

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.1.09

УДК 661.482

В.В. Туманов

Уральский научно-исследовательский институт
региональных экологических проблем, Пермь, Россия

С.В. Островский, А.Г. Старостин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА БАЗОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ

В России 2017 год объявлен Годом экологии, что обязывает наметить планы оздоровления природной среды путем создания новых наилучших доступных технологий и модернизации существующих с целью увеличения экологических, социальных и экономических показателей.

Утилизация отходной кремнефтористоводородной кислоты (КФВК) с получением базовых и других фторсодержащих неорганических фторидов, несомненно, вписывается в поставленные для Года экологии задачи.

К проблемам, которые необходимо решить при разработке или модернизации технологии утилизации КФВК, можно отнести: обеспечение комплексной переработки с получением максимальной номенклатуры продуктов (белой сажи, базовых фторсолей – фторида кальция и фторида алюминия); создание непрерывной технологии утилизации со значительным сокращением технологических стадий; обеспечение сокращения стоков. В работе рассматриваются пути решения этих проблем.

Отмечается, что технологическая схема утилизации будет состоять из двух основных стадий. Первая – гидролиз кремнефтористоводородной кислоты с получением товарной белой сажи и раствора фтористого аммония, которая освоена в промышленном масштабе. Однако процесс гидролиза кислоты аммиачной водой необходимо интенсифицировать с сохранением высокой удельной поверхности белой сажи. Вторая стадия – получение соответствующей фторсоли, где в качестве фторирующего агента будет использован раствор фтористого аммония. Для данной стадии необходимо разработать высокоэффективный технологический модуль, который позволит создать непрерывную технологическую схему утилизации отходной кислоты.

Решение проблемы утилизации отходящей кремнефтористоводородной кислоты позволит стимулировать модернизацию технологии получения экстракционной фосфорной кислоты с целью увеличения степени извлечения фтора, в основном на стадии упарки кислоты. Уменьшение содержания фтора в продуктовой экстракционной кислоте позволит снизить содержание фтора в фосфорных удобрениях, тем самым сократить негативное воздействие фтора на природную среду и увеличить качество сельхозпродукции.

Ключевые слова: *плавиковый шпат, фосфаты, кремнефтористоводородная кислота, фторид кальция, фторид алюминия, фтор, фторсоли.*

V.V. Tumanov

Ural scientific-research Institute of regional environmental problems, Perm, Russian Federation

S.V. Ostrovsky, A.G. Starostin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

THE PROBLEM OF RECYCLING THE ACID CATALYST ON THE BASE OF FLUORINATED PRODUCTS

2017 is declared year of «Ecology» in Russia. That requires planning the events for improvement of the natural environment by creating a new best available technologies and upgrading existing ones for increase the environmental, social and economic indicators.

Disposal of waste fluorosilicic acid (FSA) for production of base and other fluorine-containing inorganic fluorides, of course, fit into the set of problems solved in «Ecology» year.

Problems that need to be addressed when developing or upgrading technology disposing FSA, include: the provision of integrated processing of obtaining the maximum of products (white carbon, basic fluorides – calcium fluoride, aluminum fluoride); create a continuous recycling technologies with a significant reduction of the technological stages; ensuring the reduction of effluents. The paper discusses solutions to these problems.

It is noted that the technological scheme of recycling will consist of two main stages. The first is the hydrolysis acid catalyst to produce a commercial white carbon and a solution of ammonium fluoride which is utilized on an industrial scale. However, the process of hydrolysis acid, ammonia water must be intensified while maintaining high specific surface area carbon white. The second stage – obtaining the relevant fluoride salt, where the fluorinating agent is used as the solution of fluoride of ammonium. At this stage it is necessary to develop highly efficient

technological module, which will allow you to create continuous technological scheme of recycling the waste acid.

The solution to the problem of disposing the waste fluorosilicic acid will stimulate the modernization of the technology of wet-process phosphoric acid to increase the degree of extraction of fluoride, mainly at the evaporation acid stage. The decrease in the content of fluorine at the grocery extraction acid will reduce the content of fluorine in phosphate fertilizers, thereby reducing the impact of fluoride on the environment and increase the quality of agricultural products.

Keywords: *fluorspar, phosphates, fluorosilicic acid, calcium fluoride, aluminum fluoride, fluorite, fluoride salt, fluorine.*

Известно, что для получения органических и неорганических фторсодержащих продуктов в качестве сырья используется плавиковый шпат. Для этих же целей в качестве перспективного фторсодержащего сырья может служить фтор, содержащийся в апатитах и фосфоритах различных месторождений.

По уровню обеспеченности промышленности плавиковым шпатом в России наблюдается устойчивый дефицит потребления, покрываемый российскими источниками лишь на 55–60 % [1]. Утилизация фторсодержащих отходов, образующихся при переработке плавикового шпата с получением плавиковой кислоты, безводного фтористого водорода, криолита и фтористого аммония, развита слабо. Сведения по утилизации фторсодержащих отходов в черной металлургии, являющейся основным потребителем плавикового шпата в России, отсутствуют.

Наибольшее промышленное значение для извлечения фтора из апатитового концентрата, имеют технологии получения экстракционной фосфорной кислоты. Именно в этом случае попутно получают 18–20 % кремнефтористоводородную кислоту (КФВК), которую можно переработать на фторсоли [2].

Технология переработки апатита на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) состоит из следующих стадий, которые определяют распределение фтора:

- 1) разложение апатитового концентрата серной кислотой;
- 2) фильтрование раствора фосфорной кислоты от фосфогипса;
- 3) упарка раствора фосфорной кислоты;
- 4) абсорбция отходящих газов.

На первой стадии разложение фосфорсодержащего сырья сопровождается реакцией с образованием фтористого водорода, который взаимодействует с соединениями кремния с получением четырехфтори-

стого кремния, в результате гидролиза которого образуется КФВК. В зависимости от вида сырья и технологического режима разложения содержащийся в фосфате фтор распределяется между жидкой, твердой и газовой фазами.

На второй стадии происходит некоторое перераспределение фтора между жидкой фазой (раствор фосфорной кислоты) и твердой – фосфогипсом, что зависит от режима фильтрации и промывки фосфогипса.

В зависимости от вида месторождения апатита распределение фтора колеблется в некоторых пределах, так для Хибинского апатита в кислоте остается до 73 %, в фосфогипсе до 15 % и в газовой фазе до 12 % от введенного фтора, для Ковдорского апатита в кислоте – 83 %, в фосфогипсе – 10 % и в газовой фазе – до 5 % [3].

На стадии упаривания ЭФК выделение фтора зависит от способа переработки апатита (дигидратный или полугидратный) и от месторождения апатита. Так, при дигидратном способе получения ЭФК из Хибинского апатита съём фтора составляет 42–52 кг на 1 т оксида фосфора; по полугидратному – 28–32 кг. Баланс распределения фтора по всем стадиям производства ЭФК в целом показал, что выброс фтора в атмосферу составляет около 3 % от поступившего фтора с апатитовым концентратом; в упаренной кислоте 24–25 %; с отвалом фосфогипса до 12 %; после ректификации сокового пара со стадии упарки ЭФК в составе кремнефтористоводородной кислоты находится 52–53 % фтора. В зависимости от спроса фторсолей часть КФВК направляется в производство на их получение, другая часть на станцию нейтрализации, сюда же поступает кислота после очистки газовых выбросов со стадии разложения апатита и составляет около 7–8 %.

Относительно низкий съём фтора в производстве ЭФК можно объяснить отсутствием экономического стимулирования по усовершенствованию систем очистки фторсодержащих газов, а также технологической схемы получения ЭФК. Во многих случаях реальный съём фтора значительно ниже предусмотренного технологическим проектом производства ЭФК.

Таким образом, анализ балансового распределения фтора по стадиям получения ЭФК показал, что имеется значительный резерв увеличения съёма фтора, особенно на стадии упарки ЭФК.

Основные научные разработки по проблеме утилизации отходной КФВК были ориентированы на безводный фтористый водород и плавиковую кислоту. В опытно-промышленном масштабе была опробова-

на аммиачная схема получения безводного фтористого водорода, в результате при эксплуатации возникли технологические трудности, которые не удалось решить [4–6].

В опытном масштабе был апробирован метод сернокислотного разложения бифторида аммония, получаемого путем гидролиза кремнефтористоводородной кислоты и последующей упарки раствора фторида аммония. Получено около 10 т безводного фтористого водорода, при этом образовалось 60 т бисульфата аммония загрязненного фтором. Ранее этот метод прошел опытную проверку на укрупненной модельной установке на Винницком химкомбинате [7].

Швейцарской фирмой BUSS разработан способ разложения кремнефтористоводородной кислоты концентрированной 96–98 % серной кислотой при температуре 185 °С с десорбцией безводного фтористого водорода. По материальному балансу данного процесса на 1 т полученного безводного фтористого водорода образуется 38–42 т 75%-ной серной кислоты, загрязненной фтором. Сильные коррозионные среды являются негативным показателем технологии. На основе этого метода в Китае созданы две установки мощностью 20 000 т/год и установка мощностью 12 000 т/год [8].

Следует отметить, что ориентация на получение безводного фтористого водорода из отходной кремнефтористоводородной кислоты не решает проблему по утилизации всего ее объема.

В промышленном производстве фторсолей, где в качестве фторсодержащего сырья используется кремнефтористоводородная кислота, действуют технологические схемы, которые характеризуются периодичностью, многостадийностью, не имеют замкнутых циклов по маточным и промывочным водам, что приводит к большим потерям фтора. Так, в производстве фторида алюминия потери фтора составляют 19–52 %; в производстве криолита – 26–32 %; при производстве кремнефторида натрия теряется 10–15 % фтора [9].

Качество получаемых технических фторсолей соответствует среднему уровню качества подобных продуктов, получаемых по сухому и по мокрому способам, где фторирующим агентом является безводный фтористый водород или плавиковая кислота. Получению продукции высшей категории качества мешает низкое качество отходной кислоты, несовершенство технологических схем и аппаратуры.

В области получения технических фторсолей с использованием КФВК научно-исследовательские работы в основном направлены на усовершенствование существующих стадий их промышленного произ-

водства. Такой подход не позволяет решить вопрос большой модернизации существующих технологий и, как следствие, не позволяет решить проблему полной утилизации всего объема отходной КФВК.

Современные требования выбора наилучших доступных технологий [10], основанные на показателе отношения массы готовой продукции к массе сырья, позволяют решать задачи экологизации промышленного и экономичного использования природных ресурсов при максимальном повышении безвредности (или замкнутости) производства.

Существующие промышленные технологии получения фторсолей с использованием отходной кремнефтористоводородной кислоты не отвечают требованиям, предъявляемым к наилучшим технологиям, вследствие их многостадийности, периодичности, отсутствии замкнутости.

При решении проблемы утилизации КФВК необходимо определиться, прежде всего, с базовыми продуктами, на получение которых будет ориентирована технологическая схема. К таким продуктам можно отнести синтетический фтористый кальций [11, 12], как частичный заменитель плавикового шпата, и фтористый алюминий. Фтористый кальций является базовым сырьем при получении безводного фтористого водорода и плавиковой кислоты, которые используются в качестве фторирующего агента для фторсодержащих органических и неорганических продуктов.

Фтористый алюминий является одним из важнейших полупродуктов для производства электролитического алюминия. Оба базовых продукта производятся в больших объемах и имеют устойчивый сбыт, что позволит полностью перерабатывать отходную кремнефтористоводородную кислоту.

Другим фактором успешного решения проблемы утилизации КФВК, образующейся в производстве фосфорных удобрений, является разработка и создание унифицированной технологии со стадией получения базовых продуктов, работающей в непрерывном режиме.

Основой технологии переработки КФВК на базовые фторсоли должна быть модульная схема, позволяющая на подобном оборудовании получать необходимую номенклатуру фторсолей. Предполагаемая технология утилизации КФВК будет состоять из двух основных стадий:

1. Аммиачный гидролиз кислоты с получением фторирующего агента – раствора фтористого аммония и белой сажи.
2. Высокотемпературный метод фторирования карбонатного либо гидроксидного сырья фтористым аммонием с получением соответствующей фторсоли и возвратом аммиака на первую стадию.

Гидролиз КФВК аммиачной водой освоен в промышленном масштабе на Винницком и Гомельском химзаводах.

Вторая стадия отработана в опытном масштабе при фторировании карбоната кальция с использованием раствора фтористого аммония при температуре 200–300 °С в распылительной сушилке барабанного типа [13]. В полупромышленных экспериментах получен синтетический фторид кальция с содержанием основного вещества 90–92 %, степень конверсии карбоната кальция во фторид составляла 92–98 %.

За рубежом фтористый алюминий получают по прогрессивной технологии, так называемому сухому методу. Однако по данной технологии в качестве фторирующего агента используется безводный фтористый водород или плавиковая кислота.

В России фтористый алюминий получают по мокрой схеме, используя плавиковую кислоту и гидроокись алюминия. По другой технологии при получении фтористого алюминия используется кремнефтористоводородная кислота и гидроокись алюминия. Технология многостадийная, работает в периодическом режиме с большими потерями фтора. Наиболее продолжительной стадией является кристаллизация трехводного фтористого алюминия, которая осуществляется в течение 8 ч, что не позволяет модернизировать в непрерывную технологическую схему.

С целью модернизации технологической схемы получения фтористого алюминия с использованием кремнефтористоводородной кислоты нами проводятся научно-исследовательские работы по разработке технологии, в основу которой заложен высокотемпературный метод получения фторида алюминия.

В лабораторных условиях проведена исследовательская работа по изучению условий образования фтористого алюминия из $Al(OH)_3$ и NH_4F , результаты которой наглядно продемонстрировали возможность практической реализации непрерывной технологии получения фтористого алюминия по сухому способу. В частности установлено, что образование фтористого алюминия активно начинает протекать уже при 50–55 °С. Применение установки распыления и сушки позволит реализовать указанный способ в промышленных объемах, а технологический процесс – организовать в непрерывном режиме.

Таким образом, получение на основе кремнефтористоводородной кислоты базовых фторсолей – фторида кальция и фторида алюминия по «сухой» технологии, взамен кислотных способов с использованием растворов, может явиться одним из факторов, позволяющих снизить отрицательное влияние фтора на окружающую среду.

Для решения проблемы утилизации фтора, вовлекаемого в производство при переработке фосфатных руд, необходимо выполнить расчеты по экологическому ущербу на природные среды, провести социально-экономические оценки утилизации кремнефтористоводородной кислоты на базовые фторсоли по новой технологии, выполнить опытно-конструкторские и проектные работы по созданию гибкого промышленного модуля.

Список литературы

1. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Сырьевая база фтора в России и других странах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 124–136.

2. Соболевский В.Л. Разработка и исследование технологии комплексных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты с утилизацией фтора: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 1996. – 148 с.

3. Шарипов Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в фторсиликат натрия: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Уфа, 2014. – 178 с.

4. Лунев В.Д., Серушкин И.Л. Некоторые закономерности поведения химико-технологической системы «конверсия – термический обжиг» при получении фтористого водорода аммиачным методом // VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. – М., 1984. – С. 213–216.

5. Ляпунов М.И., Шайдуров В.С. Разработка новых методов получения фтористого водорода и фторсолей // VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. – М., 1984. – С. 5–7.

6. Марков С.С., Чижик А.А. Получение фтористого водорода из отходящих газов суперфосфатных производств // Производство фтористого водорода и фторсолей: тез. докл. на отрасл. науч.-техн. совещ. – Л., 1969. – С. 5–9.

7. Вольфович С.И., Худoley И.П. Опыт производства фторидов аммония и фтористого водорода из отходящих газов фосфатных заводов // Производство фтористого водорода и фторсолей: тез. докл. на отрасл. науч.-техн. совещ. – Л., 1969. – С. 18–21.

8. Production of HF from H₂SiF₆ / Dahlke T., Ruffiner O., Cant R. // SYMPHOS 2015 – 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry. Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 138. – P. 231–239.

9. Вербук В.М. Оптимизация химико-технологической схемы получения фторида аммония из кремнефторнистоводородной кислоты // Труды Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1988. – Вып. 254. – С. 132–137.

10. ГОСТ Р 54097–2010. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации. – М., 2010.

11. Способ получения фтористого кальция: а.с. 1142446 А СССР / Туманов В.В. – заявл. 02.03.83; опубл. 28.02.85; Бюл. № 8. – 3 с.

12. Туманов В.В., Белова Л.П., Алексеева Г.Н. Получение синтетического фтористого кальция сухим способом // Химическая промышленность. – 1983. – № 9. – С. 39–41.

13. Туманов В.В. Получение фторида кальция из кремнефтористоводородной кислоты // Труды Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1988. – Вып. 254. – С. 184–196.

References

1. Tumanov V.V., Ostrovskii S.V., Starostin A.G. Syrevaia baza ftora v Rossii i drugikh stranakh [The mineral resource fluorine base of Russia and other countries]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaiia tekhnologiia i biotekhnologiia*, 2015, no. 4, pp. 124–136.

2. Sobolevskii V.L. Razrabotka i issledovanie tekhnologii kompleksnykh udobrenii na osnove ekstraktsionnoi fosfornoii kisloty s utilizatsiei ftora [Development and research of technology of complex fertilizers on the basis of wet-process phosphoric acid with utilization of fluorine]. Ph. D. thesis. Moscow, 1996, 148 p.

3. Sharipov T.V. Pererabotka fosforitov Karatau v ftorsilikat natriia [A phosphorite by Karatau in sodium fluorosilicate recycling]. Ph. D. thesis. Ufa, 2014, 178 p.

4. Lunev V.D., Serushkin I.L. Nekotorye zakonomernosti povedeniia khimiko-tekhnologicheskoi sistemy «konversiia – termicheskii obzhig» pri poluchenii ftoristogo vodoroda ammiachnym metodom [Some regularities in the behavior of the chemical-technological system "Conversion – thermal firing" in the production of hydrogen fluoride by ammonia method]. *VII Vsesoiuznyi simpozium po khimii neorganicheskikh ftoridov*. Moscow, 1984, pp. 213–216.

5. Liapunov M.I., Shaidurov V.S. Razrabotka novykh metodov poluchenii ftoristogo vodoroda i ftorsolei [Development of new methods for producing hydrogen fluoride and fluorine salts]. *VII Vsesoiuznyi simpozium po khimii neorganicheskikh ftoridov*. Moscow, 1984, pp. 5.

6. Markov S.S., Chizhik A.A. Poluchenie ftoristogo vodoroda iz otkhodiashchikh gazov superfosfatnykh proizvodstv [Obtainment of hydrogen fluoride from waste gases of superphosphate production]. *Proizvodstvo ftoristogo vodoroda i ftorsolei*. Leningrad, 1969, pp. 5–9.

7. Volfkovich S.I., Khudolei I.P. Opyt proizvodstva ftoridov ammoniia i ftoristogo vodoroda iz otkhodiashchikh gazov fosfatnykh zavodov [Experience in the production of ammonium fluoride and hydrogen fluoride from off-gases of phosphate plants]. *Proizvodstvo ftoristogo vodoroda i ftorsolei*. Leningrad, 1969, pp. 18–21.

8. Dahlke T., Ruffiner O., Cant R. Production of HF from H₂SiF₆. *SYMPHOS 2015 – 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry*. Procedia Engineering, 2016, vol. 138, pp. 231–239.

9. Verbuk V.M. Optimizatsiia khimiko-tekhnologicheskoi skhemy polucheniia ftorida ammoniia iz kremneftornistovodorodnoi kisloty [The technological scheme for the production of ammonium fluoride from hydrofluoric acid optimization]. *The Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides Bulletin*, 1988, iss. 254, pp. 132–137.

10. GOST R 54097-2010. Resursosberezhenie. Nailuchshie dostupnye tekhnologii. Metodologiya identifikatsii [Resources saving. Best available techniques. Identification methodology]. Moscow, 2010.

11. Tumanov V.V. Sposob polucheniia ftoristogo kal'tsiia [Method for producing calcium fluoride]. *Avtorskoje svidetelstvo SSSR*, no. 1142446 (1977).

12. Tumanov V.V., Belova L.P., Alekseeva G.N. Poluchenie sinteticheskogo ftoristogo kal'tsiia sukhim sposobom [Production of synthetic calcium fluoride in the dry way]. *Khimicheskaiia promyshlennost'*, 1983, no. 9, pp. 39.

13. Tumanov V.V. Poluchenie ftorida kal'tsiia iz kremneftoristovodorodnoi kisloty [Obtaining of calcium fluoride of the catalyst acid]. *The Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides Bulletin*, 1988, iss. 254, pp. 184–196.

Получено 10.02.2017

Об авторах

Туманов Вячеслав Вениаминович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Уральский научно-исследовательский институт региональных экологических проблем (614039, г. Пермь, Комсомольский пр., 61а).

Островский Сергей Владимирович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: osv@pstu.ru).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru).

About the authors

Vyacheslav V. Tumanov (Perm, Russian Federation) – Senior Research Officer, Ural scientific research institute of regional environmental problems (61a, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: osv@pstu.ru).

Sergej V. Ostrovskij (Perm, Russian Federation) – Doctor of Sciences, Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: osv@pstu.ru).

Andrej G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Senior Research Officer, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: starostin26@yandex.ru).