

Газовые и жидкие выбросы в производстве фосфорных удобрений

Окружающая среда

Загрязнение окружающей среды при производстве фосфорных удобрений вызывается следующими факторами:

- выбросы в атмосферу;
- сточные воды;
- опасные материалы;
- отходы;
- шум.

Выбросы в атмосферу

Выбросы, связанные со сжиганием топлива

Работа установок по производству фосфорных удобрений сопровождается выбросами в атмосферу, связанными со сжиганием газа или дизельного топлива в турбинах, котлах, компрессорах, насосах и других системах для выработки энергии или тепла. Производство фосфорных удобрений требует больших затрат энергии, получаемой обычно за счет сжигания органического топлива с выделением значительных объемов парниковых газов (ПГ). Технология производства нитрофосфата требует использования CO_2 .

Технологические выбросы при производстве фосфорной кислоты

- Для производства фосфорной кислоты могут применяться две разные технологии:
 - на установках по производству удобрений чаще всего используется влажная технология, при которой фосфоритовые руды выщелачиваются кислотой (например, серной, азотной или соляной). Трифосфат кальция, содержащийся в фосфоритовой руде, реагирует с концентрированной серной кислотой с образованием фосфорной кислоты и сульфата кальция (нерастворимая соль);
 - термический процесс, при котором элементарный фосфор производится из фосфоритовой руды, кокса и кремнезема в электрической печи сопротивления, а затем окисляется и гидратируется с образованием кислоты. Кислота, вырабатываемая при этом процессе, отличается высокой чистотой, но и высокой ценой, поэтому она производится в небольших количествах, в основном для получения промышленных фосфатов.

В число технологических выбросов входят газообразные фториды в форме фтористоводородной кислоты (HF) и четырехфтористый кремний (SiF₄), которые выделяются при выщелачивании фосфоритовых руд, обычно содержащих 2–4% фтора. Выбросы, связанные с термическим процессом производства фосфорной кислоты, обычно содержат фосфат, фторид, пыль, кадмий (Cd), свинец (Pb), цинк (Zn) и радионуклиды (Po-210 и Pb-210). Выбросы пыли, содержащие нерастворимые в воде фториды, могут происходить в процессе разгрузки, хранения, перемещения и измельчения фосфоритовых руд, которые транспортируются на участки хранения и измельчения ленточными транспортерами или грузовиками.

К рекомендованным мерам по предотвращению и контролю выбросов относятся следующие:

- правильный выбор фосфоритовых руд (по содержанию P_2O_5 , содержанию F, отношению CaO/P_2O_5 и физическим свойствам) с целью сведения к минимуму количества кислоты, необходимой для реализации влажной технологии, уменьшения выбросов в окружающую среду и расширения возможностей повторного использования фосфогипса;
- выбор оптимального размера сит и дробилок (например, валковых или цепных дробилок);
- использование закрытых ленточных транспортеров и хранение в помещениях;
- обеспечение надлежащего обслуживания (например, регулярная уборка/чистка поверхностей установки и территории);
- улавливание пыли, образующейся при дроблении фосфоритовых руд, с использованием правильно эксплуатируемых и обслуживаемых тканевых и керамических фильтров и/или циклонов;
- обработка газообразных выбросов фторидов с помощью систем очистки газа (например, скрубберов с разбрызгивающим устройством, фильтрующих слоев, установок с перекрестными потоками и циклонных башенных скрубберов). Фтор извлекается в виде кремнефтористоводородной кислоты, из которой фильтрацией удаляется кремнезем. Разбавленный раствор кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6) можно использовать в качестве смачивающей жидкости в скруббере. Извлечение H_2SiF_6 открывает дополнительные возможности для уменьшения выбросов фторидов.

Технологические выбросы при производстве фосфорного удобрения суперфосфата

Выбросы пыли могут происходить в процессе разгрузки, перемещения, измельчения и отверждения фосфоритовых руд, а также при гранулировании и дроблении суперфосфата. Кроме того, подкисление, гранулирование и сушка могут сопровождаться выбросами газообразной фтористоводородной кислоты (HF), тетрафторида кремния (SiF_4) и хлоридов. Во время сушки и нейтрализации удобрений на основе нитрата аммония могут образовываться аммиак (NH_3) и оксиды азота (NO_x). Кроме того, при реакции фосфоритовой руды с кислотой выделяются ограниченные количества органических веществ (в том числе меркаптанов), присутствующих в фосфоритовых рудах и способных вызвать запах.

• Для предотвращения и контроля выбросов пыли фосфоритовых руд должны использоваться следующие меры:

- использование прямого гранулирования может снизить уровень неконтролируемых выбросов по сравнению с выбросами при отверждении за счет непрямого гранулирования. При использовании непрямого гранулирования участок отверждения должен располагаться в помещении, систему вентиляции которого следует соединить с системой влажной очистки или с участком гранулирования;
- использование холодильных систем для охлаждения продукта снижает потребность в воздушном потоке (например, по сравнению с вращающимися барабанами или охладителями с псевдоожиженным слоем);
- необходимо рассмотреть возможность использования тканевых фильтров или высокоэффективных циклонов и/или тканевых фильтров вместо системы влажной очистки воздуха, выходящего из участков нейтрализации, гранулирования, сушки и формирования оболочки для продукта, а также из охладителей и воздуховыпускных отверстий оборудования, с целью избежать формирования дополнительных стоков. Профильтрованный воздух необходимо повторно использовать для разбавления воздуха в системе сжигания топлива в сушильном агрегате;
- выбросы из системы гранулирования следует свести к минимуму за счет применения уравнительных бункеров в системе измерения распределения продукта по размерам для контроля рециркуляции при гранулировании.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВЫБРОСЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрения АФК обычно производятся из смеси кислот или нитрофосфата. Выбросы в атмосферу при производстве АФК из смеси кислот содержат аммиак из реакторов для аммонирования; оксиды азота (NO_x), в основном NO и NO_2 с какой-либо азотной кислотой, из участка выщелачивания фосфоритовых руд азотной кислотой; фториды, образующиеся в процессе реакций с фосфоритовой рудой; аэрозольные выбросы, содержащие нитрат аммония (NH_4NO_3), фторид аммония (NH_4F) и хлорид аммония (NH_4Cl), формирующиеся при реакции нейтрализации в газовой фазе между аммиаком и кислотными компонентами, а также за счет отгонки из кипящей реакционной смеси; и, наконец, пыль удобрения, образующуюся в сушильных и охлаждающих барабанах и возникающую из других источников (например, сит, дробилок и конвейеров).

Выбросы в атмосферу при производстве АФК с использованием нитрофосфатной технологии аналогичны рассмотренным выше выбросам при их производстве из смеси кислот, однако они содержат также аэрозольные выбросы (например, из сушильного агрегата и гранулятора) хлорида аммония (NH_4Cl), формирующиеся в ходе реакции аммиака с хлористым водородом (HCl) при добавлении хлорида калия (KCl) к порошкообразному материалу. Другие значительные выбросы в атмосферу содержат аммиак, образующийся при нейтрализации нитрофосфорной кислоты. Выбросы аммиака могут также образовываться в секции преобразования тетрагидрата нитрата кальция (ТГНК, эмпирическая формула: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$), в секции выпаривания нитрата аммония (НА, эмпирическая формула: NH_4NO_3) и в секциях гранулирования или приллирования. Аэрозоли нитрата аммония могут также формироваться на различных этапах производства, а выбросы хлористого водорода (HCl) могут присутствовать в газах, выходящих из барабанных грануляторов, циклонов и скрубберных систем.

К рекомендованным мерам по предотвращению и контролю выбросов в атмосферу относятся следующие:

- уменьшение выбросов NOX при использовании азотной кислоты в выщелачивании фосфоритовой руды за счет управления температурой в реакторе, оптимизации соотношения порода/кислота и добавления раствора мочевины;
- обработка газов, выходящих из реактора выщелачивания, в скруббере с разбрызгивающим устройством для извлечения NOX и соединений фтора. Величину рН можно регулировать добавлением аммиака;
- уменьшение выбросов NOx и запахов за счет выбора богатых фосфоритовых руд с низким содержанием органических веществ и солей железа;
- контроль выбросов частиц, аналогичный рассмотренному для производства фосфорной кислоты;

- меры по предотвращению и/или контролю выбросов при гранулировании и охлаждении продукта включают:
 - влажную очистку газов, выходящих из гранулятора и сушильного агрегата, в скрубберах Вентури с циркулирующим раствором фосфата или сульфосфата аммония;
 - выпуск газов после влажной очистки через циклонные колонны с орошением кислым раствором;
 - использование высокоэффективных циклонов для удаления частиц из осушенных газов перед очисткой в скрубберах;
 - возврат воздуха, выходящего из охлаждающих устройств, для использования в качестве вторичного воздуха в сушильном агрегате после удаления пыли;
 - обработку выбросов, содержащих аммиак, в скрубберах с кислыми растворами;
- выбросы фтора следует контролировать с использованием скрубберных систем, как описано в отношении производства фосфорной кислоты;

- выбросы в атмосферу при выщелачивании фосфоритовых руд, удалении песка и фильтрации ТГНК необходимо уменьшать с помощью соответствующих средств (например, многоступенчатого скруббинга, преобразования в цианиды);
- аммиак из газов, выходящих из установок нитрофосфорной нейтрализации, следует удалять в противоточных скрубберах с регулированием рН для обеспечения максимальной эффективности (рН 3–4) и с использованием смеси HNO_3 и/или H_2SO_4 ;
- выбросы аммиака из секций гранулирования/сушки следует обрабатывать в скрубберах кислыми растворами;
- сведение к минимуму контактов между отходами, содержащими NO_x и NH_3 , для предотвращения образования аэрозолей в процессе производства АФК с использованием нитрофосфатной технологии;
- уменьшение аэрозольных выбросов за счет установки циклонов и скрубберов; • уменьшение фторидных выбросов за счет рециркуляции теплого воздуха.

Неконтролируемые выбросы

Неконтролируемые выбросы связаны главным образом с утечками из трубопроводов, клапанов, соединений, фланцев, уплотнений, разомкнутых линий, уплотнений в резервуарах с плавающей крышкой и насосах, систем транспортировки газа, уплотнений в компрессорах, предохранительных клапанах, резервуарах или открытых емкостях, а также при загрузке и разгрузке продуктов. К рекомендованным мерам по уменьшению образования неконтролируемых выбросов относятся:

- выбор подходящих клапанов, фланцев и арматуры при проектировании, эксплуатации и обслуживании;
- выполнение программ мониторинга, обслуживания и ремонта, особенно для сальников штоков клапанов и гнезд предохранительных клапанов, с целью уменьшения или исключения аварийных выбросов;
- установка устройств для обнаружения утечек и постоянного мониторинга во всех опасных зонах;
- следует избегать использования вентиляционных труб без дефлектора на крышках резервуаров, используя вместо них перепускные клапаны. Все хранилища и станции разгрузки должны оборудоваться устройствами удаления пара. В системах обработки пара могут использоваться различные методы, например адсорбция углем, охлаждение, сбор для повторного использования и сжигание.

**Спасибо за
внимание!**