

УДК 828.511:669.295

В.Р. РУМЯНЦЕВ <sup>(1)</sup>, доцент, кандидат технічних наукВ.К. ТАРАСОВ <sup>(1)</sup>, доцент, кандидат технічних наукВ.В. ШКЛЯР <sup>(2)</sup>, старший науковий співробітникТ.В. ШКЛЯР <sup>(1)</sup>, студент

## АНАЛІЗ СПОСОБІВ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ХЛОРВМІСНИХ ВИКИДІВ ВИРОБНИЦТВА ГУБЧАСТОГО ТИТАНУ

<sup>(1)</sup> Запорізька державна інженерна академія<sup>(2)</sup> ДП «Науково-дослідний і проектний інститут Титану», м. Запоріжжя

Розглянуто головні способи очищення газів, що відходять, від хлорвмісних токсичних речовин виробництва губчастого титану. На підставі виконаного аналізу зазначених способів обґрунтовано використання гідроксиду натрію як абсорбенту для уловлювання сполук хлору, що утворюються під час виробництва губчастого титану.

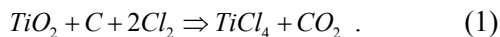
Ключові слова: губчастий титан, гази, що відходять, хлорвмісні викиди, технічна вода, гідроксид кальцію, гідроксид натрію

Титан є металом з високою механічною міцністю, жаростійкістю та корозійною стійкістю. Його виготовляють у вигляді губки або зливків, які потім переробляють на лист, профілі, труби, поковки та інші напівфабрикати.

Головним сировинним матеріалом для виплавляння титану є ільменітовий концентрат. Під час виробництва губчастого титану цей концентрат проходить три стадії переробки (рис. 1) з одержанням титанового шлаку, тетрахлориду титану та безпосередньо самого губчастого титану.

Плавлення концентрату виконують у електродугових печах, куди завантажують відновник і концентрат, за температури близько 1600 °С. В результаті хімічної реакції створюється титановий шлак, який містить значну кількість діоксиду титану ( $TiO_2$ ).

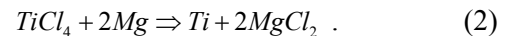
Одержаного шлаку піддають хлоруванню у шахтних хлораторах за температури, що складає 800...1250 °С. Діоксид титану за допомогою хлору (та присутності вуглецю) переводять на тетрахлорид титану за реакцією:



Інший варіант переробки передбачає хлорування у розплаві солей лужних металів  $NaCl$  і  $KCl$  [1].

Наступну операцію – очищення тетрахлориду титану ( $TiCl_4$ ) від домішок заліза, хрому, нікелю, магнію та марганцю – здійснюють методом дистиляції, заснованим на відмінності летючості присутніх хлоридів, тобто на відмінності температури їх кипіння.

Тетрахлорид титану, що одержують, відновлюють за допомогою магнію у спеціальних герметичних печах-ретортах за реакцією [2]:

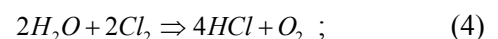
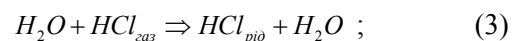


Таку реакцію виконують за температури 900 °С з одержанням титанової губки, яку просочено магнієм і хлоридом магнію. Домішки випаровують у герметичному вакуумному апараті за температури 950 °С. Одержану титанову губку спікають або переплавляють на компактний метал у вакуумі або інертній атмосфері.

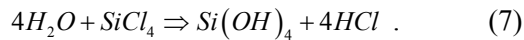
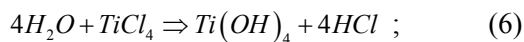
Під час виробництва губчастого титану створюються хлорвмісні викиди: хлор, хлорид водню, фосген, тетрахлориди кремнію та титану, оксихлорид титану [3,4].

Для нейтралізації зазначених викидів застосовують очищення технічною водою, гідроксидами кальцію та натрію [5,6].

Під час зрошування хлорвмісних викидів технічною водою у скруберах відбувається її хімічна взаємодія з компонентами газової фази (хлором, хлоридом воднем, діоксидом вуглецю, фосгеном, тетрахлоридами кремнію та титану, оксихлоридом титану). Причому в першу чергу уловлюють хлорид водню, тетрахлориди кремнію та титану, оксихлорид титану та тільки після їх повного поглинання починають очищення від хлору. Це пов'язано з мірою розчинності вищеназваних речовин. Нижче наведено реакції процесу взаємодії:





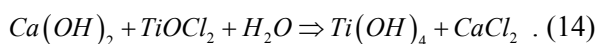
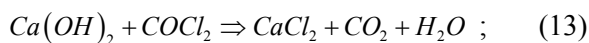
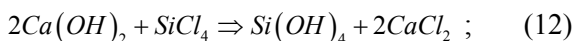
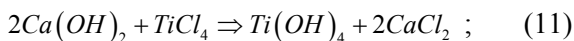
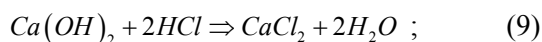
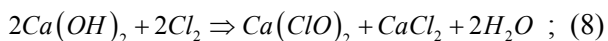


Зрошування скрубєрів здійснюють у замкнутому та безперервному циклі за схемою: «циркуляційний бак - насос - напірні лінії - форсунок - скрубєр - циркуляційний бак». Під час утворення 20 %-го розчину соляної кислоти (HCl), що складає ~80 % від загальної маси, його зливають та у бак закачують технічну воду.

Під час зниження щільності зрошування скрубєрів нижче за 60 м<sup>3</sup>/год. на 1,0 м<sup>2</sup>, відбувається погіршення міри уловлювання через зменшення продуктивності циркуляційних насосів. Тому вказане обладнання та комунікації необхідно постійно підтримувати у стані, що забезпечує їх проектні характеристики. Очищені гази направляють у загальний газохід і далі до атмосфери.

Очищення хлорвмісних викидів виробництва губчастого титану технічною водою не дозволяє уловлювати фосген і має низьку ефективність уловлюванню хлору (в межах 10 %). Відпрацьований розчин соляної кислоти має низьку концентрацію (до 20 %) і забруднено продуктами інших реакцій, також твердими часточками.

Під час зрошування хлорвмісних викидів виробництва губчастого титану гідроксидом кальцію послідовність уловлювання залишається такою же, як і в першому способі, проте цей спосіб дозволяє виконувати очищення від фосгену та діоксиду вуглецю:

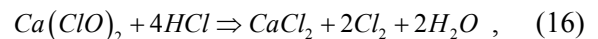
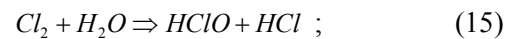


Висока концентрація діоксиду вуглецю (CO<sub>2</sub>) у технологічних газах призводить до утворення значної кількості нерозчинного карбонату кальцію (CaCO<sub>3</sub>), що супроводжується швидким спрацьовуванням абсорбенту.

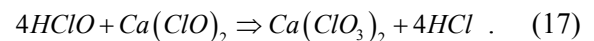
Зрошування скрубєрів у цьому способі також виконується за замкнутим і безперервним циклом. Спрацьовування гідроксиду кальцію, що за перерахунку на оксид кальцію відповідає

вмісту 20...30 г/дм<sup>3</sup>, потребує його заміни. Після зливання відпрацьованого розчину (пульпи гіпохлориту кальцію) у бак закачують свіжий гідроксид кальцію.

За роботи газоочищення з використанням гідроксиду кальцію необхідно постійно контролювати його вміст у розчині, не допускаючи зниження його значення менше ніж 20 г/дм<sup>3</sup> (у перерахунку на CaO). Це пов'язано з тим, що за його вмістом нижче вказаного значення мають місце реакції з утворенням вільного хлору:



що призводить до зниження міри очищення газу від хлору та збільшення викиду хлору до атмосфери. Окрім того, під час зниження вмісту оксиду кальцію нижче за 20 г/дм<sup>3</sup> утворюється високотоксична речовина (хлорат кальцію) за реакцією:



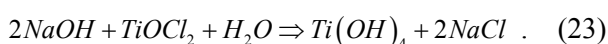
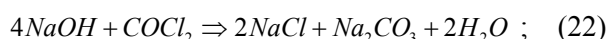
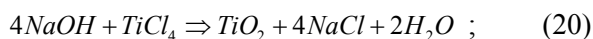
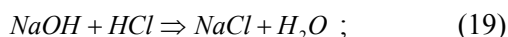
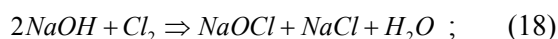
Погіршення міри уловлювання відбувається і під час зниження щільності зрошування скрубєрів за 60 м<sup>3</sup>/год. на 1,0 м<sup>2</sup> через зменшення продуктивності циркуляційних насосів, забивання форсунок і комунікацій. Тому зазначені обладнання та комунікації також необхідно постійно підтримувати у стані, що забезпечує їх проектні характеристики.

Під час зрошування газів гідроксидом кальцію відбувається винесення його бризків і випаровування води з розчину, що призводить до загустіння циркуляційного розчину. Тому для компенсації втрат у циркуляційні баки періодично подають технічну воду, а вміст гідроксиду кальцію у розчині підвищують додаванням до нього свіжих порцій гідроксиду. Для нормальної роботи газоочисного обладнання його періодично промивають технічною водою. Під час очищення газів у газоходах утворюється осад (~2 т/місяць), який в міру необхідності видаляють.

За очищенням хлорвмісних викидів гідроксидом кальцію утворюється значна кількість нерозчинного карбонату кальцію (CaCO<sub>3</sub>), що призводить як до швидкого спрацьовування абсорбенту, так і швидкого зносу насосів, а також забивання форсунок і комунікацій.

Для процесу зрошування хлорвмісних викидів гідроксидом натрію (NaOH) порядок уловлювання залишається таким же, як і під час використання гідроксиду кальцію, а також дозволяє здійснювати очищення від фосгену та діок-

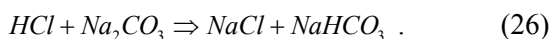
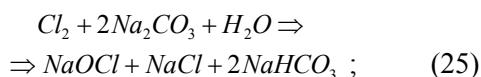
сиду вуглецю за реакціями:



Діоксид вуглецю частково взаємодіє з гідрооксидом натрію за реакцією:



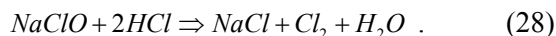
Карбонат натрію, що утворюється, в свою чергу, є абсорбентом для хлору та хлориду водню:



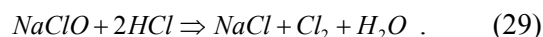
Як абсорбент застосовують 20 %-й розчин гідроксиду натрію з концентрацією 253 г/л і щільністю розчину 1,23 кг/м<sup>3</sup>.

Для ефективного уловлювання хлору в скруберах важливе значення має вміст  $NaOH$  у циркулюючому розчині та температура розчину. За температури вище ніж 35 °С рівновага реакції (25) зміщується у бік хлоратного розпаду гіпохлориту натрію. Запобігання розкладанню гіпохлориту натрію за температури вище ніж 35 °С досягається наявністю у розчині вільного лугу в співвідношенні не менше ніж 0,8  $NaOH$  (масових часточок) до 1,0  $NaOCl$  (масових часточок) або 110 г/л  $NaOH$  у відпрацьованому розчині для описуваного технологічного процесу. Для досягнення концентрації  $NaOH$  у відпрацьованому розчині величини 4 г/л необхідно здійснити уведення як стабілізатора абсорбенту біхромату калію у кількості 0,1 % від маси  $NaOCl$ .

За зниженням концентрації  $NaOH$  у розчині нижче ніж 4 г/л протікають наступні процеси:



Це призводить до значного зниження міри очищення газів від хлору та збільшення його викидів до атмосфери. Одночасно хлорнуватиста кислота ( $HClO$ ) окислює гіпохлорит з утворенням стійкої токсичної речовини – хлориту натрію:



Відпрацьований лужно-сольовий розчин направляють трубопроводом у накопичувальний бак і далі, на електроліз. Одержаний після електролізу лужно-сольовий електроліт зливають до накопичувального баку свіжого розчину та направляють на лужне газоочищення хлорування як абсорбент. Анодний хлор електролізера подають на хлорування, а водень, що утворився на катоді, спалюють.

Очищення хлорвмісних викидів гідроксидом натрію не призводить до утворення нерозчинних речовин та має високу ефективність. Створення замкнутого циклу очищення абсорбції призводить до зниження вмісту іонів натрію у стоках, а також зниження створення твердих відходів газоочищення.

#### Висновки.

1. Досліджено головні існуючі технології очищення хлорвмісних викидів виробництва гучастого титану. Показано, що висока ефективність уловлювання сполук хлору досягається під час використання як нейтралізатора розчину гідроксиду натрію.

2. Встановлено, що відхилення концентрації гідроксиду натрію від встановлених меж у бік зменшення призводить до зниження міри очищення газів, а у бік збільшення – до занадто високої щільності та збільшення собівартості очищення.

3. Ґрунтуючись на аналізі роботи існуючих газоочисних апаратів, які використовують як активний компонент гідроксид натрію, представляється доцільним використання форсуночних порожнистих скрубєрів, оскільки насадкові скрубєри навіть за використанням гідроксиду натрію швидко забиватимуться солями металів, що містяться у газах, які відходять.

#### Бібліографічний список

1. **Сергеев, В. В.** Металлургия титана [Текст] / В. В. Сергеев, А. Б. Безукладников, В. М. Мальшин; под общ. ред В. В. Сергеева; учеб. пособие. – 2-е изд. пер. и доп. – М. : Металлургия, 1971. – 320 с.
2. **СТП 13-128-82.** Титан четыреххлористый, очищенный. Технические условия.
3. **ГОСТ 17.2.3.02-78.** Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.
4. **ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ.** Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
5. **Лучинский, Г. П.** Химия титана [Текст] / Г. П. Лучинский. – М. : Химия, 1971. – 471 с.

6. **Гармата, В. А.** Металлургия титана [Текст] / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др. – М. : Металлургия, 1968. – 243 с.

**РУМЯНЦЕВ ВЛАДИСЛАВ РОСТИСЛАВОВИЧ**, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: ruvlad64@mail.ru

**ТАРАСОВ ВЯЧЕСЛАВ КИРИЛЛОВИЧ**, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: tvk1937@ukr.net

**ШКЛЯР ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ**, старший научный сотрудник лаборатории № 3, государственное предприятие «Научно-исследовательский и проектный институт Титана» (Запорожье, Украина). E-mail: schvv19650906@mail.ru

**ШКЛЯР ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА** – студент кафедры промышленной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: admin@@zgia.zp.ua

### **АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ ПРОИЗВОДСТВА ГУБЧАТОГО ТИТАНА**

Рассмотрены основные способы очистки от хлорсодержащих токсичных веществ отходящих газов производства губчатого титана. На основе выполненного анализа указанных способов обосновано использование гидроксида натрия в качестве адсорбента для улавливания соединений хлора хлору, образующихся при производстве губчатого титана.

Ключевые слова: губчатый титан, отходящие газы, хлорсодержащие выбросы, техническая вода, гидроксид кальция, гидроксид натрия

**RUMYANTSEV VLADISLAV**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhia, Ukraine). E-mail: ruvlad64@mail.ru

**TARASOV VYACHESLAV**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhia, Ukraine). E-mail: tvk1937@ukr.net

**SHKLYAR VLADIMIR**, Senior Staff Scientist of laboratory No. 1, State Enterprise «The Science Research and Projective Institute of Titanium» (Zaporizhia, Ukraine). E-mail: schvv19650906@mail.ru

**SHKLYAR TATIANA**, Student of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhia, Ukraine) E-mail: admin@zgia.zp.ua

### **ANALYSIS OF METHODS OF RENDERING OF CHLORINATED EXTRASS OF PRODUCTION OF SPONGY TITAN HARMLESS**

The basic methods of cleaning of off-gas are considered from the chlorinated toxic matters of production of spongy titan. On the basis of the executed analysis of the indicated methods the use of sodium hydrate is reasonable as an adsorbent for catching of connections of chlorine, appearing at the production of spongy titan.

Keywords: spongy titan, off-gas, chlorinated extrass, technical water, calcium hydrate, sodium hydrate

Стаття надійшла до редакції 23.03.2017 р.  
Рецензент, проф. Г.Б. Кожемякін

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>