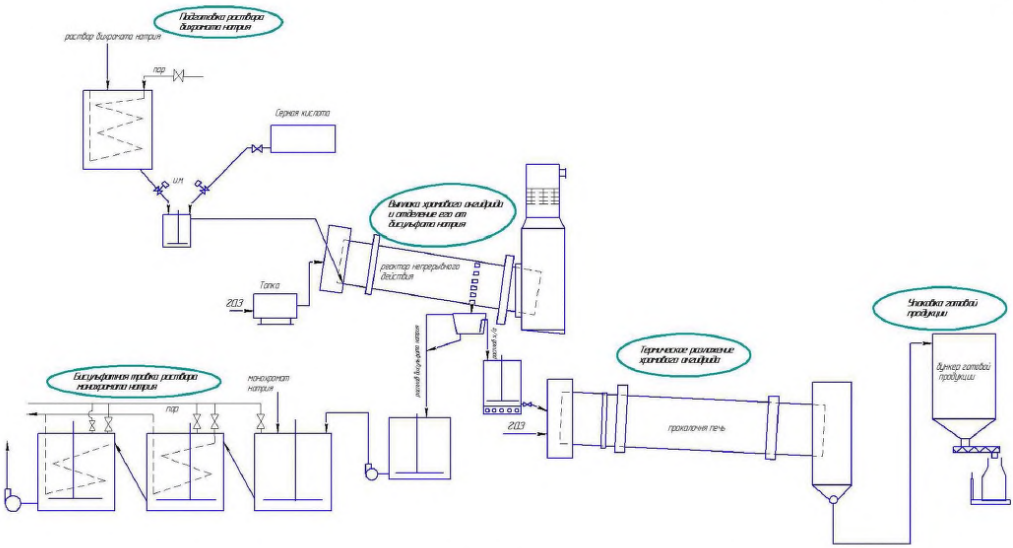


Рисунок 8.5 – Принципиальная схема производства металлургической окиси хрома

Принципиальная схема получения пигментной окиси хрома представлена на рисунке 8.6

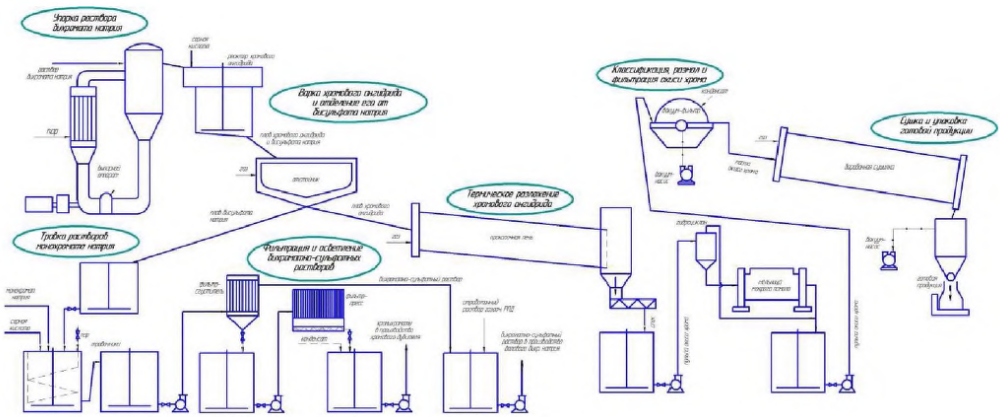


Рисунок 8.6 – Принципиальная схема производства пигментной окиси хрома

И в том и другом случае первой стадией процесса является получение плава хромового ангидрида.

В случае получения металлургической окиси хрома процесс ведут непрерывно. Аппаратурное оформление данной стадии соответствует, схеме описанной в предыдущем разделе.

В случае получения пигментной окиси хрома процесс ведут в периодическом режиме, используя реактора с перемешивающими устройствами.

Далее и в том и в другом случае, по окончании отстоя, хромовый ангидрид сливается в прокалочную печь. Процесс получения окиси хрома методом термического разложения хромового ангидрида можно охарактеризовать следующим суммарным уравнением:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Требования по качеству для разных сортов окиси хрома определяют способ подачи хромового ангидрида на стадию термического разложения. Образовавшаяся в процессе термического разложения хромового ангидрида окись хрома в случае металлургического сорта сразу фасуется и направляется на склад. В случае же пигментной окиси хрома необходимо прохождение нескольких дополнительных ступеней процесса.

Вследствие требований, предъявляемых к марке пигментной окиси по массовой доле водорастворимых и летучих веществ и дисперсности, 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.

8.3.5 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 так же 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 проедствалена на рисунке 8.7.

8.3.6 Достигнутые показатели по потреблению сырья и энергоресурсов

Данные по нормам расхода сырья и энергоресурсов в производстве соединений хрома представлены в таблицах 8.3 и 8.4.

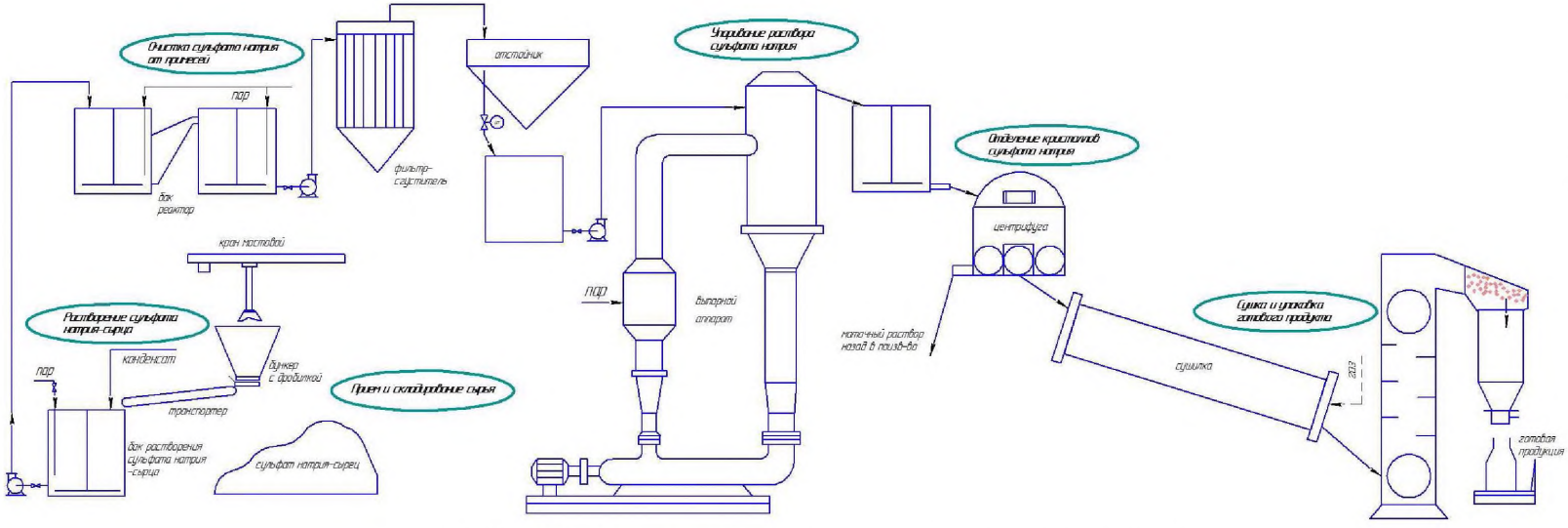


Рисунок 8.7 – Принципиальная схема производства сульфата натрия

Таблица 8.3 – Нормы расхода сырья в производстве соединений хрома

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Примечание
Производство монохромата натрия				
Руды хромовая (концентрат) (в пересчете на 50% Cr_2O_3)	т.	1,4	1,47	Расход приведен на производство 1 т. продукции (в пересчете на 75,5% CrOз)

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Примечание
Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na_2CO_3)	т.	1,08	1,11	Расход приведен на производство 1 т. продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)
Производство бихромата натрия				
Монохромат натрия (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т.	1,015	1,019	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т.	0,454	0,454	
Производство хромового ангидрида				
Бихромат натрия валовый (в пересчете на 75,5% CrO_3)	т.	1,591	1,593	
Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)	т.	0,495	0,5	
Производство металлургической окиси хрома				
Бихромат натрия валовый	т	2,06	2,06	Расход приведен на производство 1 т. продукции (в пересчете на 75,5% CrO_3)

ИТС 4-2016

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Примечание
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)
Производство пигментной окиси хрома				
Бихромат натрия валовый	т	2,06	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)
Производство сульфата натрия				
Сульфат натрия-сырец	т	1,05	1,05	
Бисульфит натрия, 100%	т	0,012	0,012	

Наименование материальных/ энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов в год	Примечание
Сульфит натрия, 100%	т	0,01	0,01	
Кислота серная техническая, 100%	т	0,01	0,01	
Сода кальцинированная, 100 %	т	0,004	0,004	

Таблица 8.4 - Нормы расхода энергоресурсов в производстве соединений хрома

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Производство монохромата натрия			
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 бихромата натрия			
Электроэнергия	кВт*ч/т	135	157
Теплоэнергия	Гкал/т	2,51	2,7
Техническая вода	м.куб/т	0,35	0,35
Производство хромового ангидрида			
Электроэнергия	кВт*ч/т	222	242
Теплоэнергия	Гкал/т	0,72	0,92
Топливо (природный газ)	м.куб/т	172	188
Техническая вода	м.куб/т	6,5	9,5
Производство металлургической окиси хрома			
Электроэнергия	кВт*ч/т	380	410
Теплоэнергия	Гкал/т	2,2	2,4
Топливо (газ природный)	м.куб./т	682	718

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Техническая вода	м.куб./т	11	11
Производство пигментной окиси хрома			
Электроэнергия	кВт*ч/т	222	242
Теплоэнергия	Гкал/т	0,72	0,92
Топливо (природный газ)	м.куб/т	172	188
Техническая вода	м.куб/т	6,5	9,5
Производство сульфата натрия			
Электроэнергия	кВт*ч/т	61	65
Теплоэнергия	Гкал/т	2,05	2,15
Топливо (газ природный)	м.куб./т	5	5,2
Техническая вода	м.куб./т	0,62	0,62

8.4 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

8.4.1 Выбросы в атмосферу

Выбросы загрязняющих веществ в производствах растворов монохромата натрия, а так же его суммарные выбросы по всем стадиям производства представлены в таблицах 8.5 и 8.6.

Выбросы загрязняющих веществ в производствах бихромата натрия, хромового ангидрида, окиси хрома металлургической, окиси хрома пигментной, сульфата натрия представлены в таблицах 8.7 – 8.11.

Таблица 8.5 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве раствора монохромата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Подготовка сырья и подготовка шихты Объем отходящих газов - 0,13 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	1,4397	6,9643	12,0927	9,5285	Периодические	1	М-18

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Азота оксид	Да	0,2339	1,131	1,965	1,548	Периодические	1	М-18
Бензапирен	Да	0,000003	0,000012	0,0000158	0,0000139	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.16-98
Диалюминий триоксид (в пересчете на алюминий)	Да	1,8692	20,1373	20,1403	20,1388	Периодические	1	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 %	Да	9,6162	71,5004	135,7112	103,6058	Периодические	1	МВИ № ПрВ 2000/4

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Серы диоксид	Да	3,2722	36,5763	51,6055	44,0909	Периодические	1	М-15, М-МВИ-173-06
Углерода оксид	Да	4,038	11,2287	42,2213	26,725	Периодические		МВИ - 1 - 06, М-МВИ - 173-06
Хром (Cr $_{6^+}$)	Да	0,0272	0,4964	0,9748	0,7356	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05
Окислительная прокалка Объем отходящих газов - 0,60 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	91,453698	34,53614	43,479	39,00757	Периодические	1	М-18

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Азота оксид	Да	14,861225	5,61216	7,0653	6,33873	Периодические	1	М-18
Бензапирен	Да	0,000006	0,0000023	0,0000023	0,0000023	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.16-98
Диалюминий триоксид (в пересчете на алюминий)	Да	1,79733	0,666823	0,8664	0,766612	Периодические	1	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 %	Да	12,079763	4,417216	5,8875	5,152358	Периодические	1	МВИ № ПрВ 2000/4

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Углерода оксид	Да	12,524241	5,335081	5,3488	5,34194	Периодические		МВИ - 1 - 06, М-МВИ - 173-06
Хром (Cr_{6}^{+})	Да	0,395533	0,143512	0,1939	0,168706	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05
Выщелачивание спека и фильтрация пульпы монохромата натрия: Бездоломитный (без кальцийсодержащего наполнителя) Способ производства монохромата натрия, 0,2105 млн. м^3								
Хром (Cr 6+)	Да	0,304055	0,395622	2,0272	1,211411	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05
Сушка шлама (рудного остатка): Бездоломитный (без кальцийсодержащего наполнителя)								

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Способ производства монохромата натрия 0,0688 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	7,65354	27,83452	29,2286	28,53156	Периодические	1	М-18
Азота оксид	Да	1,2437	4,523152	4,7496	4,636376	Периодические	1	М-18
Диалюминий триоксид (в пересчете на алюминий)	Да	0,896088	2,756843	3,9242	3,340521	Периодические	1	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20,	Да	0,962082	1,733738	1,8528	1,793269	Периодические	1	МВИ № ПрВ 2000/4

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
20 - 70, а также более 70 процентов								
Углерода оксид	Да	3,607438	13,44806	13,4482	13,44813	Периодические	1	МВИ - 1 - 06, М-МВИ - 173-06
Хром (Cr 6+)	Да	0,11616	0,363073	0,503	0,4330365	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05

Таблица 8.6 – Суммарные выбросы по всем стадиям производства монохромата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Масса выброса годовая, т	Выброс, кг/т
Азота диоксид	100,55	1,53-1,55
Азота оксид	16,34	0,25-0,27
Бензапирен	0,000009	1,37231E-07
Диалюминий триоксид (в пересчете на алюминий)	6,36	0,097-0,11
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 %	22,66	0,34-0,37
Серы диоксид	3,27	0,05-0,06
Углерода оксид	20,17	0,31-0,33
Хром ($Cr\ ^{6+}$)	0,84	0,012-0,014

Таблица 8.7 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве бихромата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Производство в целом (все этапы) Объем отходящих газов - 0,157 млн. м^3								
Хром (Cr $_{6}^{+}$)	Да	0,4197 (0,007-0,0075)	1,5313	1,5313	1,5313	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05

Таблица 8.8 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве хромового ангидрида

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Производство в целом (все этапы) Объем отходящих газов - 0,157 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	1,8136 (0,125-0,13)	16,7542	31,112	23,9331	Периодические	1	М-МВИ-18, М-МВИ-173-06
Азота оксид	Да	0,2947 (0,020-0,024)	2,7223	5,0557	3,889	Периодические	1	М-МВИ-18, М-МВИ-173-06
Бензапирен	Да	0,000002 ($1,4*10^{-7}$)	0,000031436	0,0000214	0,000026418	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.16-98
Серная кислота	Да	0,000001 ($7*10^{-8}$)						МВИ-М-3(ФР.1.31.2011.112081)
Углерода оксид	Да	0,3101 (0,020-0,023)	3,1844	5	4,0922	Периодические	1	МВИ-1-06, М-МВИ-173-06

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Хром (Cr $_{6^+}$)	Да	0,5821	8,6589	9,1349	8,8969	Периодические	4	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05

Таблица 8.9 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве окиси хрома металлургической

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Производство в целом (все этапы) Объем отходящих газов - 0,096 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	6,4632 (0,52-0,56)	46,5143	48,4603	47,4873	Периодические	1	М-18
Азота оксид	Да	1,0503 (0,085-0,090)	7,559	7,8748	7,7169	Периодические	1	М-18

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Серная кислота	Да	0,000002 (1,6*10^{-7})						МВИ-М-3(ФР.1.31.2011.112081)
Углерода оксид	Да	7,4921 (0,61-0,65)	11,2495	48,3085	29,779	Периодические	1	МВИ - 1 - 06, М-МВИ - 173-06
Хром (Cr $_6^+$)	Да	0,9892 (0,08-0,09)	3,6521	7,9687	5,8104	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05

Таблица 8.10 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве окиси хрома пигментной

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Производство в целом (все этапы) Объем отходящих газов - 0,063 млн. м^3								
Азота диоксид	Да	4,2296 (0,84-0,87)	0,1754	2,4746	1,325	Периодические	1	М-18
Азота оксид	Да	0,6873 (0,13-0,15)	0,0285	0,4021	0,2153	Периодические	1	М-18
Серная кислота	Да	0,000004 ($8*10^{-7}$)						МВИ-М-3(ФР.1.31.2011.112081)
Углерода оксид	Да	6,8222 (1,36-1,39)	61,3766	69,8836	65,6301	Периодические	1	МВИ-1-06, М-МВИ-173-06
Хлор	Да	0,1259 (0,025-0,03)	0,5088	0,5598	0,5343	Периодические	1	ГОСТ 12.1.014-84, М 03-01(ПНД

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
								Ф 13.1.58-07) (изд. 2001г.)
Хром (Cr^{6+})	Да	0,3791 (0,075-0,081)	1,1722	1,7048	1,4385	Периодические	1	ПНД Ф 13.1.31-02, ПНД Ф 13.1.49-05

Таблица 8.11 – Выбросы загрязняющих веществ в производстве сульфата натрия

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Производство в целом (все этапы) Объем отходящих газов - 0,0748 млн. м^3								

Наименование загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн (кг/т прод.)	Минимальная концентрация, мг/м^3	Максимальная концентрация, мг/м^3	Средняя концентрация, мг/м^3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений
Серная кислота	Да	0,00000005 (7*10^{-10})	0,3467	0,3467	0,3467	Периодические	1	МВИ-М-3(ФР.1.31.2011.112081)
Серы диоксид	Да	1,477477 (0,021-0,024)	12,0422	14,1246	13,0834	Периодические	1	М-МВИ-15, М-МВИ-173-06
Углерода оксид	Да	18,238764 (0,25-0,27)	165,4007	198,4797	181,9402	Периодические	1	МВИ-1-06, М-МВИ-173-06

8.4.2 Жидкие сбросы

Технологические схемы производства соединений хрома в регламентном режиме работы не образует жидких отходов, требующих специальных решений по обезвреживанию или нейтрализации.

Конденсат от паровых линий, а также продувочные воды энерготехнологических котлов (котлов-утилизаторов) не требуют специальных решений по очистке и могут быть повторно использованы в производственных процессах на площадке предприятия. Избыток данных стоков, не используемый в производстве, сбрасывается в промливневую канализацию.

8.4.3 Твердые отходы

Основным твердым отходом в производстве соединений хрома является шлам монохромата натрия, образующийся в процессе производства раствора монохромата натрия. Часть данного шлама повторно используется при приготовлении шихты. Оставшееся количество складируется на специально оборудованных полигонах. Нормы образования шлама монохромата натрия представлены в таблице 8.12.

Образующиеся в процессе производств бихромата натрия хромихромтаный 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.

Таблица 8.12 – Нормы образования шлама монохромата натрия в производстве монохромата натрия

Технология	Наименование отхода	Код по фкко	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса размещенных отходов, тонн	Тип объекта захоронения отходов	Примечание
Производство монохромата натрия	Отходы фильтрации раствора монохромата натрия в производстве монохромата натрия	3 12 612 21 39 3	3	Отходы производства	60016,1	Прочие объекты размещения отходов	Собственный полигон по размещению токсичных отходов (шламонакопитель)

8.5 Наилучшие доступные технологии

В данном справочнике НДТ приводятся данные о единственном предприятии. В соответствии с принятыми нормативными правовыми актами наилучшую доступную технологию выбрать нельзя.

8.6 Определение наилучших доступных технологий для производства соединений хрома

В настоящее время имеется информация только по одному производителю соединений хрома. Таким образом, в соответствии с принятыми нормативными правовыми актами наилучшую доступную технологию выбрать нельзя.

8.7 Перспективные технологии

На данный момент перспектива развития производств соединений хрома может состоять в улучшении качества готового продукта, отладке основных стадий процесса и снижении воздействия на окружающую среду.

Раздел 9. 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. На каждую тонну хлорида калия в ПАО «Уралкалий» в зависимости от содержания сильвина в руде образуется 2,25-2,95 т галитовых отходов.

Галитовые отходы используются для производства ряда технических солей:

- соли Камской поваренной;
- концентрата минерального «Галит» марки «А»;
- концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ);
- натрия хлористого технического карьерного;
- концентрата минерального «Галит» марки «Б».

9.1 Производство

Данные технические соли производятся в отделении соли сильвинитовой обогатительной фабрики (СОФ) Первого Соликамского калийного рудоуправления (СКРУ-1) ПАО «Уралкалий». Метод производства – холодное растворение (выщелачивание) остаточного хлористого калия из галитовых отходов галургического производства.

Отделение соли СОФ введено в эксплуатацию в 1971 году. В результате многочисленных реконструкций, проведенных в 1972-1973 годах, была значительно изменена технологическая схема производства. В 1991-1993 годах отделение соли было подвергнуто дополнительной реконструкции по улучшению процесса обесшламливания путем установки флотомашины и центробежной многоступенчатой дробилки. В последующем дробилка была исключена из технологической схемы производства.

Годовая мощность производства соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А» утверждена в объеме 500 000 тонн. Производство состоит из одного технологического потока.

Производство концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) осуществляется в отделении соли с 2006 года. Метод производства – холодное растворение (выщелачивание) остаточного хлористого калия из галитовых отходов галургического производства.

Процесс получения соли Камской поваренной, Галита и ПГМ состоит из следующих основных технологических стадий:

- классификация галитовых отходов;
- выщелачивание хлористого калия;
- приготовление растворов реагентов;
- обесшламливание;
- обезвоживание хлористого натрия;
- осветление оборотного рассола;
- сушка соли Камской поваренной, Галита и ПГМ;
- обработка готового продукта антислеживателем.

Схема получения соли Камской поваренной, Галита и ПГМ с указанием стадий технологического процесса представлена на рисунке 9.1.

9.1.1 Классификация галитовых отходов

При получении соли Камской поваренной и Галита классификация осуществляется по вариантам 1 или 3.

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 с шириной щели, соответственно, 4 мм и 2 мм. 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 в шахту в качестве закладочного материала. Подрешетные продукты «верхнего» и «нижнего» каскадов дуговых сит, объединяясь, стекают в бак.

Вариант 3.

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, соответственно, 4 мм и 2 мм. Надрешетный продукт «верхнего» каскада сит поступает для обезвоживания на ленточный вакуум-фильтр. Подрешетный продукт «верхнего» каскада сит поступает на «нижний» каскад сит. Надрешетный продукт «нижнего» каскада сит и подрешетный продукт «нижнего» каскада сит, соединяясь, стекает в бак.

Обезвоженные галитовые отходы с ленточного вакуум-фильтра направляются на ленточный конвейер и далее в отделение удаления отходов.

При получении ПГМ классификация осуществляется по варианту 2.

Вариант 2.

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, соответственно, 8 мм и 3 мм. Надрешетный продукт «верхнего» каскада сит и подрешетный продукт «нижнего» каскада сит соединяются на ленточном вакуум-фильтре. Подрешетный продукт «верхнего» каскада сит поступает на «нижний» каскад сит. Надрешетный продукт «нижнего» каскада сит стекает в бак.

Обезвоженные галитовые отходы с ленточного вакуум-фильтра направляются на ленточный конвейер и далее в отделение удаления отходов.

Жидкая фаза отфильтровывается на ленточных вакуум-фильтрах с помощью вакуум-насосов 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 оборотным рассолом из напорного бака. Рассол после регенерации и фильтрат стекают в бак.

9.1.2 Выщелачивание хлористого калия

При производстве соли Камской поваренной и Галита подрешетный продукт «верхнего» каскада сит и 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 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.

9.1.3 Приготовление растворов реагентов

9.1.3.1 Приготовление водного раствора полиакриламида (ПАА)

В работающую мешалку заливается вода и загружается ПАА. Через штуцер в бак подается пар для нагрева воды. Раствор перемешивается до полного растворения ПАА (отсутствие сгустков). Объем раствора в мешалке доводится водой. Полученный раствор перекачивается насосом в расходные баки.

9.1.3.2 Приготовление водного раствора неонола

В работающую мешалку заливают воду и нагревают паром. Бочка с неонолом устанавливается в опрокинутом состоянии на специальную паровую баню над мешалкой. Под действием высокой температуры неонол плавится. Расплавленный неонол через загрузочную воронку поступает в мешалку. Раствор перемешивается до полного растворения неонола, затем перекачивается насосом в расходный бак.

9.1.4 Обесшламливание

Процесс очистки от загрязняющих нерастворимых примесей соли Камской поваренной и Галита 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 4-х камерную 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 ПГМ производится последовательно на 2-х стадиях в сгустителях.

Эффективность обесшламливания определяется скоростью восходящего потока в сгустителях, крупностью частиц. В качестве адсорбирующего реагента используется водный раствор флокулянта ПАА. 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.

9.1.5 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.

9.1.6 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.

9.1.7 Сушка соли Камской поваренной, Галита и ПГМ

Сушка соли Камской поваренной, Галита и ПГМ 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 – газа. Дымовые газы с температурой от 390 °С до 500 °С проходят через газораспределительную решетку и создают над ней псевдоожиженный кипящий слой продукта.

Высушенные соль Камская, Галит и ПГМ непрерывно выгружаются из печей «КС», поступают на ленточный конвейер и на склад хранения.

Дымовые газы поступают на 2-х стадийную (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.

9.1.8 Обработка готового продукта антислеживателем

По заявкам потребителей на ленточном конвейере производится обработка соли Камской поваренной антислеживателем. В качестве антислеживателя применяется щелочной раствор калия железистосинеродистого (ЖСК). Подача раствора антислеживателя производится автоматически насосом-дозатором.

9.2 Производство натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

В настоящее время основной технологией производства является рыхление солеотвала, транспортирование, дробление и погрузка галитовых отходов.

Выпуск натрия хлористого технического карьерного и концентрата минерального «Галит» марки «Б» производится на двух технологических линиях.

Мощность по отгрузке натрия хлористого технического карьерного или концентрата минерального «Галит» марки «Б» по линии № 1 составляет 750 000 тонн в год, в том числе:

- натрий хлористый технический карьерный или концентрат минеральный «Галит» марки «Б», отгружаемые насыпью – 550 000 тонн в год;

- отгружаемые в мягких контейнерах – 200 000 тонн в год.

Мощность по отгрузке натрия хлористого технического карьерного или концентрата минерального «Галит» марки «Б» по линии № 2 составляет 150000 тонн в год.

Технологическая схема получения натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» включает следующие стадии:

- рыхление солеотвала;
- дробление галитовых отходов;
- фасовка и отгрузка готовой продукции.

Описание технологической схемы приводится на примере линии № 1.

9.2.1 Рыхление солеотвала

Разработка солеотвала осуществляется рыхлением с помощью бульдозера. Максимальная крупность кусков составляет (300-500) мм. Погрузка галитовых отходов на конвейер осуществляется погрузочно-доставочной машиной одноковшовым экскаватором. По скребковому конвейеру поз. 802 галитовые отходы через дробилку поступают на ленточный конвейер, с которого по уступу под собственным весом разрыхленные галитовые отходы складируются у подошвы карьера. Погрузка галитовых отходов осуществляется экскаватором погрузочно-доставочной машиной на скребковый конвейер.

9.2.2 Дробление галитовых отходов

В дробилке, которая вмонтирована в став скребкового конвейера, продукт подвергается предварительному дроблению до крупности кусков менее 150 мм. После предварительного дробления галитовые отходы скребковым конвейером транспортируются в бункер-перегружатель, далее в молотковую дробилку. Дробленый продукт (натрий хлористый технический карьерный или концентрат минеральный «Галит» марки «Б») ленточным конвейером через бункер поступают на грохот. Подрешетный продукт по трубной течке поступает на конвейер ленточный. Надрешетный продукт подается в дробилку для додрабливания, затем на конвейер.

По согласованию с покупателем отгружаемый продукт может быть обработан реагентами. Обработка отгружаемого продукта осуществляется на конвейере путем подачи раствора антислеживателя из расходного бака самотеком.

9.2.3 Фасовка и отгрузка готовой продукции

Фасовка в мягкие контейнеры концентрата минерального «Галит» марки «Б», натрия хлористого технического карьерного производится через дозатор.

С дозатора фасованные контейнеры с помощью конвейера перемещаются на контейнерную площадку для последующего размещения и погрузки в вагоны.

Отгрузка натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» насыпью в полувагоны производится на погрузочном пункте.



Рисунок 9.1— Принципиальная схема производства соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)



Рисунок 9.2 — Принципиальная схема производства натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

9.3 Использование технических солей

Соль Камская поваренная предназначена для использования в нефтяной промышленности, в системах химводоочистки теплосетей закрытого типа и других целей.

Концентрат минеральный «Галит» марки «А» предназначен для использования в качестве противогололедного материала, для применения в качестве реагента для глушения скважин в нефтяной отрасли, в системах химводоочистки теплосетей закрытого типа и других целей.

Концентрат минеральный «Галит» (состав ПГМ) используется для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и улицах.

Натрий хлористый технический карьерный предназначен для использования в качестве противогололедного материала, приготовления буровых растворов.

Концентрат минеральный «Галит» марки Б предназначен для использования в качестве противогололедного материала, для применения в качестве реагента для глушения скважин в нефтяной отрасли, в системах химводоочистки теплосетей закрытого типа и других целей.

9.4 Выбросы в атмосферу

9.4.1 Выбросы в атмосферу при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

При производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) выбросами являются дымовые газы, образующиеся в процессе сушки в печах «КС». Отходящие дымовые газы подвергаются двухступенчатой очистке.

На первой стадии осуществляется сухая очистка газов от соли в циклонах «ЛИОТ». Газы после циклонов подвергаются мокрой очистке в трубах «Вентури». Для орошения дымовых газов в трубах «Вентури» применяется вода.

Орошающая жидкость далее поступает в сборный бак и насосами перекачивается в сборник на сильвинитовую обогатительную фабрику и далее на шламохранилище.

Очищенные дымовые газы выбрасываются в атмосферу. Выбросы печей «КС» представлены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Выбросы в атмосферу при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

Наименование загрязняющего вещества	Код загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м3	Максимальная концентрация, мг/м3	Средняя концентрация, мг/м3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений	Примечание
Калий хлорид	0126	Да	4,706	10	59	21	Периодический	Раз в год	ФР.1.31.2015.21576 (М 10.2.4-11-2015)	-
Натрий хлорид	0152	Да	14,061	40	119	62	Периодический	Раз в год	ФР.1.31.2015.21576 (М 10.2.4-11-2015)	-
Азота диоксид	0301	Да	3,526	-	-	-	Расчетный метод	-	-	Методика определения выбросов ЗВ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 30 ттнн пара в час или менее 20
Азота оксид	0304	Да	0,573	-	-	-	Расчетный метод	-	-	

Наименование загрязняющего вещества	Код загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м3	Максимальная концентрация, мг/м3	Средняя концентрация, мг/м3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений	Примечание
										Гкал в час. Москва. 1999
Соляная кислота	0316	Да	0,721	1	14	3	Периодический	Раз в год	ФР.1.31.2013.13888 (М 10.2.4-2012)	-
Ангидрид сернистый	0330	Да	0,12	-	-	-	Расчетный метод	-	-	Методика определения выбросов ЗВ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 30 ттнн пара в час или менее 20 Гкал в час. Москва. 1999
Углерода оксид	0337	Да	6,805	-	-		- Расчетный метод	-	-	
Бенз(а)пирен	0703	Да	0,0000004	-	-	-	Расчетный метод	-	-	

9.4.2 Выбросы в атмосферу при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

Основным источником выбросов при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» является отделение фасовки. Установки для фасовки оборудованы системой аспирации для удаления пыли. Отделение снабжено приточной вентиляцией. При фасовке в атмосферу через трубу диаметром 0,2 м и высотой 6 м выбрасывается KCl, NaCl и $MgCl_2$. Выбросы в атмосферу в отделении фасовки представлены в таблице 9.2.

Таблица 9.2 – Выбросы в атмосферу при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

Наименование загрязняющего вещества	Код загрязняющего вещества	Наличие загрязняющего вещества в разрешении	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Минимальная концентрация, мг/м3	Максимальная концентрация, мг/м3	Средняя концентрация, мг/м3	Тип измерений	Периодичность измерений, раз в год	Обозначение методики измерений	Примечание
Калия хлорид	0126	Да	0,127	-	-	-	Расчетный метод	-	-	Для расчета выбросов использовано «Методическое пособие по расчету выбросов от неорганизованных источников в промышленности строительных материалов», Новороссийск, 2001
Натрий хлорид	0152	Да	0,04	-	-	-	Расчетный метод	-	-	
Магний дихлорид	3180	Да	0,034	-	-	-	Расчетный метод	-	-	

9.4.3 Текущие уровни эмиссии

Текущие уровни эмиссии при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

В процессе производства соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) в газовую фазу выделяются выбросы калий хлорида, натрий хлорида, азота диоксида, азота оксида, соляной кислоты, ангидрида сернистого, оксида углерода, бенз(а)пирена. Выпуск продукции за 2015 год составил: соли Камской поваренной(в т.ч. концентрата минерального «Галит» марки «А» - 318280 т, концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) – 920 т.

Содержание выбрасываемых загрязняющих веществ представлено в таблице 9.3.

Таблица 9.3. – Содержание выбрасываемых загрязняющих веществ

Наименование загрязняющего вещества	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Количество загрязняющего вещества, кг на тонну готовой продукции
Калий хлорид	4,706	0,015
Натрий хлорид	14,061	0,044
Азота диоксид	3,526	0,011
Азота оксид	0,573	0,002
Соляная кислота	0,721	0,002
Ангидрид сернистый	0,12	0,0004
Углерода оксид	6,805	0,021
Бенз(а)пирен	0,0000004	0,00000000125

Текущие уровни эмиссии при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

В процессе производства натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» в газовую фазу выделяются выбросы калий хлорида, натрий хлорида, магний дихлорида. Выпуск готовой продукции в 2015 году составил: натрия хлористого технического карьерного – 434670 т, концентрата минерального «Галит» марки «Б» - 107020 т.

Содержание выбрасываемых загрязняющих веществ представлено в таблице 9.4.

Таблица 9.4– Содержание выбрасываемых загрязняющих веществ

Наименование загрязняющего вещества	Годовая масса загрязняющего вещества, тонн	Количество загрязняющего вещества, кг на тонну готовой продукции
Калий хлорид	0,127	0,00023
Натрий хлорид	0,040	0,00007
Магний дихлорид	0,034	0,00006

9.5 Сброс сточных вод

9.5.1 Сбросы при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

Сточные воды, образующиеся при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) после размыва оборудования, течей щелоков через сальниковые уплотнения насосов, трубопроводов, оборудования и смыва полов, собираются в сборный бак и насосами перекачиваются в сборник на сильвинитовую обогатительную фабрику и далее на шламохранилище. Сброс сточных вод в водные объекты не осуществляется.

9.5.2 Сбросы при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

В производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» сточные воды, непосредственно сбрасываемые в водные объекты, не образуются.

9.6 Отходы производства

9.6.1 Отходы при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А», концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

В процессе производства соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А» и концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) образуются твердые отходы, которые представлены:

- галитовыми отходами;
- глинисто-солевыми шламами.

Галитовые отходы после обезвоживания на ленточном вакуум-фильтре ленточным конвейером подаются для закладки отработанного пространства в шахту, либо поступают на объект размещения отходов - солеотвал.

Глинисто-солевой шлам, образующийся на стадии осветления рассола, подается в сборный бак и насосами перекачивается в сборник на сильвинитовую обогатительную фабрику и далее на объект размещения отходов - шламохранилище.

Сведения об образующихся отходах производства представлены в таблице 9.5.

9.6.2 Отходы при производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»

При производстве натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» отходы не образуются.

Таблица 9.3. – Отходы производства соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А» и концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)

Этап: Технология	Источник образования отходов	Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса образования отхода в 2015 году, тонн	Наименование способа утилизации (вторичное использование) или обезвреживания отхода	Масса утилизированных (вторично используемых) отходов, тонн	Масса размещенных отходов, тонн
Производство соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А» и концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ)	Отходы образуются в процессе классификации исходного сырья	Галитовые отходы	2 32 210 01 49 5	5	Отходы добычи прочих полезных ископаемых	501884,46	Вторичное использование (закладка отработанного пространства шахты, производство натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»)	501884,46	-

	Отходы образуются в процессе очистки от загрязняющих нерастворимых примесей производимых солей	Глинисто-солевой шлам	2 32 210 02 39 5	5	Отходы добычи прочих полезных ископаемых	24619,33	-	-	24619,33

9.7 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов при производстве соли Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А» приведены в таблице 9.4. Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов при производстве концентрата минерального «Галит» (состав ПГМ) приведены в таблице 9.5.

Таблица 9.4. Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	По проекту	Достигнутая на момент составления регламента
1 Галитовые отходы, т	2,76	2,95
2 Полиакриламид Аккофлок А-97, кг	-	0,003
3 Калий железистосинеродистый технический, кг	-	0,05
4 Натр едкий (гидроксид натрия) технический, кг	-	0,30
5 Сода кальцинированная техническая, кг		0,30
6 Неонол АФ 9-25, кг - апрель – сентябрь - октябрь - март	-	 0,007 0,013
7 Сетки тканые из синтетических мононитей одинарные, $м^2$	-	0,00143
8 Вода (на технологию), $м^3$	-	0,57
9 Электроэнергия, кВт·ч	-	17,44
10 Газ, кг у. т.	-	10,800

Таблица 9.5. Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	По проекту	Достигнутая на момент составления регламента
1 Галитовые отходы, т	-	4,00
2 Полиакриламид Аккофлок А-97, кг	-	0,003
3 Сетки тканые из синтетических мононитей одинарные, $м^2$	-	0,00143
4 Вода (на технологию), $м^3$	-	0,95
5 Электроэнергия, кВт·ч	-	17,44
6 Газ, кг у. т.	-	10,800

Расходный коэффициент ($К_1$) галитовых отходов для производства 1 т натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б» равен ($К_1$=1,00). Нормы расхода сырья, материалов, энергоресурсов приведены в таблице 9.6.

Таблица 9.6 - Нормы расхода сырья, материалов, энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 т продукции	
	По Проекту	Достигнутые (на момент составления регламента
Производство и отгрузка натрия хлористого технического карьерного, концентрата минерального «Галит» марки «Б»		
1 Галитовые отходы, т	1,0	1,0
2 Контейнеры мягкие разового использования для сыпучих продуктов с полиэтиленовым вкладышем, шт.	1,176	1,13
3 Пленка полиэтиленовая СКП рукав 0.1×1650×2-для оборудования вагонов, м	-	0,78
4 Канат_полипропиленовый_тросовой свивки, кг	-	0,008
5 Вкладыш вагонный защитный 1300х300х195, шт.	-	0,015
6 Калий железистосинеродистый, кг - май-октябрь	-	0,03
7 Натр едкий (гидроксид натрия) технический гранулированный или сода кальцинированная техническая, кг	-	0,180

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода на 1 т продукции	
	По Проекту	Достигнутые (на момент составления регламента
- май-октябрь		

9.8 Определение наилучших доступных технологий при производстве технических солей на основе хлорида натрия

Применение технических солей во многих отраслях промышленности и народном хозяйстве является признаком НТД, так как позволяет снизить техногенное воздействие на окружающую среду посредствам сокращения количества размещенных отходов, образованных в процессе переработки сильвинитовой руды.

Повышение качества получаемых технических солей возможно при внедрении технологических мероприятий, рассматриваемых как перспективные направления в технологии производства.

9.9 Перспективные направления в технологии производства технических солей на основе хлорида натрия

Перспективой в технологии производства технического хлорида натрия является повышение его качества, и как следствие привлечение новых потребителей.

Существует 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

Раздел 10. Производство нитрита натрия и натриевой селитры

10.1 Краткая характеристика производства

Полное наименование производства – Производство нитрита натрия и натриевой селитры.

Производство нитрита натрия и натриевой селитры состоит:

- из трех агрегатов конверсии аммиака (2-х рабочих, 1-го 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 неслёживающегося нитрита натрия).

Сырьем для производства натриевой селитры являются:

- аммиак газообразный;
- сода кальцинированная;
- кислота азотная неконцентрированная.

10.2 Характеристика производимой продукции

10.2.1 Характеристика нитрита натрия

Основные физико-химические свойства нитрита натрия.

Нитрит натрия представляет собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы ромбической системы.

Химическая формула $NaNO_2$.

Молекулярная масса 69,0.

Плотность, т/м^3. При 6°С – 2,26

При 26°С – 2,168.

Насыпная плотность, т/м^3 – 1,0.

Температура, °С:

- плавления – 271..285;
- разложения – 320; 430;
- кипения насыщенного раствора (68,7%) при 101,5 кПа – 128;
- замерзания (37,9%) раствора – минус 15,5.

Стандартная теплоемкость, Дж/(моль•К) – 0,96

Нитрит натрия хорошо растворяется в воде и растворах аммиака.

10.2.2 Характеристика натриевой селитры

Основные физико-химические свойства нитрата натрия.

Натриевая селитра представляет собой прозрачные кристаллы с сероватым или желтоватым оттенком.

Химическая формула $NaNO_3$.

Молекулярная масса – 85,0.

Плотность, т/м^3: при 20 °С – 2,265

при 30 °С – 2,257

Насыпная плотность, кг/м^3 – 1000.

Температура, °С:

- плавления – 308..319;
- разложения – 380;
- кипения насыщенного раствора (67,6%) при нормальных условиях – 119;
- замерзания (36,9%-ого) раствора минус 18,5.

Стандартная теплоемкость Дж/ (моль•К) – 0,96.

10.3 Процесс производства нитрита натрия и натриевой селитры

Процесс производства нитрита натрия и натриевой селитры состоит из следующих стадий:

1 Подготовка и окисление газообразного аммиака до оксидов азота на платиноидном катализаторе, охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе;

2 Абсорбция оксидов азота раствором кальцинированной соды при атмосферном давлении (I ступень абсорбции) с получением нитрит-нитратных растворов;

3 Сжатие нитрозных газов, абсорбция остаточных оксидов азота раствором кальцинированной соды при избыточном давлении 0,32 МПа (II ступень абсорбции);

4 Каталитическая очистка хвостовых нитрозных газов;

5 Упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия;

6 Инверсия раствора нитрита натрия азотной кислотой (полная схема);

7 Упаривание раствора натриевой селитры на установке выпарки (III контур), кристаллизация и отделение кристаллов натриевой селитры;

8 Сушка нитрита натрия, натриевой селитры и транспортирование готовой продукции на упаковку в мешки.

10.3.1 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 6 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°С в 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 200ºС 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..1,00 Мпа.

10.3.2 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..270ºС 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..50ºС 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.

10.3.3 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°С, 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°С поступают в межтрубное пространство подогревателя нитрозных газов, охлаждаются до температуры 90..120°С 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°С и поступают в смеситель на установку каталитической очистки.

10.3.4 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..120ºС 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.

10.3.5 Упаривание нитрит-нитратных растворов на двухконтурной установке выпарки (I контур, II контур), кристаллизация и отделение кристаллов нитрита натрия

10.3.5.1 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..95ºС 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 подается маточный раствор после центрифуг I контура и кристаллический нитрит натрия после центрифуг II контура. Раствор после емкости подогревается до температуры 110..115ºС 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..145ºС.

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 должно быть 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 TIR-310-1(2) 130..140ºС 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..145ºС из первого корпуса поступает во второй корпус. Температура раствора нитрита натрия во втором корпусе выпарки должна быть 120..140ºС. 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..110ºС 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..65ºС. 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 про-

мывка 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.

10.3.5.2 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..115ºС 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..100ºС. 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 раствора 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.

10.3.6 Инверсия раствора нитрита натрия азотной кислотой (полная схема) с получением раствора натриевой селитры

10.3.6.1 Получение раствора нитрата натрия (раствора натриевой селитры) методом окислительной инверсии раствора нитрита натрия азотной кислотой (полная схема)

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 °С 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-мя 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 поз.175(176).

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 QIRC 351-1(2) 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.

10.3.7 Упаривание раствора натриевой селитры на установке выпарки (III контур), кристаллизация и отделение кристаллов натриевой селитры

10.3.7.1 Третий контур выпарки и кристаллизации

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 поз.177 или хранилища поз.505 насосом поз.179(180) подается на фильтр-пресс поз.181(182,183) 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.

10.3.8 Сушка кристаллов нитрита натрия и натриевой селитры

10.3.8.1 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..150ºС 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..80ºС 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.

10.3.8.2 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°С 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°С поступает в нижнюю часть промывателя. Очищенный воздух после промывателя вентилятором выбрасывается в атмосферу с содержанием нитрата натрия не более 50 мг/м^3.

10.4 Принципиальные технологические схемы производства

На рисунках 10.1 и 10.2 представлены схемы производства нитрата натрия и натриевой селитры.

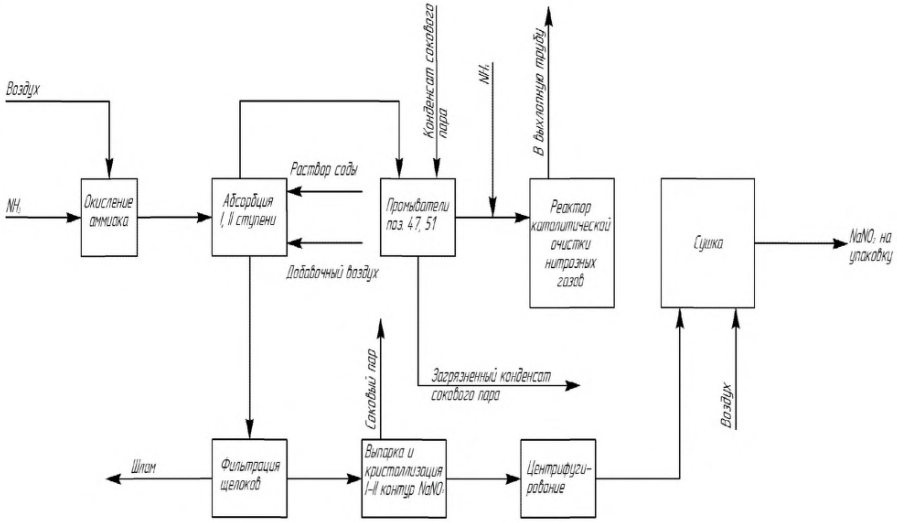


Рисунок 10.1. – Принципиальная схема производства нитрита натрия

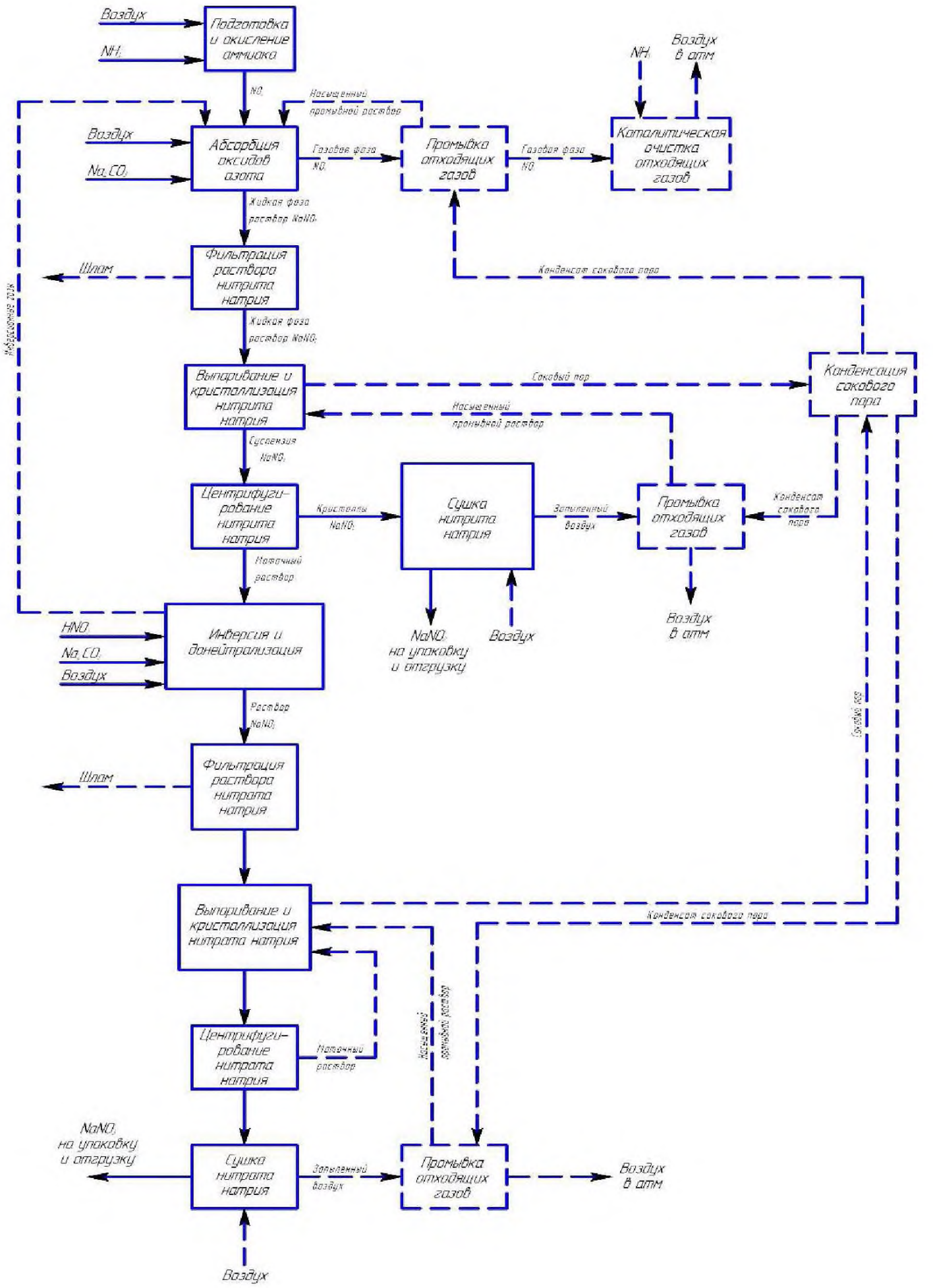


Рисунок 10.2 – Принципиальная схема производства натриевой селитры

10.5 Область применения нитрита натрия и натриевой селитры

10.5.1 Применение нитрита натрия

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.

10.5.2 Применение натриевой селитры

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: нитратор солей тяжелых металлов. Периодичность контроля показателей безопасности натриевой селитры устанавливается по согласованию с органами Госсанэпиднадзора, но не реже одного раза в год.

10.6 Общие сведение о технологическом процессе производства

Сведение о технологическом процессе производства, а так же основное технологическое и природоохранное оборудование представлены в таблице 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1 – Общие сведение о технологическом процессе производства

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс, Этап процесса	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.1	Аммиак, воздух	Подготовка и окисление аммиака	Оксиды азота	Контактные аппараты, фильтры, газодувки, теплообменное оборудование	
1.2.	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	
1.3	Жидкая фаза (раствор нитрита натрия)	Фильтрация раствора нитрита натрия	Жидкая фаза (раствор нитрита натрия), глинистый шлам	Фильтр-прессы	Глинистый шлам
1.4	Жидкая фаза (раствор нитрита натрия), насыщенный промывной раствор	Выпаривание и кристаллизация нитрита натрия	Соковый пар, суспензия нитрита натрия	Теплообменное, емкостное оборудование, выпарные установки, насосы	

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс, Этап процесса	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
1.5	Суспензия нитрита натрия	Центрифугирование нитрита натрия	Кристаллы нитрита натрия, маточный раствор	Центрифуги	
1.6	Кристаллы нитрита натрия, воздух	Сушка нитрита натрия	Нитрит натрия, запыленный воздух	Барабанные сушилки, вентиляторы, элеваторы, транспортеры	
1.7	Маточный раствор, азотная кислота, раствор соды кальцинированной, воздух	Инверсия и донейтрализация	Раствор нитрата натрия, инверсионные газы	Емкостное оборудование, насосы, инверсионные колонны, ловушки	
1.8	Раствор нитрата натрия	Фильтрация раствора нитрата натрия	Раствор нитрата натрия, глинистый шлам	Фильтр-прессы	Глинистый шлам
1.9	Раствор нитрата натрия, насыщенный промывной раствор, маточный раствор	Выпаривание и кристаллизация нитрата натрия	Суспензия нитрата натрия, соковый пар	Теплообменное, емкостное оборудование, выпарные установки, насосы	
1.10	Суспензия нитрата натрия	Центрифугирование нитрата натрия	Кристаллы нитрата натрия, маточный раствор	Центрифуги	
1.11	Кристаллы нитрата натрия, воздух	Сушка нитрата натрия	Нитрат нитрия, запыленный воздух	Барабанные сушилки, вен-	

№ подпроцесса	Вход	Подпроцесс, Этап процесса	Выход	Основное оборудование	Эмиссии (наименование)
				тиляторы, элеваторы, транспортеры	
1.12	Газовая фаза (оксиды азота), конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов абсорбции	Газовая фаза (оксиды азота), насыщенный промывной раствор	Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	
1.13	Запыленный воздух, конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов сушки нитрита натрия	Воздух в атмосферу, насыщенный промывной раствор	Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	Пыль нитрита натрия
1.14	Запыленный воздух, конденсат сокового пара	Промывка отходящих газов сушки нитрата натрия	Воздух в атмосферу, насыщенный промывной раствор	Абсорберы, насосы, емкостное оборудование	Пыль нитрата натрия
1.15	Соковый пар	Конденсация сокового пара	Конденсат сокового пара	Теплообменное оборудование, пароэжекционные вакуум установки, емкостное оборудование, насосы	
1.16	Газовая фаза (оксиды азота), аммиак	Каталитическая очистка отходящих газов	Воздух в атмосферу	Теплообменное оборудование, реактор каталитической очистки	Аммиак, оксиды азота

Таблица 10.2. Оборудование (основное технологическое оборудование и природоохранное)

Наименование оборудования	Назначение оборудования	Технологические характеристики
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
Реактор каталитической очистки	Очистка отходящих газов от оксидов азота	Диаметр – 2200 мм, высота – 3800 мм

10.7 Расходные нормы сырья, материалов и энергоресурсов

Расходные нормы сырья, материалов и энергоресурсов производства натриевой селитры представлены в таблице 10.3.

Таблица 10.3 Расходные нормы сырья, материалов и энергоресурсов производства натриевой селитры

Расход				Выход			
Сырье, материалы, энергоресурсы				Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну продукции[1)]		Наименование	Единица измерений	Выход на 1 тонну продукции	
		Минимальное	Максимальное			Минимальное	Максимальное
Аммиак	т	0,099	0,099	Нитрат натрия	т	1	1
Раствор соды (100 %) (полная схема)	т	0,675	0,675				
Раствор соды (100 %) (короткая схема)	т	0,717	0,717				
Азотная кислота (100 %) (полная схема)	т	0,479	0,479				
Азотная кислота (100 %) (короткая схема)	т	0,815	0,815				
Электроэнергия (полная схема)	кВтч	352	352				
Электроэнергия (короткая схема)	кВтч	273	273				
Пар	Гкал	2,7	2,7				
Вода оборотная	тм^3	0,235	0,235				
Вода обессоленная	м^3	0,6	0,6				

Таблица 10.4 Расходные нормы сырья, материалов и энергоресурсов производства нитрита натрия.

Расход				Выход			
Сырье, материалы, энергоресурсы				Продукция, полупродукты, побочные продукты, энергоресурсы			
Наименование	Единица измерений	Расход на 1 тонну продукции[1)]		Наименование	Единица измерений	Выход на 1 тонну продукции	
		Минимальное	Максимальное			Минимальное	Максимальное
Аммиак	т	0,269	0,269	Нитрит натрия	т	1	1
Раствор соды (100%)	т	0,8296	0,8296				
Электроэнергия	кВтч	350	350				
Пар	Гкал	2,9	2,9				
Вода оборотная	тм^3	0,265	0,265				
Вода обессоленная	м^3	1,0	1,0				

10.8 Текущие уровни эмиссий

Сведения об образовании выбросов, сбросов и отходов представлены в таблицах 10.5 – 10.10.

Таблица 10.5 - Выбросы производства нитрита натрия

Выбросы									
Наименование ЗВ	Единицы изм.	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ до очистки в расчете на тонну продукции			Источники выброса	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции		
		Минимальное	Максимальное	Среднее			Минимальное	Максимальное	Среднее
Оксиды азота	кг/т	7,4	55	45	Абсорбционная колонна	Каталитическая очистка	0,005	2,75	0,81
Аммиак	кг/т	0,003	0,61	0,46			0,003	0,61	0,46
Натрия нитрит	кг/т	0,037	0,082	0,07	Сушильный барабан	Мокрый пылеуловитель (промыватель)	0,002	0,01	0,005

Таблица 10.6 - Выбросы производства натриевой селитры

Выбросы									
Наименование ЗВ	Единицы изм.	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ до очистки в расчете на тонну продукции			Источники выброса	Метод очистки, повторного использования	Объем и (или) масса выбросов загрязняющих веществ после очистки в расчете на тонну продукции		
		Минимальное	Максимальное	Среднее			Минимальное	Максимальное	Среднее
Оксиды азота	кг/т	8,4	63,1	51,3	Абсорбционная колонна	Каталитическая очистка	0,006	3,13	0,92
Аммиак	кг/т	0,003	0,7	0,53			0,003	0,7	0,53
Натрия нитрат	кг/т	0,064	0,114	0,08	Сушильный барабан	Мокрый пылеуловитель (промыватель)	0,002	0,013	0,006

Таблица 10.7 – Сбросы производства натриевой селитры

Сбросы							
Наименование ЗВ	Единицы изм.	Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ до очистки в расчете на тонну продукции			Источники сброса	Направление сбросов (в водный объект, в системы канализации)	Метод очистки, повторного использования
		Минимальное	Максимальное	Среднее			
Общецеховые стоки натрий нитраты хлориды нитриты Нефтепродукты Сухой ост.	кг/т	 1,3 0,6 4,4 0,004 0,001 4,1	 14,6 173 8,1 4,2 0,007 8,1	 3,3 14 6,4 0,75 0,003 6,4	Вода с торцевых уплотнений циркуляционных насосов выпарных аппаратов и кристаллизаторов, из маслохолодильников центрифуг, конденсат сокового пара после промывателей.	Промливневая канализ. Сброс в канализационную систему промканала	Без очистки

Таблица 10.8 – Сбросы производства нитрита натрия

Сбросы							
Наименование ЗВ	Единицы изм.	Объем и (или) масса сбросов загрязняющих веществ до очистки в расчете на тонну продукции			Источники сброса [4)]	Направление сбросов (в водный объект, в системы канализации)	Метод очистки, повторного использования
		Минимальное	Максимальное	Среднее			
Общецеховые стоки натрий нитраты хлориды нитриты Нефтепродукты Сухой ост.	кг/т	 1,6 0,8 5,7 0,005 0,002 5,3	 19,1 227,8 9,0 5,6 0,009 10,6	 4,3 18,4 6,9 1 0,004 8,4	Вода с торцевых уплотнений циркуляционных насосов выпарных аппаратов и кристаллизаторов, из маслохолодильников центрифуг, конденсат сокового пара после промывателей.	Промливневая канализ. Сброс в канализационную систему промканала	Без очистки

Таблица 10.9 – Отходы прозводства нитрата натрия

Отходы производства и потребления[3]								
Наименование отходов	Класс опасности	Единицы изм.	Объем и (или) масса образования отходов до очистки в расчете на тонну продукции				Источники образования	Метод очистки, повторного использования
			Регламентный 1)	Минимальное 2)	Максимальное 2)	Среднее		
Всего	–	т/год						
отходы фильтрации нитрит-нитратных щелоков при производстве нитрита натрия и нитрата натрия обезвоженные	3	кг/т	0,95	0,27	0,27	0,27	Фильтр-пресс	Передача сторонней организации по договору
катализатор на основе алюмосиликата/оксида алюминия ванадиевый отработанный	3	кг/т	0,018	0,018	0,018	0,018	Реактор	Передача сторонней организации по договору

Таблица 10.10 – Отходы производства нитрита натрия

[3] за исключением отходов потребления

Отходы производства и потребления[4]								
Наименование отходов	Класс опасности	Единицы изм.	Объем и (или) масса образования отходов до очистки в расчете на тонну продукции				Источники образования	Метод очистки, повторного использования
			Регламентный 1)	Минимальное 2)	Максимальное 2)	Среднее		
Всего	–	т/год						
отходы фильтрации нитрит-нитратных щелоков при производстве нитрита натрия и нитрата натрия обезвоженные	3	кг/т	0,83	0,23	0,23	0,23	Фильтр-пресс	Передача сторонней организации по договору
катализатор на основе алюмосиликата/оксида алюминия ванадиевый отработанный	3	кг/т	0,012	0,012	0,012	0,012	Реактор	Передача сторонней организации по договору

[4] за исключением отходов потребления

10.9 Определение наилучших доступных технологий

На данный момент производство нитрита натрия и натриевой селитры по способам, описанным в справочнике НДТ, является единственным в России.

Производство нитрита натрия и натриевой селитры состоит:

- из трех агрегатов конверсии аммиака (2-х рабочих, 1-го 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.

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.

10.10 Наилучшие доступные технологии

Производство нитрита натрия и натриевой селитры введено в эксплуатацию в 1980 году.

В 1982 году произведена замена греющих камер I контура выпарки на большую поверхность теплообмена.

В 1985 году в промывателях нитрозного газа поз.47,51 установлены брызгоотбойники, изменена схема выдачи готовых щелоков из абсорбционных башен, смонтированы напорный бак содового раствора и сборники готовых щелоков нитрита натрия.

В 1987 году установлены дополнительные хранилища содового раствора.

В 1990 году на технологической линии производства нитрита натрия освоен выпуск нитрита натрия неслеживающегося, обработанного антислеживателем.

В 1995 году внедрена технологическая схема производства натриевой селитры из растворов, полученных способом нейтрализации азотной кислоты раствором кальцинированной соды (короткая схема).

10.10.1 Нейтрализация азотной кислоты раствором кальцинированной соды с получением раствора натриевой селитры (короткая схема)

Метод прямой нейтрализации азотной кислоты содовым раствором (короткая схема) используется для получения раствора натриевой селитры при недостатке маточного раствора центрифуг I контура, II контура выпарки.

Нейтрализация азотной кислоты раствором кальцинированной соды происходит по реакции:

$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O + Q$

Реакция нейтрализации сопровождается выделением тепла, что нежелательно в данном случае. Под влиянием высокой температуры хлористый натрий (NaCl), который присутствует в содовом растворе в качестве примеси, при взаимодействии с азотной кислотой образует соляную кислоту (HCl), которая разлагается с выделением хлора (Cl_2). Хлор частично вступает во взаимодействие со свободными оксидами азота, растворенными в азотной кислоте, образуя весьма агрессивное соединение - хлористый нитрозил (NOCl), разрушающий аппаратуру.

$3NaCl + 3HNO_3 = 3HCl + 3NaNO_3$

$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$

$3NaCl + 4HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 3NaNO_3 + 2H_2O$

Получение раствора натриевой селитры по короткой схеме осуществляется в инверсионной колонне, описание технологического процесса такое же, как по полной схеме. Соотношение расходов азотная кислота:содовый раствор поддерживается 1:1. Так как реакция экзотермическая подогрев продувочного воздуха определяет температура раствора на выходе из колонны, которая должна быть 70..90ºС. Инверсионные газы из инверсионной колонны отдуваются в выхлопную трубу.

В 1998 году внедрена схема работы стадии конверсии аммиака без газгольдера (врезка узлов регулирования давления газообразного аммиака).

В составе представленных технологий рекомендуется по отдельным подпроцессам технологической схемы в качестве частных НДТ использовать ряд технологических и организационно-технических мероприятий:

- 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

10.11 Перспективные технологии

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.

Раздел 11. Общие НДТ

Описание технологических, технических, организационных мероприятий приведено в таблицах 11.1-11.3.

Таблица 11.1 — Описание технологических мероприятий

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Постоянный контроль уровня pH реакционных пульп и сред		Снижение выбросов	Снижение энергозатрат на абсорбцию	Уменьшение нормы расхода	Трудности при измерении pH на потоке, особенно в концентрированных пульпах	Поточный pH метр
Переход на использование очищенной/упаренной фосфорной кислоты (использование различных методов очистки)	Производство фосфатов		Уменьшение расхода электроэнергии (уменьшение мощности насосного оборудования)	Уменьшение расхода природного газа на сушку	Наличие выпарных установок и установок очистки ЭФК Ограничение по виду фосфатного сырья для получения упаренной ЭФК	Вакуум выпарная установка, установка ТБФ очистки, отстойники

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Использование тепла отходящих газов со стадии охлаждения на стадии сушки продукта			Снижение энергозатрат на сушку	Уменьшение расхода природного газа на сушку	Взаимное расположение оборудования стадий охлаждения и сушки могут вызвать проблемы при передаче теплоносителя. Наличие стадии сухой очистки газов со стадии охлаждения. Плавление и возможное разложение пыли на входе в сушилку	Вентиляторы, циклоны, рукавные фильтры

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
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				Снижение потребления природного газа	Наличие вторичных энергоресурсов и обеспечение возможности их подачи на подогрев воздуха. Коррозионная стойкость теплообменного оборудования	Теплообменное оборудование

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Организация замкнутого водооборотного цикла с нейтрализацией сточных вод и повторного использования оборотной воды в технологии		Снижение объемов сброса	Снижение энергозатрат на очистку сточных вод		Ограничение в зависимости от хим-состава сточных вод	Оборудование станции нейтрализации, наличие водооборотного цикла
Минимизация выброса путем применения интенсивного абсорбционного оборудования		Снижение выбросов		Снижение расходной нормы		Абсорбционное оборудование,

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Оптимизация соотношения ретур/продукт		Улучшение грансостава снижение выделения пыли	Снижение расхода электроэнергии			Анализатор грансостава поточный, ленточные весы, уравнительные бункеры и дозирующее оборудование
Точный температурный контроль стадий нейтрализации и сушки		Уменьшение выделения пыли		Уменьшение расхода природного газа		

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Использование современных систем очистки газов с санитарными ступенями очистки		Уменьшение выделения аммиака, пыли, фтора				Абсорбционное оборудование: циклоны, скрубера, абсорберы, брызгоуловители, рукавные фильтры
Подбор и подготовка ЭФК с обеспечением необходимого качества	Производство фосфатов			Расширение сырьевой базы	Ограничения в технологии ЭФК и в ассортименте выпускаемой продукции	

Таблица 11.2— Описание технических мероприятий

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Внедрение частотных регуляторов (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны		Уменьшение образования пыли (при использовании на дробилках)	Снижение расхода электроэнергии			
Внедрение современных смесителей, перемешивающих устройств и реакторов в процессе нейтрализации				Уменьшение расхода природного газа на сушку		

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Использование циклонов, рукавных фильтров (карманных фильтров — на складе сырья)		Уменьшение выбросов пыли	Уменьшение расхода электроэнергии (исключение насосного оборудования — в отличие от «мокрой» абсорбции)	Уменьшение потерь продукта и расхода воды		Циклоны, рукавные фильтры (карманные фильтры — на складе сырья)

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота		Уменьшение образования пыли и NH_3, Оксидов азота, CO		Уменьшение расхода природного газа		
Использование холодильников КС			Уменьшение расхода электроэнергии			

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Локальные системы аспирации от узлов пересыпок и транспортного оборудования		Уменьшение образования пыли		Уменьшение расхода электроэнергии		Локальные рукавные фильтры, карманные фильтры, укрытие конвейерных лент
Оборудование для плавного пуска барабанов			Снижение расхода электроэнергии	Стабилизация работы оборудования		
Подбор соответствующего размера и типа грохота и дробилки		Уменьшение образования и выделения в атмосферу загрязняющих веществ	Снижение расхода электроэнергии	Уменьшение простоев, увеличение производительности		

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Использование ленточных элеваторов	Производство NP/NPS/NPK-удобрений			Снижение потребления электроэнергии	Возможны ограничения по фракционному составу продукта, его свойствам и температуре	Ленточные элеваторы
Контроль, регулировка и автоматизация стадий технологического процесса, влияющих на образование и выделение загрязняющих веществ (соотношение реагентов, температура, кислотность и др.)		Уменьшение образования и выделения в атмосферу загрязняющих веществ			Общеприменима	Оборудование КИП иА, запорно-регулирующая арматура и т. д

Описание мероприятия	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости	Основное оборудование
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность	Ресурсосбережение		
Непрерывный контроль влажности готового продукта (на потоке)				Контроль и управление процессом сушки, экономия природного газа	Условия осуществления измерений, вид продукта	Поточный влагомер

Таблица 11.3 — Описание организационных мероприятий

Описание меры	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность,	Ресурсосбережение	
Организация системы мониторинга выбросов при изменении режимов ведения процесса с корректировкой параметров производства		Уменьшение выбросов		Уменьшение потерь сырья и продукта	

Описание меры	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность,	Ресурсосбережение	
Введение непрерывного контроля pH на выпуске сточных вод в заводскую сеть промливневой канализации		Уменьшение сбросов			
Переход на локальную систему обеспечения сжатым воздухом			Уменьшение потерь давления при передаче сжатого воздуха потребителю		
Постоянный контроль и регулирование гранулометрического состава продукции				Снижение потребления энергии путем стабилизации технологических показателей процесса	

Описание меры	Объект внедрения	Эффект от внедрения			Ограничение применимости
		Снижение эмиссий основных загрязняющих веществ	Энергоэффективность,	Ресурсосбережение	
Организация природоохранной деятельности на предприятии согласно требованиям законодательства		Повышение ответственности персонала. Стабилизация технологических показателей процесса			
Организация и внедрение непрерывной системы повышения квалификации производственного персонала		Стабилизации технологических показателей процесса			

Раздел 12. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий

12.1 Общие экономические аспекты применения НДТ

В предыдущих разделах справочника НДТ приведены перечни различных мероприятий, которые позволяют сократить эмиссии вредных веществ в окружающую среду, а также снизить потребление сырьевых и энергетических ресурсов, воды, уменьшить или исключить образование отходов.

Реализация этих мероприятий может быть осуществлена как поэтапно, так и комплексно в зависимости от производственной программы, осуществляемой каждым конкретным предприятием и от имеющихся средств для реализации НДТ.

Кроме того, внедрение НДТ, как правило, сопровождается рядом мероприятий, преследующих другие производственные цели, как то инфраструктура, социальные вопросы и др.

В этой связи на сегодняшний момент вычленить только капитальные и эксплуатационные затраты на реализацию НДТ крайне затруднительно, а зачастую просто невозможно.

Исходя из вышеизложенного, дать единую объективную экономическую оценку мероприятий, относящихся к НДТ, не представляется возможным, в связи с чем целесообразно лишь привести экономические показатели некоторых мероприятий, рассчитанных для условий конкретного предприятия. Приведенные данные могут быть использованы только как пример экономической оценки мероприятий, относящихся к НДТ, без возможности их распространения на другие предприятия отрасли.

В таблице 12.1 приведена ориентировочная стоимость внедрения некоторых НДТ.

Таблица 12.1 – ориентировочная стоимость внедрения некоторых НДТ

Технологические мероприятия, объекты производства	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты (на единицу выпускаемой продукции)	Обоснование экономического эффекта	Примечание
Переход на использование более концентрированной фосфорной кислоты	Затраты на внедрение выпарной установки 200 тыс. т/год 100 % P_2O_5 — 10 млн долл. США	Дополнительные затраты на расход теплоносителя на стадии упарки	Увеличение производительности технологических систем по производству удобрений	
Оптимизация соотношения ретур/продукт	Затраты на организацию регулирующих контуров АСУТП на стадиях рассев, дробление	Затраты на ремонтно-эксплуатационные нужды	Стабилизация технологического процесса, снижение затрат на очистку выхлопных газов от пыли	
Внедрение частотных регуляторов в схеме управления электрооборудованием (насосы, дробилки, мешалки, вентиляторы, барабаны, транспортеры)	Стоимость и затраты зависят от мощности электропривода	Незначительные	Снижение расхода электроэнергии, увеличение срока службы электрооборудования	

Технологические мероприятия, объекты производства	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты (на единицу выпускаемой продукции)	Обоснование экономического эффекта	Примечание
Использование современных топочно-горелочных устройств с современной системой КИПиА, обеспечивающих постоянный температурный контроль процесса сушки, полноты сжигания топлива и минимизацию образования оксидов азота	100–190 тыс. евро Стоимость и затраты зависят от производительности и мощности теплогенератора	Затраты на ремонтно-эксплуатационные нужды	Экономия природного газа за счет полноты сгорания и стабильности работы топочно-горелочных устройств	
Использование ленточных элеваторов	90–120 тыс. евро	Уменьшение вибрации, уменьшение капзатрат на подготовку фундамента	Снижение потребления электроэнергии	
Подбор соответствующего размера и типа грохота и дробилки	500–600 тыс. евро комплект (2 грохота, 2 питателя, 1 дробилка)	Уменьшение простоев, увеличение производительности. Уменьшение образования и выделения в атмосферу загрязняющих веществ	Снижение потребления электроэнергии	В зависимости от типа оборудования

Технологические мероприятия, объекты производства	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты (на единицу выпускаемой продукции)	Обоснование экономического эффекта	Примечание
Использование кондуктивных теплообменников для охлаждения продукта	500–700 тыс. евро (45–90 т/ч)	Уменьшение расхода электроэнергии. Уменьшение образования пыли и объема отходящих газов		В зависимости от производительности и начальной и конечной температур
Модернизация пневмокамерных насосов	9 млн. руб.		Снижение энергопотребления	Производство дефторированных фосфатов
Техническое перевооружение систем аспирации шаровой мельницы (современный комплекс локальных фильтровальных агрегатов)	7 млн. руб.		Снижение энергопотребления, снижение эмиссий	Производство дефторированных фосфатов
Замена перемешивающих устройств на хранилищах экстракционной фосфорной кислоты	13 млн. руб		Снижение энергопотребления	Производство дефторированных фосфатов
Установка дополнительного смесителя плужного типа	222.842,00 € (без СМР)		Увеличение производительности на 10 т/ч	Производство кормовых фосфатов
Установка дополнительного грохота (45 т/ч)	241 000 € (без СМР)		Увеличение производительности	Производство кормовых фосфатов

Технологические мероприятия, объекты производства	Капитальные затраты	Эксплуатационные затраты (на единицу выпускаемой продукции)	Обоснование экономического эффекта	Примечание
Система обеспыливания, включительно 4 насадных обеспыливателя 100 м³/мин, система сжатого воздуха, ресивер, распределитель сжатого воздуха, 4 электромагнитных клапана	222.842,00 € (без СМР)		Обеспыливающая установка сухого типа предназначена для установки в местах перегруза (с конвейера на конвейер, из бункера на конвейер и т.д.) и позволяет исключить пылеобразование.	

12.2 Производство соды

Основные экономические аспекты реализации наилучших доступных технологий состоят в улучшении использования сырья и энергии, и в уменьшении влияния содового производства на окружающую среду.

С помощью усовершенствования технологии на стадии карбонизации, как было описано выше, позволяет

• увеличить время непрерывной работы колонн (более 8 месяцев);

• улучшить производительность охлаждения;

• снизить стоимость оборудования и значительно увеличить мощность до 500 тонн соды в день на одну карбонизационную колонну.

Реализация этого метода имеет следующие преимущества:

• за счет увеличения производительности секции карбонизации производительность всего завода кальцинированной соды будет возрастать, снижая влияние производства кальцинированной соды на окружающую среду;

• характеристики кристаллов осажденного сырого бикарбоната натрия будут более предсказуемы, размеры и формы кристаллов более однородны, это позволяет сократить энергозатраты на стадии кальцинации;

• снижение производственной себестоимости кальцинированной соды.

12.3 Производство натриевой селитры

Основным экономическим аспектом производства натриевой селитры является разделение стадий процесса производства натриевой селитры и производства нитрита натрия.

С этой целью реализована схема нейтрализации азотной кислоты раствором кальцинированной соды с получением раствора натриевой селитры (короткая схема).

Использование данной схемы дает возможность разделения процессов производства натриевой селитры и нитрита натрия, что позволяет выпускать готовый продукт – натриевую селитру при отсутствии выпуска нитрита натрия.

Фтористый алюминий

В имеющихся анкетных данных от предприятия информация для данного раздела предоставлена не была.

Экономическая эффективность реализации НДТ состоит в комплексности и увеличении степени использования сырьевых ресурсов.

Переработка кремнефтористоводородной кислоты – попутного продукта при получении экстракционной фосфорной кислоты с получением фтористого алюминия способствует снижению потребления извести и образования количества отходов. Экономический эффект от внедрения способа получения фтористого алюминия может быть рассчитан из стоимости реализации продукта на рынке и снижения затрат на нейтрализацию кремнефтороводородной кислоты известью. При оценке экономического эффекта следует исходить из того, что стоимость нейтрализации кремнефтороводородной кислоты составляет около 7500 руб. на 1 т 100% F.

12.4 Кремнефтористый натрий

В имеющихся анкетных данных от предприятия информация для данного раздела предоставлена не была.

Экономическая эффективность реализации НДТ состоит в комплексности и увеличении степени использования сырьевых ресурсов.

Переработка кремнефтористоводородной кислоты – попутного продукта при получении экстракционной фосфорной кислоты с получением КФН способствует снижению потребления извести и образования количества отходов. Экономический эффект от внедрения способа получения КФН может быть рассчитан из стоимости реализации продукта на рынке и снижения затрат на нейтрализацию кремнефтороводородной кислоты известью. При оценке экономического эффекта следует исходить из того, что стоимость нейтрализации кремнефтороводородной кислоты составляет около 7500 руб. на 1 т 100% F.

12.5 Сульфат кальция

В имеющихся анкетных данных, поступивших от предприятий, информация для данного раздела предоставлена не была.

Экономическая эффективность реализации НДТ состоит в увеличении степени использования сырьевых ресурсов, повышении энергоэффективности, уменьшении негативного воздействия на окружающую среду. Указанное приводит к уменьшению себестоимости сульфата кальция и повышению его качества.

Использование химически осаждённого сульфата кальция в народном хозяйстве приводит к снижению антропогенного воздействия на окружающую среду путём сокращения объёмов добычи природного гипсового камня и ангидрита, а также уменьшает затраты, связанные с извлечением упомянутых исчерпаемых природных ресурсов.

Приложение А
(обязательное)
Сфера распространения справочника НДТ «Производство твердых и других неорганических химических веществ»

Таблица А1 — Сфера распространения

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.13	Вещества химические неорганические основные прочие	Производство прочих основных неорганических химических веществ	20.13
20.13.4	Сульфиды, сульфаты; нитраты, фосфаты и карбонаты		
20.13.41	Сульфиды, сульфиты и сульфаты		
20.13.41.130	Сульфаты		
20.13.42	Фосфинаты (гипофосфиты), фосфонаты (фосфиты), фосфаты, полифосфаты и нитраты (кроме калия)		
20.13.42.130	Фосфаты		
	Фториды и кремнефториды		
20.13.43	Карбонаты		
20.13.43.193	Карбонат кальция		
20.13.62	Цианиды, цианидоксиды и комплексные цианиды; фульминаты, цианаты и тиоцианаты; силикаты; бораты; пербораты; прочие соли неорганических кислот или пероксикислот		

Приложение Б
(обязательное)
Перечень маркерных веществ

Таблица Б1 — Перечень маркерных веществ

Продукт производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Алюминий фтористый технический	Фториды газообразные	Соединения фтора (в пересчете на F)
Сульфат кальция	Фториды газообразные	Соединения фтора (в пересчете на F);
Дефторированный фосфат	Фториды газообразные; Аммиак (NH_3)	Соединения фтора (в пересчете на F)
Фосфаты обесфторенные кормовые	Кальция гидрофосфат дигидрат	соединения фтора (в пересчете на F)
Триполифосфат натрия	Фториды газообразные	соединения фтора (в пересчете на F); фосфаты (PO_4^{3-})
Карбонат кальция	Аммиак (NH_3)	Аммоний-ион (NH_4^+); Нитраты (по NO3)
Нитрат кальция	Азота оксид (NO), Азота диоксид (NO_2)	Нитраты (по NO3)
Производство соды	Аммиак (NH_3)	Хлорид-анион (хлориды), Cl^- Аммоний-ион, NH_4^+
Натрий кремнефтористый технический	Фториды газообразные; Фториды неорганические хорошо растворимые (пыль кремнефтористого натрия)	соединения фтора (в пересчете на F)
Нитрит натрия	Оксиды азота,	Нитриты (по NO_2^-);

Продукт производства	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
Нитрат натрия	Аммиак	Нитраты (по NO_3^-)
Натрий хлористый технический карьерный, концентрат минеральный «Галит» марки «Б»	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20	Хлорид-анион (хлориды), Cl^-
Соль камская поваренная, концентрат минеральный «Галит» марки «А», концентрат минеральныйо «Галит» (состав ПГМ)	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20	Хлорид-анион (хлориды), Cl^-
Производства: раствора монохромата натрия, бихромата натрия, хромового ангидрида, окиси хрома металлургической, окиси хрома пигментной	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 процентов, Хром (Cr_6^+)	Хром трехвалентный Хром шестивалентный
Производство натрия сернокислого	Серы диоксид	

Приложение В

(обязательное)

Перечень технологических показателей

Таблица В.1 — Перечень технологических показателей

Продукт	Технология	Технологические показатели		
		Эмиссии	Энергоэффективность	Ресурсосбережение
Алюминий фтористый технический	Осаждение тригидрата фторида алюминия	Выбросы: Фториды газообразные 0,88 кг/т прод.	Природный газ - 0,185 тыс. нм^3/т Электроэнергия - 0,3 тыс. кВт*ч/т	Низкопотенциальный пар – 1,1 Гкал/т
Сульфат кальция	Химически осаждённый гипс (фосфогипс)	Выбросы: Фториды газообразные - (0,005-0,028) кг/т		На 1 т P_2O_5 в ЭФК образуется 4,20-5,45 т фосфогипса
Дефторированный фосфат	Гидротермокислотной переработки апатитового концентрата	Выбросы: Фториды газообразные - 0,122кг/т; Аммиак (NH_3) - 0,467кг/т; Трикальций дифосфат (пыль) - 0,336 кг/т	Электроэнергия - 0,058 т.кВт.ч/т Природный газ - 0,194 т.м^3/т	Сода каустическая 100% - 98 кг/т; Аммиак,100%NH_3 - 13,6 кг/т;

Фосфаты обесфторенные кормовые	Нейтрализация полифосфорной кислоты мелом	Выбросы: Кальция гидрофосфат дигидрат - 0,62 кг/т	Электроэнергия – 0,05 тыс. кВт*ч/т Природный газ - 50 м^3/т	
Триполифосфат натрия	Прокаливание смеси фосфатов натрия	Выбросы: Фториды газообразные (F) - 0,177кг/т	Пар- 0.49 Гкал/т; Электроэнергия - 150 кВт*ч/т; Топливо условное- 0.34 т.у.т./т	Сода кальцинированная, натура - 0.78 т/т
Карбонат кальция	Побочный продукт азотнокислотной технологии получения удобрений	Аммиак (NH_3) - 6,12 кг/т;	Электроэнергия 234 кВт*час /т Пар - 0,12 Гкал	Природный газ – 41 нм^3/т
Нитрат кальция		Азота оксид -1,22 кг/т; Азота диоксид - 1,25 кг/т	Электроэнергия -180 кВт*час/т Пар -0,38 Гкал/т Природный газ -210 м^3/т	
Раствор аммонизированного нитрата кальция			Электроэнергия - 0,025тыс.кВтч/т;	

Натрий кремнефтористый	Нейтрализация кремнефтороводородной кислоты содой	Выбросы: фториды газообразные-0,054 кг/т; фториды неорганические хорошо растворимые (пыль кремнефтористого натрия) -1,32 кг/т	Природный газ - 0,081 тыс. $нм^3$/т; Электроэнергия -0,168 тыс. кВт*ч/т; Низкопотенциальный пар - 0,35 Гкал/т	Комплексное использование апатитового концентрата
Производство соды кальцинированной марки Б	Аммиачный способ	Выбросы: Аммиак – 0,37 кг/т Сбросы: Хлориды – 574,8 кг/т Аммоний 0,35 кг/т	Пар на общий выпуск, Гкал/т - 1,18-1,22 Вода речная, $м^3$/т -20,7-52,1 Вода оборотная, $м^3$/т - 55,0-64,1 Вода химочищенная, $м^3$/т - 0,88-1,00 Электроэнергия на бикарбонат натрия сырой, кВтч/т 59,45-85,95 Газ природный (условного топлива) на содовую печь, кг у.т. - 106,7-126,0	
Производство натрия двууглекислого	Очищенный бикарбонат натрия		Электроэнергия, кВтч/т – 0,040 Вода речная, $м^3$/т -1,278 Пар, Гкал/т – 0,497-0,44	
Производство гранулированного хлористого кальция	Выпаривание раствора жидкого хлористого кальция		Электроэнергия, кВтч/т – 98,2-141,625 Вода оборотная, $м^3$/т -1,8 Пар (суммарный), Гкал/т – 0,121-0,211 Газ природный, $тм^3$/т – 0,2	

Производство сажи белой	Осаждение кремнезёма из раствора силиката натрия углекислотой (CO_2)		Электроэнергия, кВтч/т – 0,604 Вода оборотная, тм^3/т -0,067 Пар , Гкал/т – 3,46-4,45 Газ природный, тм^3/т – 1,15-1,16	
Соединений хрома	Монохромат натрия	Выбросы <u>Подготовка сырья и подготовка шихты</u> Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 % -135,7 мг/м^3 Хром (Cr_{6^+}) -0,98 <u>Окислительная прокалка</u> Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 % -5,89 мг/м^3 Хром (Cr_{6^+})-0,194 мг/м^3 <u>Выщелачивание спека</u> Хром (Cr_{6^+}) - 2,0272 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т -422,5; Теплоэнергия, Гкал/т -0,9; Топливо (газ природный),м.куб./т -709; Техническая вода, м.куб./т -0,4;	Руда хромовая (концентрат) (в пересчете на 50% Cr2O3)- 1,47 т/т; Сода кальцинированная техническая (в пересчете на 100% Na2CO3)- 1,11 т/т

		Сушка шлама Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20 - 70, а также более 70 % - 1,8528 мг/м^3 Хром (Cr $_{6^+}$) - 0,503 мг/м^3		
	Бихромат натрия	Выбросы: Хром (Cr $_{6^+}$) 1,5313 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т - 157; Теплоэнергия, Гкал/т - 2,7; Техническая вода, м.куб/т - 0,35	Монохромат натрия (в пересчете на 75,5% CrO3) - 1,019 т/т; Кислота серная техническая (в пересчете на 100%) - 0,454 т/т
	Хромовый ангидрид	Выбросы: Хром (Cr $_{6^+}$)-9,1349 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т – 242; Теплоэнергия, Гкал/т - 0,92; Топливо (природный газ), м.куб/т – 188; Техническая вода, м.куб/т - 9,5;	Бихромат натрия валовый (в пересчете на 75,5% CrO3) - 1,593 т/т; Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)- 0,5 т/т
	Металлургическая окись хрома	Выбросы: Хром (Cr $_{6^+}$)-7,9687 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т – 410;	Бихромат натрия валовый - 2,06 т/т;

			Теплоэнергия, Гкал/т - 2,4; Топливо (газ природный), м.куб./т – 718; Техническая вода, м.куб./т -11	Кислота серная техническая (в пересчете на 100%) -0,67 т/т;
	Пигментная окись хрома	Выбросы: Хром (Cr^{6+})-1,7048 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т – 242; Теплоэнергия, Гкал/т - 0,92; Топливо (природный газ), м.куб/т -188; Техническая вода, м.куб/т -9,5	Бихромат натрия валовый - 2,06 т/т; Кислота серная техническая (в пересчете на 100%)- 0,67 т/т
	Натрий сернокислый технический (сульфат натрия)	Выбросы: Серы диоксид – <14,2 мг/м^3	Электроэнергия, кВт*ч/т – 65 Теплоэнергия, Гкал/т - 2,15 Топливо (газ природный), м.куб./т- 5,2 Техническая вода,м.куб./т -0,62	Сульфат натрия-сырец -1,05 Бисульфит натрия, 100% - 0,012 Кислота серная техниче-ская, 100% -0,01 Сода кальцинированная, 100 % -0,004

Натриевая селитра		Выбросы: Оксиды азота, кг/т 0,006 - 3,13 Аммиак, кг/т 0,003 - 0,7	Электроэнергия (полная схема), кВтч/т - 352 Электроэнергия (короткая схема), кВтч/т - 273 Пар, Гкал/т - 2,7 Вода оборотная, тм^3/т - 0,235 Вода обессоленная, м^3/т - 0,6	
Нитрит натрия		Выбросы: Оксиды азота, кг/т 0,005 - 2,75 Аммиак, кг/т 0,003 - 0,61	Аммиак, т/т - 0,269 Раствор соды (100%), т/т - 0,8296 Электроэнергия, кВтч/т - 350 Пар, Гкал - 2,9 Вода оборотная, тм^3/т - 0,265 Вода обессоленная, м^3/т - 1,0	
Соль Камская поваренная, концентрат минеральный «Галит» марки		Выбросы: Калий хлорид, кг/т 0,015 Натрий хлорид, кг/т 0,044	Соль Камской поваренной, концентрата минерального «Галит» марки «А»: Вода (на технологию), м^3 0,57; Электроэнергия, кВт·ч - 17,44	

«А», концентрат минеральный «Галит» (состав ПГМ)			Газ, кг у. т - 10,800 Концентрат минеральный «Галит» (состав ПГМ): Вода (на технологию), $м^3$ - 0,95 Электроэнергия, кВт·ч - 17,44 Газ, кг у. т. - 10,8	
Натрий хлористый технический карьерный, концентрат минеральный «Галит» марки «Б»		Калий хлорид, кг/т 0,00023 Натрий хлорид, кг/т 0,00007		

Приложение Г
(обязательное)
Энергоэффективность

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.

Удельные расходы используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов приведены в соответствующих разделах справочника НДТ.

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)

Наименование НДТ
Оборудование для плавного пуска барабанов
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 осаждённого сульфата кальция в народном хозяйстве
фильтрации дистиллерной жидкости, направленное на решение проблемы утилизации отходов содового производства
производства 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.

Наименование НДТ
- организация процесса сушки с использованием воздуха, подогретого в калорифере насыщенным водяным паром.

Приложение Д
(справочное)
Сокращения

КФН – кремнефторид натрия;

КФВК – кремнефтороводородная кислота;

HBD - High bulk density (фторид алюминия высокой насыпной плотности)

LBD – Low bulk density (фторид алюминия низкой насыпной плотности)

ТФА – тригидрат фторида алюминия

ЭФК – экстракционная фосфорная кислота

Библиография

1. ТУ 113-08-587-86 с изм. 1, 2, 3, 4, 5 Натрий кремнефтористый технический. Технические условия.

2. ПНСТ 21–2014 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника».

3. ПНСТ 22–2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».

4. ПНСТ 23–2014 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий».

5. Левин Б.В., Родин В.И., Громова И.Н. Состояние и перспективы производства неорганических соединений фтора в России//Труды НИУИФ – 2004 – Юбилейный выпуск (К 85-летию НИУИФ) – С. 262-274. (Раздел 2)

6. Родин В.И., Савосина А.Г. Методы получения фтористого водорода, плавиковой кислоты и фтористых солей. М: НИИТЭХИМ, 1988. 31 с.

7. Analytical Reference Materials International [Электронный ресурс] / ALCAN NON-METALLIC STANDARDS Arvida Research and Development Centre– Электрон, дан. 1999. Режим доступа gost.e-ecolog.ru , свободный. – яз. Англ.

8. NAVIN FLUORINE INTERNATIONAL LTD. [Электронныйресурс] / PRODUCT SPECIFICATION – Электрон, дан. 2008. Режим доступа gost.e-ecolog.ru ободный. – яз. Англ.

9. Fluorsid SpA. [Электронныйресурс] / TECHNICAL SPECIFICATION – Электрон, дан. 2008. Режим доступа gost.e-ecolog.ru , свободный. – яз. Англ., Итал.

10. BOLIDEN ODDA AS. [Электронныйресурс] / MATERIAL SAFETY DATA SHEET – Электрон, дан. 2006. Режим доступа gost.e-ecolog.ru , свободный. – яз. Англ., Швед.

11. WEGO CHEMICAL & MINERAL CORP. [Электронныйресурс] / Product Specification Sheet. – Электрон, дан. 2006 Режим доступа gost.e-ecolog.ru , свободный. – яз. Англ.

12. Alufluor AB. [Электронныйресурс] / Specification - Aluminiumfluoride. - Электрон, дан. 2007 Режим доступа gost.e-ecolog.ru , свободный. – яз. Англ.

13. ГОСТ 19181-78 Алюминий фтористый технический.

14. Buss ChemTech. FSA route to fluorine chemicals. 2010.

15. Кожевников А.В. Разработка технологии гранулирования фторида алюминия: Дисс. канд. техн. Наук / НИУИФ, М., 2004. - 154 с.

16. Торочков Е.Л., Родин В.И., Тоноян В.Г. и др. Отечественный опыт эксплуатации фильтрующих центрифуг в производстве фторида алюминия в ОАО "Аммофос" (Сообщение 2) // Мир серы, N,P и К. – 2008. - №2. – С. 3-7

17. 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: gost.e-ecolog.ru

18. Труды НИУИФ 1919-2014: Сборник научных трудов / Сост. В.С.Сущев, В.И.Суходолова; НИУИФ. – М., 2014, с. 528-534.

19. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2015 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот». – М., 2015. – 898 с.

20. ТУ 113-08-418-94 «Фосфогипс для сельского хозяйства».

21. Рекомендации по использованию фосфогипса для мелиорации солонцов. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2006. – 48 с.

22. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. – М., 2013. – 708 с.

23. СНиП 2.05.02-85 «Автомобильные дороги».

24. ГОСТ 25607-94 «Смеси щебеночно-гравийно-песчаные для покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия».

25. ТУ 2141-688-00209438-2008 «Фосфополугидрат сульфата кальция для строительства автомобильных дорог».

26. ТУ 5744-144-05015182-2010 «Фосфогипс для строительства автомобильных дорог».

27. Методические рекомендации по устройству оснований дорожных одежд с использованием свежего фосфополугидрата сульфата кальция. – М.: СОЮЗДОРНИИ, 1987.

28. Методические рекомендации по применению фосфодигидрата сульфата кальция при строительстве автомобильных дорог. – М.: СОЮЗДОРНИИ, 1989.

29. ТУ 5743-131-55145272-2003 «Фосфогипс».

30. ТУ 2141-677-00209438-2004 «Фосфогипс для производства строительных материалов».

31. ТУ 2141-693-00209438-2015 «Гипс технический».

32. ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия».

33. ТУ 2141-003-47752606-2007 «Фосфогипс гранулированный – регулятор срока схватывания цемента».

34. ТУ 2182-009-32320462-2010 «Фосфогипс для стройматериалов».

35. ТУ 2141-015-56937109-2012 «Фосфогипс».

36. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. и др. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

37. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Исследование и применение. – Ташкент: «Фан» УзССР, 1980. – 172 с.

38. Гипс и фосфогипс // Труды НИУИФ. – Вып. 160. – М.: НИУИФ, 1958. – 304 с.

39. Использование фосфогипса в народном хозяйстве // Труды НИУИФ. – Вып. 243. – М.: НИУИФ, 1983. – 192 с.

40. Исследования по использованию фосфогипса // Труды НИУИФ. – Вып. 256. – М.: НИУИФ, 1989. – 320 с.

41. 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.

42. Кармышов В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производство и применение кормовых фосфатов. М.: Химия, 1987. – 272 с. (Раздел 4)

43. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982 – 248 с. (Раздел 7)

44. Будников П.П. Неорганические материалы. – М.: Наука, 1968 – 420 с.

45. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. — М.: Химия, 2000. — 480 с.

46. Гашкова В.И. и др. ОАО «Полевской криолитовый завод»: Комплексная переработка флюоритового концентрата. Научное издание. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002 г. – 256 с.

47. ТУ 2149-334-02203312-2015 "Минеральный продукт содового производства",

48. Основные методы получения соды "Шокин И.Н., Крашенниников С.А. Технология соды"

gost.e-ecolog.ru