

А. Б. Гелеш

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВИКИДНИХ ГАЗІВ РЕАКТОРІВ РОЗКЛАДУ ІЛЬМЕНІТУ У ВИРОБНИЦТВІ ПІГМЕНТНОГО ТИТАНУ(IV) ОКСИДУ

© Гелеш А. Б., 2014

Досліджено можливість, технологічну і економічну доцільність утилізації цінних компонентів із парогазових викидів реакторів розкладу ільменіту.

Ключові слова: аерозоль, ільменіт, сульфатна кислота.

The possibility, technological and economic feasibility of valuable components recycling from combined-cycle emissions of ilmenite decomposition reactors are investigated.

Key words: spray, ilmenite, sulfuric acid.

Постановка задачі. Титану(IV) оксид (TiO_2) широко використовують у багатьох виробництвах завдяки його цінним властивостям: нетоксичність, висока інертність, стійкість до дії випромінювань тощо. Композиції на його основі не жовтіють і практично не старіють. Головними споживачами цього продукту є виробництва: лакофарбові, пластмасові, паперово-целюлозні, гумово-технічні.

У промисловості застосовують два методи виробництва TiO_2 : сульфатний і хлоридний. В Україні функціонують два потужні підприємства з виробництва TiO_2 сульфатним методом – “Кримський титан” і “Сумихімпром”. Сумарна потужність обох підприємств становить ~160 тис. т. пігментного титану(IV) оксиду (понад 2 % світового виробництва) [1,2].

Одна з визначальних стадій виробництва пігментного титану(IV) оксиду – розклад ільменітового концентрату концентрованою сульфатною кислотою, є незавершеною в екологічному плані. Парогазові викиди реакторів кислотного розкладу ільменіту містять значну кількість токсичних компонентів (сульфуру(IV) оксид, гідрогену сульфід). Крім того, ця суміш, є ентропійним джерелом енергії, має температуру понад 100°C , містить значну кількість водяної пари, частинки ільменіту, краплини та туман сульфатної кислоти. Процес розкладу ільменіту відбувається періодично, а газові викиди мають залповий характер та змінний склад. Тому організація очищення цих викидів зумовлює значні технічні і технологічні складнощі, внаслідок яких їх практично не очищають [3].

Враховуючи вищенаведене, актуальність питання знешкодження і утилізації викидів сульфатнокислотного розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану(IV) оксиду не викликає сумнівів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На основі детального обстеження діючого виробництва розкладу ільменіту (ПрАТ “Кримський титан”), аналізу динаміки витрати парогазових викидів і концентрацій окремих компонентів (SO_2 , H_2S , H_2SO_4), критичного аналізу літератури, теоретичних положень та одержаних на пілотній установці експериментальних результатів були розроблені засади раціональної технології очищення вищезазначених відхідних газів:

– на очищення необхідно подавати інтегрований викид з усіх реакторів розкладу ільменіту, для чого їх об’єднати одним колектором – газоходом;

- процеси знешкодження шкідливих компонентів газових викидів та утилізації теплоти парогазової суміші здійснювати за безпосереднього контакту газу з лужним розчином;
- для зниження капітальних та енерговитрат на очищення, технологічний процес повинен легко переходити в часі від середніх навантажень до пікових без зміни якісних показників процесу очищення [3,4].

Ґрунтуючись на запропонованих засадах, було розроблено технологічний процес, який дає змогу очищати гази від шкідливих компонентів на 96–99 % та утилізувати ~70 % теплоти газових викидів. Розробити зазначений процес та досягти таких показників вдалось завдяки використанню високоефективного головного апарата – горизонтального абсорбера з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД). Зазначений апарат має велику пропускну здатність за газовою і рідкою фазами, величезну поверхню контакту між ними, можливість регулювання інтенсивності контакту та співвідношення газ/рідина в широкому діапазоні значень, мізерний гідравлічний опір тощо [6, 7]. Запропонований і розроблений технологічний процес є простим, високоефективним, енергоощадним та економічно доцільним. Водночас цією технологією не передбачена можливість хоча б часткового повернення вихідної сировини: ільменіту, сульфатної кислоти та води у процес кислотного розкладу. Вловлені в ГАКД сульфатна кислота і частинки ільменіту безповоротно втрачають з шламом очищення. Крім того, на нейтралізацію вловленої кислоти витрачається еквівалентна кількість кальцію гідроксиду, який також переходить у шлам.

Аналіз матеріалів, одержаних нами в процесі дослідження викидів із реакторів розкладу ільменіту сульфатною кислотою, виробничих даних про втрати реагентів у процесі розкладу, навів на думку про доцільність здійснення досліджень з метою визначення можливості та ефективності вловлення реагентів перед подачею парогазової суміші на процес основного очищення. Попереднє, хоча б, навіть, часткове, вловлення цих компонентів дасть змогу повернути їх у технологічний процес. Крім того, внаслідок зменшення кількості сульфатної кислоти, яку подають у головний процес очищення, питома витрата лужного реагента для знешкодження кислих компонентів буде меншою, зменшиться також навантаження за водою та об'єм рідкої фази.

Мета роботи – дослідження шляхів зменшення втрат сировини із залповими парогазовими викидами реакторів розкладу ільменіту та їх повернення в технологічний процес пігментного титану(IV) оксиду.

Викладення головних результатів. Теоретична частина. Аерозолі, що містяться у викидах з реакторів кислотного розкладу ільменіту, належать до змішаного типу: диспергаційних і конденсаційних. Диспергаційні аерозолі утворюються внаслідок винесення часточок ільменіту і крапель сульфатної кислоти потоком повітря, яке подають на перемішування реакційної маси, та, переважно, водяною парою, яка інтенсивно утворюється внаслідок екзотермічної реакції взаємодії ільменіту із сульфатною кислотою. У газах залпового викиду з реакторів розкладу ільменіту переважаючим компонентом є насичена водяна пара (~80 %), а тому в процесі її часткової конденсації будуть утворюватись конденсаційні аерозолі. Діаметр частинок конденсаційних аерозолей зазвичай не перевищує 0,5 мкм. Здебільшого розміри частинок у диспергаційних аерозолях є значно більшими, ніж в конденсаційних, а розподіл частинок за розмірами перебуває в значно ширшому діапазоні. Первинні диспергаційні аерозолі є у вигляді практично індивідуальних або в незначному ступені агрегованих частинок неправильної форми. Натомість конденсаційні аерозолі, які можна зарахувати до вторинних, є агрегатами.

Отже, враховуючи те, що у парогазових викидах з реакторів розкладу ільменіту присутні різні за природою аерозолі, вибір обладнання повинен ґрунтуватись на врахуванні фізичних властивостей цих аерозолей.

Процес попереднього очищення буде тим ефективнішим, чим більшим буде розмір аерозольних частинок, який визначатиме їх здатність до агрегації. Агрегація частинок може відбуватись внаслідок броунівського руху, а також під дією гідродинамічних, гравітаційних, інерційних, електричних, акустичних сил тощо.

Агрегатації за броунівським механізмом сприятиме інтенсивний тепловий рух частинок, тобто підвищення температури та концентрації частинок аерозолі. Головним компонентом викиду є близька до насичення водяна пара, тому агрегація частинок за броунівським механізмом буде відбуватись за безпосередньої участі рідкої фази. Частинки ільменіту є гідрофільними, тому пересичена водяна пара буде конденсуватись на їх поверхні з утворенням міцних агломератів. Внаслідок цього змочені частинки ільменіту матимуть добрі адгезивні властивості щодо інших подібних частинок, відтак під час їх зіткнення вони будуть агломеруватись.

Встановлено, що лінійна швидкість викидної парогазової суміші з реакторів розкладу ільменіту є низькою (в момент залпового викиду не перевищує 3 м/с). Відтак характер руху парогазового потоку є ламінарним. У ламінарному потоці частинки можуть зіштовхуватись і агломеруватись внаслідок градієнтів лінійних швидкостей, з якими вони рухаються одна щодо іншої. Як зазначалось вище, у парогазовій суміші, яка утворюється в процесі кислотного розкладу ільменіту, аерозолі здебільшого належать до конденсаційних, тобто характеризуються однорідним дисперсним складом з малими лінійними розмірами. Відтак конденсація за ламінарного режиму руху потоку, який має місце в цьому випадку, є малоефективною, тому для агломерації змочених частинок доцільно створити умови для їх зіткнення, тобто змінити напрямок руху парогазової суміші чи створити локальну зону турбулізації потоку.

Коагуляція аерозольних частинок під дією природних електричних та акустичних полів у цьому випадку є малоймовірною. Це пояснюється тим, що в металевому газозоді відбувається миттєве стікання статичної електрики внаслідок заземлення обладнання. Акустичні поля, що виникають у результаті конденсації водяної пари, будуть чинити незначний вплив, оскільки конденсація малоінтенсивна. Локальна зміна тиску під час формування одиничної краплі є значною – два-три порядки, та може бути причиною генерування акустичних полів. Однак, оскільки інтенсивність конденсації водяної пари в парогазовому об'ємі є низькою, то інтегральна зміна тиску в об'ємі газозоду буде неістотною.

Отже, враховуючи викладене, для попереднього часткового вловлення аерозолей необхідно створити умови для їх агрегації та осадження. Для агрегації ефективним є турбулізація потоку, а для осадження необхідно зменшити його лінійну швидкість та змінити напрям руху.

Зазначеним вимогам відповідають сучасні, високоефективні апарати очищення газів від аерозолей відцентрового, ротаційного, фільтрувального типів тощо. Зазвичай вони вимагають особливих умов експлуатації і мають низку недоліків: висока вартість апаратури та процесу очищення, значні швидкості газових потоків та ерозія апаратів, складна будова та значний гідравлічний опір, що ускладнює їх виготовлення та обслуговування. Тому під час вибору типу дослідного апарата, який би був моделлю промислового, керувались економічною та технологічною доцільністю: вартість виготовлення, встановлення та експлуатації апарата повинні окупитись за рахунок вловлення і економії реагентів; апарат повинен мати просту конструкцію, бути зручним і невибагливим в експлуатації.

Отже, враховуючи викладене, для попереднього очищення газів від частинок ільменіту та сульфатної кислоти було запропоновано використати вловлювач інерційної дії.

Опис методик проведення експериментів та аналізів.

З метою підвищення техніко-економічних показників процесу очищення та знешкодження залпових парогазових викидів розкладу ільменіту сульфатною кислотою було проведено комплекс експериментальних досліджень, на реальних парогазових викидах цеху розкладу ільменіту “Титан-2”(ЗАТ “Кримський титан”).

Для проведення досліджень використовували експериментальну установку, зображену на рисунку. У момент залпового викиду відхідні гази з реактора розкладу ільменіту 1 за допомогою термоізолюваної газовідбірної труби 2 подавали у вловлювач інерційної дії 4 по концентрично розміщеній в ньому трубці 3 діаметром 10 мм. Вловлювач 4 виконано у вигляді циліндра діаметром 31 мм, у верхній частині якого розташовано газовивідний патрубок. За рахунок гравітаційних та відцентрових сил частинки аерозолі осідають на дні вловлювача. Температуру у вловлювачі 4 підтримували на рівні 100°C за рахунок кипіння води в ємності 5. У склянках Дрекселя 6 краплі

H_2SO_4 та сульфур(IV) оксид, які “проскочили” через вловлювач 4, нейтралізували розчином NaOH, а також вловлювали частинки ільменіту та конденсат водяної пари. Залишок туману H_2SO_4 вловлювали ватним вловлювачем 7. Відбір газу здійснювали за допомогою газового пробовідбірника “Тайфун Р20-20-2-2” 8, який дає змогу регулювати та стабілізувати витрату повітря у пароповітряній суміші, що проходить через систему. Дослідження проводили за різних об’ємних витрат газу. Відбирали в момент залпового викиду, багаторазово, з різних реакторів технологічних ліній “Титан -1” та “Титан – 2”.

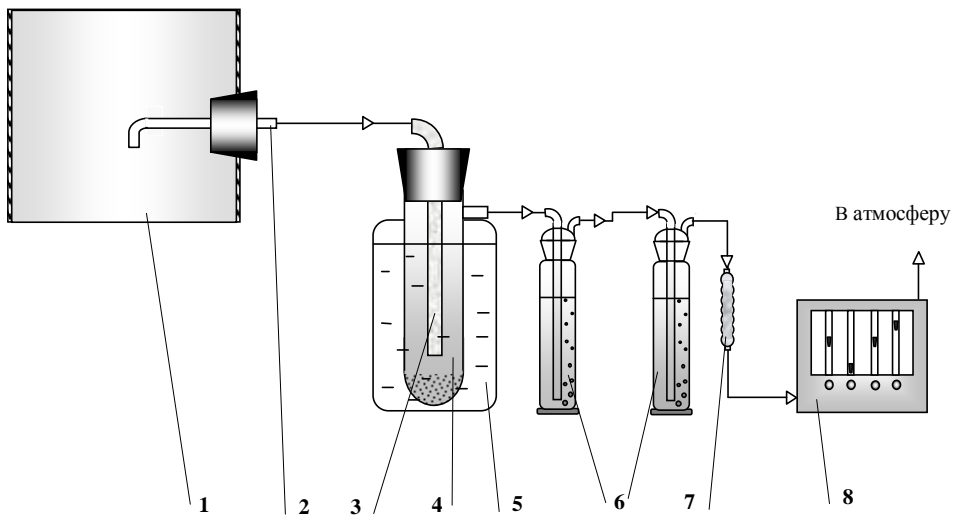


Схема експериментальної установки: 1 – реактор розкладу ільменіту, 2 – газовідвідна трубка, 3 – внутрішня трубка вловлювача, 4 – корпус вловлювача, 5 – термостаційна ємність, 6 – склянки Дрекслея, 7 – ватний вловлювач, 8 – пробовідбірник

Проби аналізували з використанням відомих методик [8]. Вміст ільменіту у вловлювачі та склянках Дрекслея визначали гравіметрично. Після відділення ільменіту розчин з інерційного вловлювача та склянок Дрекслея, а також вміст ватного вловлювача, аналізували на вміст SO_2 та H_2SO_4 . В усіх випадках кількість SO_2 визначали за стандартною йодометричною методикою, для визначення вмісту H_2SO_4 – проводили кислотно-основне титрування. Кількість кислоти розраховували як різницю між загальною кислотністю розчину та кількістю вловленого SO_2 . Під час кожного досліду вимірювали об’єм конденсату у вловлювачі, а за зростанням температури в склянках Дрекслея розраховували об’єм сконденсованої в них водяної пари.

Результати експериментальних досліджень.

Опираючись на результати досліджень, було розраховано склад парогазових викидів та ступінь вловлення його компонентів. Усереднені результати досліджень та розрахунків зведено в таблицю.

Результати досліджень процесу попереднього вловлення компонентів із парогазових викидів реакторів розкладу ільменіту

№ з/п	Маса проби, г	Склад газového викиду, %					Ступінь уловлення, %			
		H_2O	Повітря	H_2SO_4	Ільменіт	SO_2	Ільменіт	H_2O	H_2SO_4	SO_2
1	24,22	73,07	26,72	0,08	0,09	0,04	52,05	56,5	21,61	1,69
2	36,30	80,03	19,62	0,26	0,06	0,03	49,28	61,02	16,41	1,45
3	60,05	75,93	23,71	0,24	0,08	0,03	47,84	65,79	19,65	1,01
4	66,41	80,25	19,49	0,21	0,02	0,03	60,87	52,53	18,56	0,97
5	77,82	72,43	27,45	–	0,03	0,02	78,00	58,55	–	0,88
6	77,34	66,33	33,48	0,14	0,02	0,03	64,87	29,24	18,68	0,96

Проведені на реальних викидних газах кислотного розкладу ільменіту дослідження показали, що у порожньому вловлювачі інерційної дії можна досягнути таких показників процесу:

- ступінь вловлення частинок ільменіту – 47,8–78,0 %;
- ступінь вловлення крапель сульфатної кислоти – 16,4–21,6 %;
- ступінь вловлення водяної пари – 52,5–65,8 %;
- ступінь вловлення SO₂ – 0,9–1,7 %.

Висновки. 1. Оскільки у відхідних газах сульфатнокислотного розкладу ільменіту сульфатної кислоти та частинок ільменіту є на декілька порядків менше ніж води, то вловлені речовини в реакторі являють собою слабкий розчин сульфатної кислоти (0,01–0,15 %), в якому є суспендовані частинки ільменіту. Такий розчин є гарячим (~100 °C) і може бути використаний на “поштовх” реакції розкладу ільменіту.

2. Вміст сульфур(IV) оксиду в одержаному кислому розчині незначний, а тому повернення вловлених компонентів у процес не призведе до накопичення SO₂ в системі розкладу ільменіту.

3. Проведені дослідження підтвердили технічну можливість та економічну доцільність попереднього вловлення цінних компонентів з відхідних газів сульфатнокислотного розкладу ільменіту з подальшим поверненням їх у процес розкладу ільменіту.

1. Сайт ЧАО “Крымский ТИТАН” [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.titanexport.com/rus/manufacture/index.html>. 2. Виробництво двоокису титану пігментного сульфатним способом. / В. М. Скомороха, В. Г. Заречений, І. П. Воробйова, С. В. Вакал; під. ред. В. М. Скоморохи. – Суми: АТЗТ “Арсенал-Пресс”, 2002. – 204 с. 3. Яворський В. Т. Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану (IV) оксиду / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, Я. А. Калимон // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2010. – № 5. – С. 153–157. 4. Моніторинг газових викидів із реакторів сульфатнокислотного розкладу ільменіту та концепція їх очищення: XV Международная научно-практическая конференция «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». Т.2./УкрГНТЦ “Энергосталь”. – Харьков: Издательство “Сага”. 2007. – С. 130–135. 5. Технологія очищення викидних газів реакторів сульфатно кислотного розкладу ільменіту: Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: Тези доповідей III Української НТК з техн. неорг. речовин, Дніпропет-ськ: УДХТУ, 2006. – С. 189–190. 6. Лавриненко А. А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями: автореф. дис. ... канд. хім. наук 05.17.08 / А.А. Лавриненко. – Львов, 1989. – 20 с. 7. До питання про вибір масообмінного апарату для каталітичного рідкофазного окислення кисневмісних газів від сірки (IV) оксиду / В. Т. Яворський [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2004. – 516. – С. 3–6. 8. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.