

Рис. 2. Графік залежності гідравлічного опору від швидкості повітря крізь досліджуваний матеріал

Висновок. Незважаючи на значний гідравлічний опір волого матеріалу, він зменшується з часом сушіння, а попередні дослідження кінетики процесу при перепадах тисків $(0,1 \div 0,8) \cdot 10^5 \text{ Па}$ показують, що тривалість сушіння порівняно з конвективним сушінням зменшується в 2–5 рази.

1. Аксельруд Г.А., Ханік Я.М., Атаманюк В.М., Стрепко М.П. Математична модель процесу фільтраційного сушіння капілярно-пористих колоїдних матеріалів. // Зб. наук. пр. ін-ту технологічної кібернетики лісопромислового комплексу “Теорія та практика сушіння”. Т. 1. – 1993. – С. 105–121. 2. Аксельруд Г.А., Ханік Я.Н. Фильтрационная сушка изделий, как способ интенсификации и энергосбережения // Химическая промышленность. – М., 1991. – № 8. – С. 477–480. 3. Аксельруд Г.А., Чернявский А.И., Ханік Я.Н. Сушка материалов методом фильтрации сушильного агента // ИФЖ. – 1978. – № 2, т. 34. – С. 230–235. 4. Топчий В.И. Фильтрационная сушка и охлаждение плоских капиллярно-пористых материалов: Дис. ...канд. техн. наук. – К., 1987. – 236 с. – Машинопис. 5. Ханік Я.Н. Исследование сушки газопроницаемых материалов фильтрационным способом: Дис. ...канд. техн. наук. – Львов, 1978. – 243 с. – Машинопис.

УДК 66.002.3:541.12

Н.Ю. Малик, М.С. Мальований, Ю.О. Малик
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ДВОСТАДІЙНА ХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА ФОСФОГІПСУ В НІТРАТ АМОНІЮ

© Малик Н.Ю., Мальований М.С., Малик Ю.О., 2005

Показано методи переробки твердого промислового відходу (фосфогіпсу) у товарні продукти, а саме сірчану кислоту та нітрат амонію (азотне добриво)

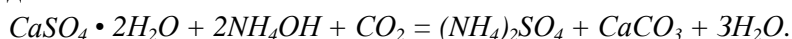
The methods of processing of hard industrial departure (of plaster with impurity of a phosphoric acid) are shown in commodity products, namely sulphuric acid and nitrate to the ammonium (nitric fertilizer)

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сьогодні на території нашої держави у відвалах знаходиться близько 30 млн. тонн фосфогіпсу. Зараз важливим

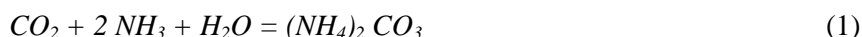
є не лише переробка фосфогіпсу, а й проблема його транспортування та зберігання у відвалах та шламонакопичувачах. Транспортування фосфогіпсу у відвали та роботи, пов'язані з його безпечним зберіганням, потребують великих капітальних затрат. Вартість видалення і зберігання фосфогіпсу у відвалах становить 10 % собівартості фосфорної кислоти. Крім того, атмосферні опади вимивають фосфорну кислоту і розчиняють гіпс, а вітри видувають їх із відвалів, тому прилегла до відвалів зона забруднюється цими речовинами, що погіршує її екологічну ситуацію. За умови захоронення фосфогіпсу під землю можливе отримання токсичного ефекту підвищення вмісту фтору в ґрунтових та підземних водах.

Отже, будь-які методи складування фосфогіпсу як з екологічного, так і з економічного поглядів є менш прийнятні, ніж способи його утилізації та використання у різних галузях народного господарства. Зберігання фосфогіпсу у відвалах також значно ускладнює експлуатацію підприємств і навіть за умови дотримання всіх вимог санітарного нагляду погіршує екологічний стан промислового майданчика та прилеглих до нього територій. Вміст у фосфогіпсі домішок – сполук фтору, стронцію та фосфору у водорозчинних формах проявляє шкідливий вплив на довкілля.

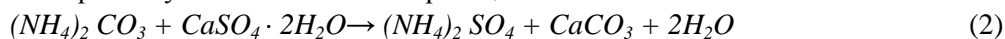
Особливої уваги заслуговує технічне вирішення проблеми утилізації фосфогіпсу з отриманням сульфату амонію та вуглекислого кальцію методом газорідкофазної конверсії гіпсу вуглекислим газом та водним аміаком:



У сучасних масообмінних процесах широко відомі апарати з шаром твердих частинок, які рухаються, і в яких здійснюється масообмін між твердою та рідкою фазами і твердою фазою – газ. У випадку пневматичного перемішування в системі тверде тіло–рідина CO_2 швидкість обтікання твердих частинок зростає, оскільки щільність газоріднинної суміші знаходиться між щільностями газу і рідини. У випадку використання вуглекислого газу в реакторі відбуваються одночасно дві паралельні реакції: хемосорбція вуглекислого газу розчином аміаку з утворенням карбонату амонію за реакцією



та взаємодія утвореного карбонату амонію з гіпсом за реакцією



з утворенням сульфату амонію і карбонату кальцію. Нерозкладені фосфорні сполуки, а також оксиди тривалентних металів та фтористі сполуки переходять при тому у твердий осад карбонату кальцію. Розчинна форма P_2O_5 перебуває у розчині сульфату амонію, який методами (фільтруванням, центрифугуванням) відділяється від карбонату кальцію. Сульфат амонію отримується у вигляді розчину з концентрацією 38–40 % $(NH_4)_2SO_4$. Отриманий карбонат кальцію (крейда) може бути використаний для потреб будівельної промисловості, сільського господарства. В певних умовах обидві реакції відбуваються за дифузійним механізмом.

Вуглекислий газ не тільки виконує роль реагенту, але й інтенсивно турбулізує реагуючу суміш і транспортує її трубами реактора.

Досліди з розкладу фосфогіпсу проводилися за такою методикою. Попередньо приготована аміачно-фосфогіпсова суспензія із ємності змішувача, підігріта до температури 313 К за умовою співвідношення в ній тверде тіло – рідина Т : Р=1 : (2...2,5) патрубком самотечією надходила в циркуляційну трубу. Туди ж вивантажувальним патрубком надходила циркуляційна суспензія із сепаратора. Суміш спрямовують в інжектор дотично до потоку вуглекислого газу, який вводився в реакційну зону через сопло інжектора і попадав в реактор. З моменту увімкнення подачі вуглекислого газу відраховують час початку проведення експерименту.

Найінтенсивніше реакція між реагентами відбувається в перших двох за ходом потоку трубах реактора, де дрібнодиспергований вуглекислий газ взаємодіє з аміачно-фосфогіпсовою пульпою і яка практично припинялася в останній трубі. Реакційна суміш рухалась трубами реактора під дією кінетичної енергії вуглекислого газу, який подавався, і самотечією – циркуляційною трубою. Конструкція трубчастого реактора дає змогу різко змінювати напрям руху потоку, викликаючи додаткову турбулізацію реакційної суміші, що сприяє активізації взаємодії реагентів.

Реакція (1) є екзотермічною, тому в початковий період взаємодії спостерігалось інтенсивне виділення тепла. Конструкція апарата дозволяє надлишок тепла реакції відводити за рахунок повітряного охолодження реактора. Цьому сприяє і те, що тепло реакції рівномірно розподіляється у всьому об'ємі реакційної суміші і до поверхні апарата, що попереджує концентрування тепла в обмеженому об'ємі. У міру витрачання в результаті реакції реагентів інтенсивність взаємодії зменшується і температура реакційної суміші падає. Система автоматичного регулювання температури дає змогу проводити процес в оптимальному температурному режимі 317–321 К.

Установка дає можливість проводити досліди як в періодичному, так і в безперервному режимах.

Експерименти з розкладу фосфогіпсу цим способом в періодичному режимі підтвердили високу ефективність процесу.

На основі цього експерименту вуглекислий газ, який вводиться в зону реакції, поглинається повністю упродовж перших двох хвилин від початку його подачі в реактор, тобто спостерігається інтенсивне його поглинання і активна взаємодія реагентів. Після цього інтенсивність поглинання вуглекислоти сповільнюється і вже через 8 хв з моменту початку взаємодії кількість вуглекислого газу, який вводиться в апарат, дорівнює кількості, яка виводиться з нього. Це означає, що реагенти (фосфогіпс і аміак) повністю прореагували і взаємодія припиняється.

Про інтенсивність цього процесу можна судити і за різким підвищенням температури реагуючої суміші в результаті активної взаємодії реагентів (від 35 до 56 °С упродовж 4,5 хв), оскільки реакція розкладу фосфогіпсу карбонатом амонію має екзотермічний характер. І упродовж 2,5 хв температура реакції підтримується на цьому самому рівні (період активної взаємодії). Через 6,5 хв від початку проведення експерименту температура реакційної суміші починає знижуватися, що свідчить про поступове сповільнення реакції внаслідок витрачання реагентів (фосфогіпсу). Взаємодія між вуглекислим газом, який вводиться в зону реакції, та аміаком продовжується і припиняється тільки через 8 хв від початку взаємодії, оскільки ці реагенти були взяті з надлишком.

Надалі для проведення процесу в безперервному режимі не потрібні додаткові затрати тепла, оскільки температура реакційної суміші підтримується за рахунок теплоти реакції.

Також були проведені досліди в умовах пневмогідротранспорту суспензії фосфогіпсу в розчині карбонату амонію для різних витрат повітря.

Методика проведення дослідів була аналогічною, але замість вуглекислоти використовували стиснуте повітря. Графік, який зображено на рис. 1 відображає вплив витрати повітря на ступінь розкладу фосфогіпсу карбонатом амонію. Видно, що зі збільшенням витрати повітря ступінь розкладу фосфогіпсу збільшується для одних і тих самих моментів часу і крива, що відображає кінетику процесу розкладу, розміщується вище. Це підтверджує наші висновки про те, що зі збільшенням подачі газу реагуючий потік турбулізується більше і приведена швидкість вища, що сприяє інтенсифікації процесу розкладу.

Порівняння результатів дослідів по конверсії фосфогіпсу, що проводились в умовах пневмотранспорту взаємодіючої суміші вуглекислим газом (рис. 2) та повітрям, свідчить, що в першому випадку (пневмотранспорт тільки вуглекислим газом) розклад фосфогіпсу відбувається активніше, досягаються вищі результати, ніж в другому випадку (пневмотранспорт тільки повітрям), що є підтвердженням необхідності використання газу-реагенту, який виконує одночасно функції і турбулізуючого, і транспортуючого агента.

Наступну переробку сульфату амонію можна проводити із застосуванням іонообмінної технології. Йонний обмін здійснюється із застосуванням іонообмінних матеріалів (йонітів). Йоніти загалом – це тверді, зернисті, порошкоподібні формовані або волокнисті матеріали, їм притаманна механічна міцність, хімічна стійкість. Це нерозчинні сполуки, які містять у своєму складі функціональні групи, здатні до йонізації та обміну з електролітами. Їх розділяють на сильнокислотні катіоніти, слабкокислотні катіоніти, а слабкоосновні аніоніти, а також йоніти змішаного типу.

Під час контакту з рідиною йоніти набубнявлюють і збільшуються в об'ємі (приблизно в 1,5–2 рази). На кінетику йонного обміну впливає температура, концентрація йонів та ін.

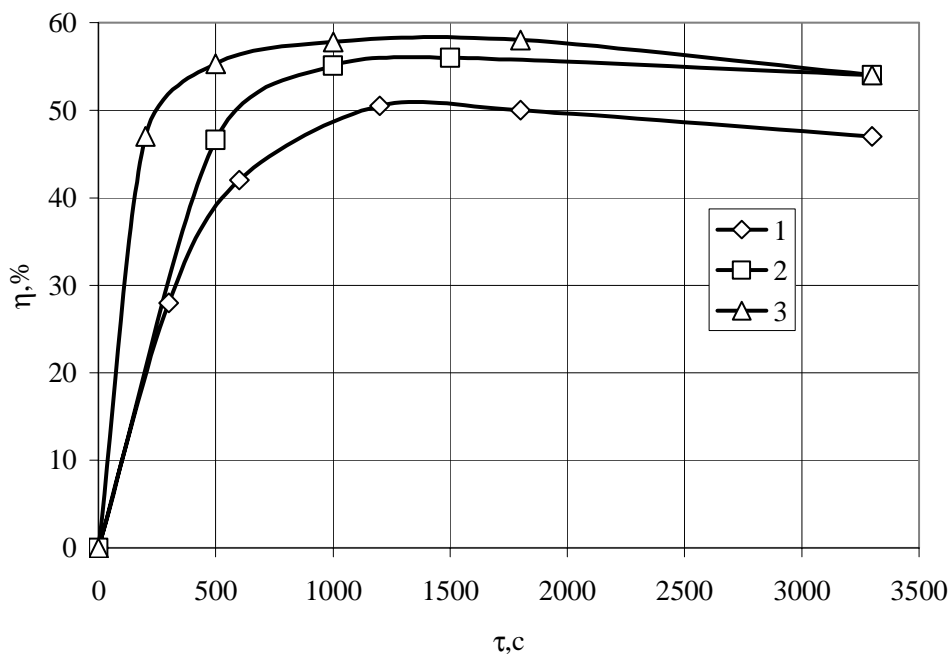


Рис. 1. Кінетика розкладу фосфогіпсу карбонатом амонію при пневмогідротранспорті реакційної суміші за різних витрат $Q_{II} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{с}$:
1 – 0,653; 2 – 1,06; 3 – 1,46

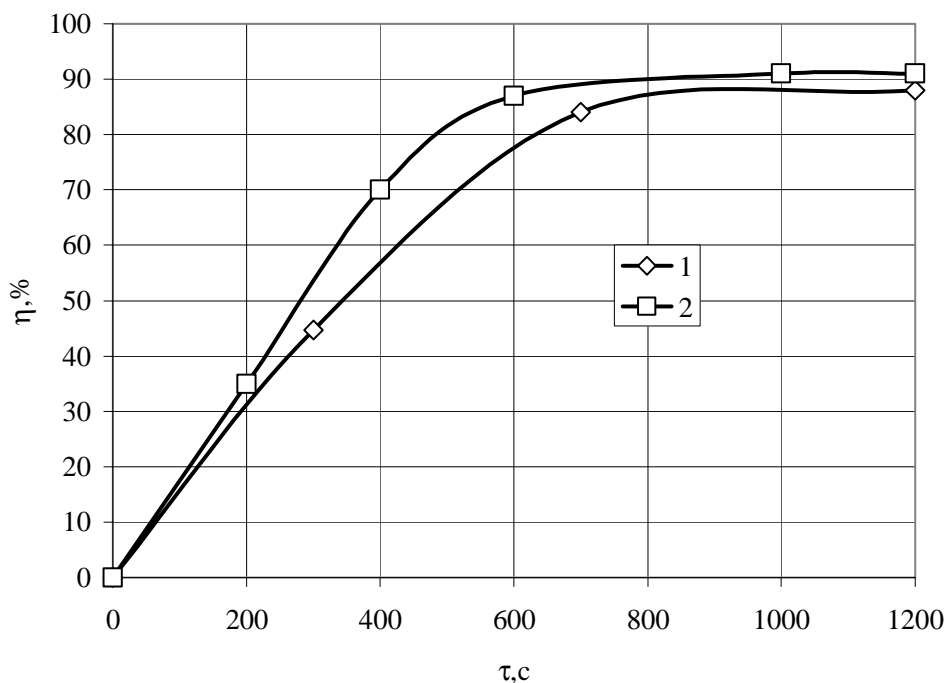
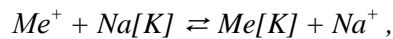
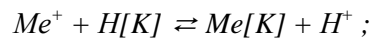


Рис. 2. Кінетика розкладу фосфогіпсу газоподібною CO_2 і водним аміаком при пневмогідротранспорті реакційної суміші вуглекислим газом і повітрям у співвідношенні по часу 20:10 хв при витраті $Q_{II} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{с}$:
1 – 1,46; 2 – 1,55

Особливістю йонітів є їх зворотність, тобто можливість проведення реакції у зворотному напрямку, що і лежить в основі їх регенерації.

Якщо катіони знаходяться в Н-формі або Na-формі, обмін катіонів буде відбуватися за реакціями:



де $[K]$ – складний комплекс катіоніту; Me^+ – катіон, що міститься у стічній воді.

Проте йонообмінна технологія застосовується переважно для малотоннажних виробництв. Це можна пояснити тим, що після йонообмінної сорбції потрібно регенерувати йоніт, а оскільки його використовується велика кількість, то розчин, який отримується після регенерації, в основному не знаходить застосування і є відходом виробництва. Використання такої технології є можливе тільки у випадку, коли основний розчин і розчин, отриманий після регенерації, є цінними продуктами.

Пропонується проводити регенерацію відпрацьованого йоніту азотною кислотою з отриманням амонійної селітри.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз останніх робіт з цієї проблематики показав, що переробка фосфогіпсу за безвідхідною технологією є найдоцільнішою.

Мета роботи – показати ефективність описаних вище методів утилізації багатотоннажного відходу виробництва – фосфогіпсу.

Висновок. Переробка фосфогіпсу в сірчану кислоту і нітрат амонію за допомогою йонообмінної технології дасть можливість повторно використовувати отриману сірчану кислоту в основному виробництві, а нітрат амонію – як висококонцентроване азотне добриво в сільському господарстві.

Цей процес характеризується високими техніко-економічними показниками. Це пов'язано з тим, що використання як сировини фосфогіпсу – відходу виробництва виключає:

- затрати на його транспортування з цеху в шламосбірники;
- затрати на підготовку майданчиків для його зберігання;
- затрати на землю на якій знаходяться відвали;
- необхідність використовувати свіжу сірчану кислоту в основному виробництві.

1. Ганз С.А., Лейбович С.Б., Горбман С.И. Исследование скорости конверсии $CaSO_4$ в $(NH_4)_2SO_4$ при совмещении этого процесса с абсорбцией NH_3 и CO_2 в условиях высокотурбулентного режима // Журн. прикл. химии. – 1959. – Т. 32. – № 5. – С. 975–978. 2. Грибанов Г.Ф., Гофман М.С., Дидковская Ю.А., Щубин А.С. Исследование путей интенсификации процесса конверсии гипса // Тр. Уральск. науч.-исслед. хим. ин-та. – 1974. – Вып. 34. – С. 107–110. 3. А. с. 1296512 СССР, МКИЗ СОІс 1/24. Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и карбонат кальция / Г.А. Аксельруд, Я.М. Гумницкий, Ю.А. Малык (СССР). – № 3873010/31-26; Заявл. 27.03.85; Оpubл. 15.03.85, Бюл. № 10. – 3 с. 4. Бондаренко М.В., Раздорских Л.М. Пути и способы утилизации фосфогипса // Тез. докл. совещ. ВЦСПС “Охрана окружающей среды на предприятиях Минудобрений в XI пятилетке”. – М., 1982. – С. 91–103. 5. Прокошева М.А., Торина Н.А., Щугаров Ю.А., Баранова Г.Н. Влияние хранения и применения фосфогипса на окружающую среду и рекультивацию нарушенных земель // Тр. НИУИФа. – 1981. – № 239. – С. 59–64.