

# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

## Техническая информация

**Аннотация.** Технология комплексной переработки серпентинита с использованием электрохимически активированных реагентов (технология электрогидрохлорирования) позволяет осуществить процесс выщелачивания полезных составляющих из руды экологически чистым способом: путем получения электрохимически активированных реагентов выщелачивания (раствора соляной кислоты, насыщенной хлором) и нейтрализации (раствора гидроксида натрия) на месте из раствора поваренной соли в уникальных, не имеющих аналогов в мире, модульных установках ЭКОХЛОР, ОКСИТРОН-К и ОКСИТРОН-М. Исключены выбросы хлора в атмосферу, исключено загрязнение окружающей среды отходами производства, степень извлечения целевых компонентов превышает 99 %. Производительность по руде в количестве 100 000 тонн в год обеспечивается оборудованием, размещаемым на площади около 1000 кв. метров. Оборудование сертифицировано Ростехнадзором, производство с применением указанного оборудования не относится к категории опасных. Технология электрогидрохлорирования серпентинита позволяет получать товарный раствор хлорида магния (ТУ 6-12-28-74), высокодисперсный кремнезем, хром-никель-марганцевый концентрат и гидроксид железа, который может быть использован для получения коагулянта. Кремнеземистый остаток солянокислотного выщелачивания серпентинита может быть использован для осушки воздуха как заменитель мелкопористого силикагеля.

**1. Общая информация.** Серпентинитом называют породу, содержащую до 90% минерала серпентина, который встречается в природе в виде лизардита с небольшим количеством антигорита и иногда клинохризотила или ортохризотила.

Содержание основных компонентов, в зависимости от типа серпентинита, колеблется в пределах, % мас.: 35-40 MgO; 35-40 SiO<sub>2</sub>; 5-6 H<sub>2</sub>O; 5-20 Fe общ.; 1-2 Cr, Ni, V, Ti, Al и др. Основными сопутствующими минералами являются: волокнистый асбест (Ca<sub>2</sub>(Mg,Fe<sup>3+</sup>)<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>); хромит (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); магнетит (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). В небольших количествах могут встречаться оливин, тальк, брусит, доломит, магнезит, кальцит, оурит, шпинель и др. Структура серпентинита - слоистая, и представляет из себя чередование бруситовых Mg(OH)<sub>2</sub> и тридимитовых (SiO<sub>2</sub>) слоев. При кислотном выщелачивании оурит, хромит, шпинели плохо вскрываются, имеют низкую скорость растворения. Поэтому такие минералы, как магнетит, оурит, хромит и шпинели, обладающие магнитными свойствами, перед процессом выщелачивания имеет смысл удалить физическими методами, например, магнитной сепарацией. Серпентинит является вмещающей породой многих полезных ископаемых или обрамляет месторождения и поэтому является многотоннажным отходом добывающей и обогащающей промышленности.

Известные технологии сернокислотного выщелачивания неприемлемы для переработки руды с высоким содержанием кальция (более 0,5 %). При сернокислотном выщелачивании кальций из серпентинита в виде гипса или полугипса переходит в кремнезем, снижая тем самым содержание SiO<sub>2</sub>, который является одним из компонентов товарных продуктов. Недостатком данной технологии является также то, что перед выщелачиванием серпентинит необходимо измельчить до фракции 0,074 мм. Это создает определенные

трудности при фильтровании пульпы и дополнительные затраты на измельчение исходного серпентинита.

Более перспективной на сегодняшний день является технология солянокислотного выщелачивания серпентинита. Очистку хлормagneиевого раствора от примесей осуществляют хлором с последующей нейтрализацией щелочными агентами (гидроксидом натрия). Очищенный раствор хлорида магния используют для получения соединений магния: оксида магния, хлорида магния или карналлита, которые после обезвоживания используются для получения магния электролизом.

Остаток после выщелачивания, представляющий собой диоксид кремния для повышения его чистоты перед магнитной сепарацией измельчают, затем подвергают магнитной сепарации. Немagnetную фракцию для получения диоксида кремния, используемого, например, в резинотехнической промышленности и других отраслях, дополнительно обрабатывают соляной кислотой, отмывают от хлоридов, сушат и подвергают электростатической сепарации.

Различные разновидности высокодисперсного кремнезема (силикагели, "белая сажа", кизельгур) имеют широкое применение: адсорбенты для осушки газов и жидкостей в нефтехимической, очистки отходящих и технологических газов в химической, металлургической и энергетической промышленности; наполнители полимерных материалов, вспомогательные фильтрующие материалы в пищевой и химической промышленности, в производстве минеральных масел.

Существенными недостатками технологии традиционного солянокислотного выщелачивания являются высокая концентрация соляной кислоты (15 – 25 %), необходимость вести процессы при повышенной температуре (от 60 до 100 °С), потери соляной кислоты, недостаточно высокая степень извлечения целевых компонентов, не превышающая 80 - 85 %. Значительное влияние на процесс солянокислотного выщелачивания оказывает переход в раствор кремнекислоты и ее коагуляция, приводящая к блокированию частиц серпентина. С увеличением температуры, концентрации кислоты и дисперсности частиц серпентинита переход в раствор кремнекислоты увеличивается, что существенно ограничивает возможности гибкого управления технологическим процессом выщелачивания.

**2. Технология переработки серпентинита электрогидрохлорированием.** Технологический процесс извлечения целевых компонентов состоит из трех этапов.

Этап первый заключается в синтезе соляной кислоты и раствора гидроксида натрия из хлорида натрия и воды в уникальных, не имеющих аналогов в мире установках ЭКОХЛОР и ОКСИТРОН-К. В установке ЭКОХЛОР осуществляется синтез газообразного хлора, водорода и раствора гидроксида натрия концентрацией 170 – 180 г/л. В установке ОКСИТРОН-К из хлора и водорода синтезируется 10 %-ная соляная кислота. Расход электроэнергии на синтез 1 тонны соляной кислоты **в пересчете на 100%-ный хлористый водород** составляет от 2500 до 3200 кВт в зависимости от различных факторов (температура, концентрация соли в исходном растворе, напряжение на реакторе и т.п.). Производство соляной кислоты из хлора и водорода в установке ОКСИТРОН-К не является энергоемким: на одну тонну хлористого водорода расход энергии составляет не более 2 кВт, поскольку процесс получения хлористого водорода состоит в экзотермической реакции  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl} + Q$ , которая гарантированно поддерживается за счет постоянного нагрева реакционной камеры нагревателем небольшой мощности.

Одной тонны хлористого водорода в виде водного раствора соляной кислоты достаточно для выщелачивания металлов из 15 – 20 тонн руды.

Этап второй состоит в активировании раствора соляной кислоты в уникальной и не имеющей аналогов в мире установке ОКСИТРОН-М. Процесс активирования позволяет насытить раствор кислоты избыточным количеством свободного хлора и активными продуктами анодного окисления. Для активирования раствора соляной кислоты, как показали эксперименты, необходимо 20 – 30 кВт на 1 тонну 10 %-ного раствора кислоты.

Третий этап состоит собственно в процессе выщелачивания металлов из руды. Время и степень извлечения целевых компонентов определяются концентрацией активированной кислоты. В лабораторных исследованиях и опытно-промышленных испытаниях целесообразно использовать реакторы периодического действия, с помощью которых возможно точно определить степень извлечения и время извлечения при заданной концентрации активированной соляной кислоты, а также адаптировать процесс регенерации избыточного хлора вновь в соляную кислоту применительно к конкретным условиям работы, исследовать возможность исключения фазы фильтрования мелкодисперсной взвеси частиц, проверить возможность извлекать целевые металлы из кислого раствора выщелачивания, оценить возможность использования очищенного кислого раствора выщелачивания в качестве основы для приготовления исходного солевого раствора, питающего установки ЭКОХЛОР с целью значительного сокращения расхода свежей соляной кислоты (более, чем вдвое).

Одним из главных преимуществ нового процесса является возможность возврата непрореагировавшего хлора в процесс в виде соляной кислоты практически без затрат энергии, труда и материалов.

Раствор хлорида магния и хлоридов сопутствующих металлов получают путем выщелачивания руды (серпентинита) раствором электрохимически активированной соляной кислоты. Руду измельчают до крупности от 1 до 5 мм (устанавливается в процессе опытно-промышленной отработки технологии электрогидрохлорирования). Избыточный хлор подвергают конверсии на установке ОКСИТРОН-К.

Полученный раствор хлорида магния с примесями направляют на очистку нейтрализацией. Кремнеземистый остаток направляют на промывку для получения кремнезема. Диоксид кремния, полученный солянокислотным выщелачиванием серпентинита, является аморфным, практически не содержит растворимых в щелочах примесей, обладает высокой активностью и большой удельной поверхностью.

Получение активированной соляной кислоты осуществляется на месте потребления из 25-30%-го раствора поваренной соли с помощью комплекса установок серии ЭКОХЛОР, ОКСИТРОН-К и ОКСИТРОН-М. Совместное применение модульных электрохимических установок серии ЭКОХЛОР для производства газообразного хлора, водорода и раствора каустической соды из раствора хлорида натрия, установок серии ОКСИТРОН-К для синтеза соляной кислоты из влажных хлора и водорода, а также установок серии ОКСИТРОН-М для синтеза электрохимически активированного раствора соляной кислоты, насыщенной хлором, позволяет обеспечить экологически чистую технологию выщелачивания металлов. Выбросы хлора в атмосферу исключены полностью. Раствор каустической соды может быть использован для очистки хлормagneйного раствора от примесей.

В процессе опытно – промышленной эксплуатации будут оптимизированы варианты дальнейшей технологической обработки полученных в результате выщелачивания продуктов.

Очищенный хлормagneиный раствор, содержащий 250-300 г/дм<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub> и 20-30 г/дм<sup>3</sup> NaCl, используют для получения оксида магния, хлорида магния или карналлита в результате конверсии с отработанным электролитом.

Имеет перспективу также способ извлечения магния и других сопутствующих металлов селективным катодным осаждением при регулируемом потенциале из кислого хлоридного раствора.

Таким образом, технология комплексной переработки серпентинита электрогидрохлорированием позволяет улучшить качество диоксида кремния и расширить области его применения. Диоксид кремния высокой чистоты находит широкое применение в таких отраслях промышленности, как резинотехническая, электротехническая, металлургическая, стекольная и других, а также для производства кремния, четыреххлористого кремния, особо чистого кварцевого стекла, оптических волокон, специальной керамики, наполнителя полимерных материалов, адсорбента кислых газов и порошка для получения форстеритовых огнеупоров. Кроме того, данная технология очистки позволяет получать хлормagneиные растворы, не содержащие примеси таких металлов, как железо, хром, алюминий и других, что способствует получению соединений магния высокой чистоты. Необходимо отметить, что помимо этих продуктов возможно получение железо- и никель-кобальтового концентратов, которые могут быть использованы для получения индивидуальных соединений.

### **3. Производство газообразного хлора, раствора каустической соды и соляной кислоты с использованием модульных установок ЭКОХЛОП-10000 и ОКСИТРОН-К-01.**

Исходные данные опытно-промышленного производства: потребная месячная производительность по 36%-ному раствору соляной кислоты – 180 тонн. Исходное сырье: раствор хлорида натрия из скважины.

Вариант технологической схемы процесса производства соляной кислоты из скважинного рассола изображен на рис. 1.

Солевой раствор из скважины поступает в емкость E1, откуда дозировочными насосами установок ЭКОХЛОП подается в электрохимические реакторы этих установок.

Газообразные продукты электролиза – хлор и водород из установки ЭКОХЛОП направляются в установку ОКСИТРОН-К, где превращаются в контактном терморекторе в газообразный хлористый водород, а затем, в этой же установке, при взаимодействии с водой – в соляную кислоту концентрацией 36 %.

Соляная кислота аккумулируется в накопительной емкости E3, откуда направляется на нужды потребителя. Небольшое количество кислоты (не более 2 % от общего количества) направляется в емкость E2 через смеситель СМ, в котором концентрация кислоты доводится до 5 – 10 % путем разбавления водой.

Кислота небольшой концентрации в емкости E2 предназначена для возможной периодической очистки электрохимических реакторов от катодных отложений,

образующихся из солей многовалентных металлов (кальция, магния, железа и других), содержащихся в исходном солевом растворе.

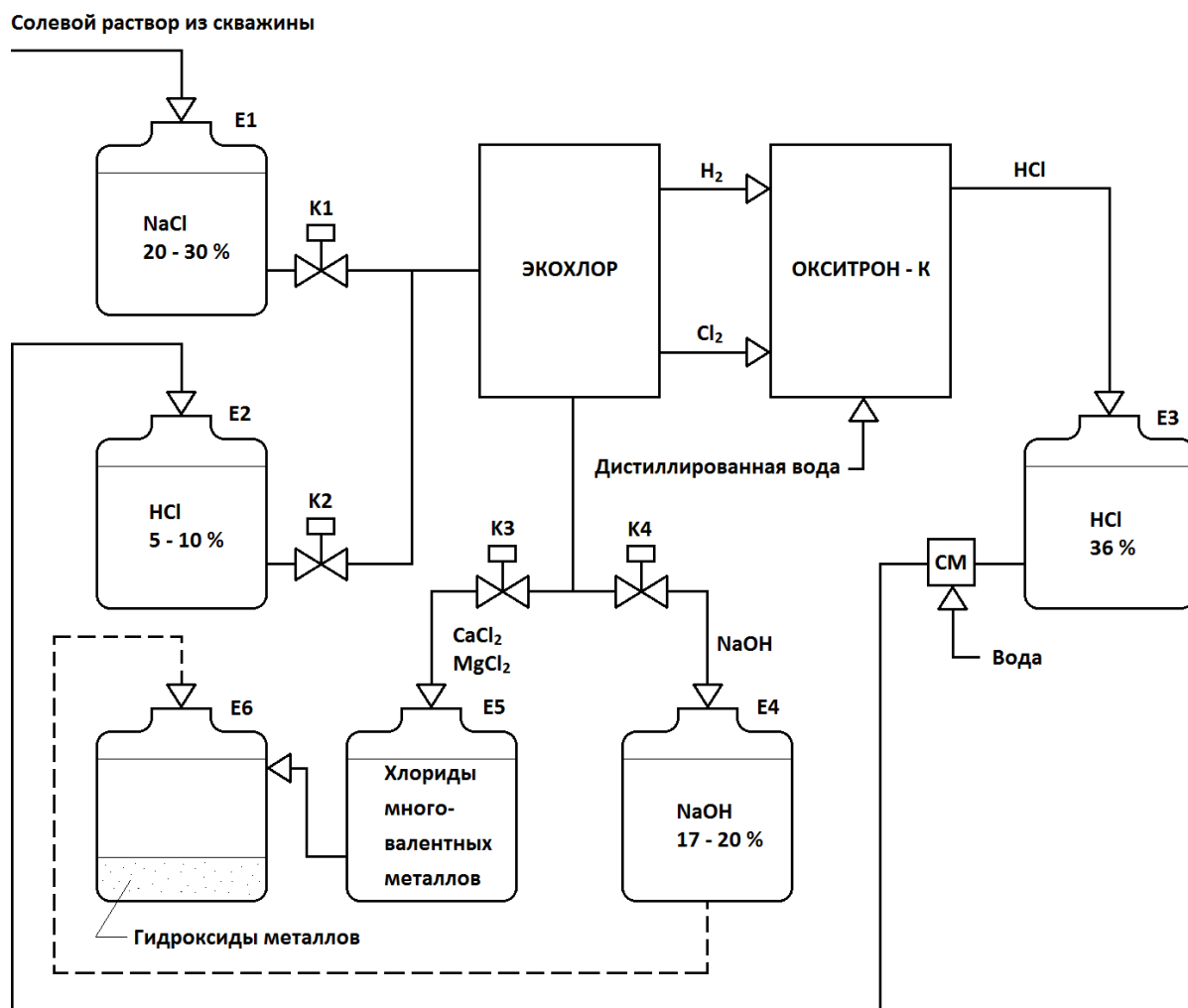


Рис. 1. Технологическая схема производства соляной кислоты в установках ЭКОХЛОР и ОКСИТРОН-К из раствора хлорида натрия, содержащего хлориды многовалентных металлов.

В случае отсутствия необходимости получения соляной кислоты, модульная установка ОКСИТРОН-К из схемы исключается.

Электрохимические модульные реакторы установки ЭКОХЛОР обладают функцией самоочистки. Если в солевом растворе содержатся ионы многовалентных металлов (кальция, магния, железа) в количестве меньшем, чем 1000 мг/л, то они под действием перепада давления между анодной и катодной камерами, при нормальном режиме работы полностью переходят в катодную камеру, превращаются в нерастворимые гидроксиды и удаляются из катодной камеры вместе с катодом, представляющим собой раствор гидроксида натрия концентрацией 170 – 180 г/л.

Если концентрация хлоридов кальция и магния в солевом растворе превышает 1000 мг/л, то может возникнуть необходимость очистки реактора, а именно, керамической диафрагмы, от катодных отложений, уменьшающих ее фильтрующую способность, препятствующих протеканию тока и удалению ионов

натрия и воды из анодной камеры. Такая очистка может производиться периодическим повышением давления в анодной камере до 3 атмосфер с тем, чтобы кислый анолит, продавливаемый через поры диафрагмы в избыточном количестве, растворял катодные отложения в поровых каналах диафрагмы.

Если данный прием не позволяет решить проблему очистки диафрагм, то периодически необходимо производить переключение питания установок ЭКОХЛОП с солевого раствора на раствор соляной кислоты низкой концентрации. Переключение осуществляется при помощи клапанов К1 и К2. Периодический переход питания установок ЭКОХЛОП с раствора соли на кислоту позволяет эффективно, без остановки работы всей системы и каждой отдельной установки по производству хлора и водорода, удалить катодные отложения. В период работы на соляной кислоте (20 – 30 минут) установка ЭКОХЛОП производит католит, насыщенный ионами многовалентных металлов с постепенно увеличивающейся во времени кислотностью до  $pH = 0,5 - 1,0$ . Во время промывки кислотой выход католита из установок ЭКОХЛОП переключается при помощи клапанов К3 и К4 с емкости Е4 на Е5, в которой производится осаждение хлоридов многовалентных металлов в виде нерастворимых гидроксидов путем добавления небольшого количества католита из емкости Е4.

Поскольку ионы железа, кальция и магния имеют различный  $pH$  гидратообразования, осаждение можно производить дробно, через определенные временные интервалы, выделяя чистые соединения этих металлов, которые можно использовать в различных технологических процессах.

#### Технические параметры установок ЭКОХЛОП-10000 и ОКСИТРОН-К-01.

Наименование показателя	Значение
Максимальное напряжение источника тока, В	12
Номинальное напряжение источника тока, В	7 – 8
Потребляемая номинальная сила тока, А	4000
Количество электрохимических модульных реакторов МБ-26-03-01	8
Номинальное напряжение на реакторе МБ-26-03-01, В	3,5 – 4,0
Максимально возможное напряжение на реакторе МБ-26-03-01, В	6
Номинальная сила тока в реакторе МБ-26-03-01, А	1000
Анодная плотность тока, $кА/м^2$	2000
Катодная плотность тока, $кА/м^2$	8000
Производительность по хлору установки ЭКОХЛОП-10000, кг/ч	10,0
Производительность по гидроксиду натрия установки ЭКОХЛОП-10000, кг/ч	11,4
Производительность по гидроксиду калия установки ЭКОХЛОП-10000, кг/ч	16,0
Выход хлора по току, %	98 – 99
Расход электроэнергии постоянного тока на производство хлора, кВт×ч/т	~ 2800
Расход электроэнергии постоянного тока на производство едкого натра, кВт×ч/т	~ 2456
Расход электроэнергии постоянного тока на производство едкого кали, кВт×ч/т	~ 1750
Концентрация гидроксида натрия в католите, г/л	~ 180

Концентрация едкого кали в катодите, г/л	~ 200
Срок службы диафрагмы	без ограничения
Возможность очистки диафрагмы от органических и неорганических загрязнений без разборки реактора	да
Срок службы анода	более 10 лет
Срок службы катода	более 10 лет
Ресурс работы установки ЭКОХЛОП-10000	20 лет
Время для замены одного из реакторов МБ-26-03-01	20 минут
Рабочее давление в анодной камере, бар	1,5 – 2,5
Рабочее давление в катодной камере, бар	0,1 – 0,2
Рабочая температура, °С	менее 50
Габаритные размеры, см	170×120×200
Вес, кг	390
Время выхода установки ЭКОХЛОП-10000 на рабочий режим после включения, мин.	10
<b>Источник тока – выпрямительный агрегат</b>	<b>FLEX-KRAFT (Швеция)</b>
Габаритные размеры выпрямительного агрегата, см	60×80×190
Вес выпрямительного агрегата, кг	220
<b>Встроенный модуль ОКСИТРОН-К-01 для синтеза соляной кислоты</b>	
Производительность по хлористому водороду, кг/ч	до 15
Концентрация соляной кислоты, %	10 – 33
Потребляемая электрическая мощность (насосы, нагреватель), кВт	1,5
Габаритные размеры, см	120×80×180
Вес, кг	90

Установка ЭКОХЛОП-10000 состоит из восьми модулей ЭКОХЛОП-1500-01. Основной узел каждого модуля ЭКОХЛОП-1500-01 представлен электрохимическим реактором МБ-26-03-01 (рис. 2), каждый из которых смонтирован на отдельной унифицированной раме и, вместе с дозировочными насосами, системой охлаждения, устройствами контроля уровня электролита и поддержания давления представляет собой собственно модуль ЭКОХЛОП-1500-01 (рис.3). Аналогичный по производительности модуль, смонтированный в корпусе, представляет собой установку ЭКОХЛОП-1500-02 (рис. 4).

**Реактор МБ-26-03-01** имеет блок электродов из семи катодов, защищенных диафрагмами (катодная сборка) и двадцати четырех охлаждаемых анодов, размещенных таким образом, чтобы каждый катод находился в окружении шести анодов. Электродный блок размещен в трубчатом корпусе из ХПВХ или ПТФЭ, электроды загерметизированы во фланцах, изготовленных из этих же материалов. Длина рабочей части анодов – 800 мм, катодов 750 мм. Данный реактор предназначен для использования в модульных установках ЭКОХЛОП производительностью свыше 1 кг хлора в час. При силе тока 1200 ампер и напряжении 5 вольт производительность реактора составляет более 1,5 кг хлора в час.



Рис. 2. Реактор МБ-26-03-01



Рис. 3. Установка ЭКОХЛОП-1500-01 (модуль)

Единичные модули установок ЭКОХЛОП-1500-01 с реакторами МБ-26-03-01, собираются на месте эксплуатации путем соединения рам болтовыми соединениями в единую конструкцию из восьми блоков, образующую промышленную установку ЭКОХЛОП-10000. Допускаются варианты различной конфигурации соединения модулей (линейное расположение или в два ряда, обращенных друг к другу тыльной стороной модулей).

На рис. 5 схематично показан вид установки ЭКОХЛОП-10000 сверху с обозначением гидравлических линий для подвода воды охлаждения и солевого раствора, а также линий отвода продуктов электролиза – раствора гидроксида натрия (католит), хлора и водорода. Установка ЭКОХЛОП-10000 монтируется из восьми модулей ЭКОХЛОП-1500-01, которые после фиксации образуют общую жесткую раму. К этой раме также жестко крепится модульная установка ОКСИТРОН-К-01, образуя единую систему для получения раствора соляной кислоты и раствора гидроксида натрия. В случае отсутствия необходимости производства соляной кислоты, установка ОКСИТРОН-К-01 в комплект не включается. Гидравлические соединения между блоками выполнены быстроразъемными. Материалы, используемые для гидравлических линий: титан, фторопласт Ф4-МБ, хлорированный поливинилхлорид. Десять установок ЭКОХЛОП-10000 совместно с модулями ОКСИТРОН-К-01 располагаются в помещении площадью 80 – 90 квадратных метров так, как показано на рис. 6.

Таким образом, суммарная часовая производительность всех десяти модулей составляет около 105 – 110 килограмм хлористого водорода (100%).

Соляная кислота концентрацией 36 % имеет плотность порядка  $1,18 \text{ г/см}^3$ , таким образом в 180 тоннах раствора соляной кислоты с концентрацией 36 % содержится 65 135 кг хлористого водорода (100%) и 114,864 куб. метров воды. Для получения 180 тонн соляной кислоты в месяц нужно произвести 66 тонн хлористого водорода, который растворить в 115 кубометрах воды.

Атомный вес хлора 35,453. Атомный вес водорода 1,008. Отсюда, в 66 тоннах хлористого водорода содержится 1,824 тонны водорода и 64,175 тонн хлора. Потребное производство хлора равно приблизительно (округлено в большую сторону) 65 тоннам в месяц, или 2167 килограммам в день, или 90,3 килограммам в час.

Один модуль ЭКОХЛОП-10000 производит в час до 10 кг хлора. Производительность регулируется поворотом регулятора силы тока в пределах от 5 до 11 кг/ч. Поэтому для производственного участка Заказчика принято количество модулей 9 шт. Один модуль – резервный. Итого – 10 модулей.

Гидравлическая схема единичного модуля ЭКОХЛОП-1500-01 с одним реактором МБ-26-03-01 приведена на рис. 7. Вход



Рис. 4. Установка ЭКОХЛОП-1500-02



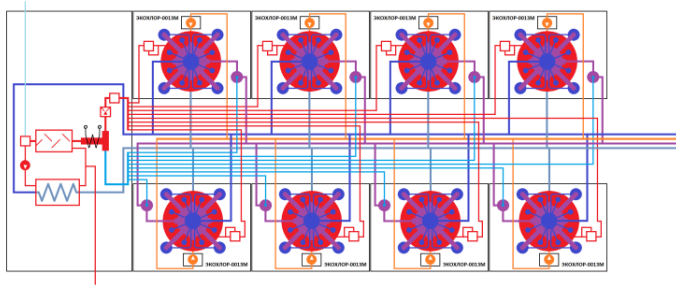
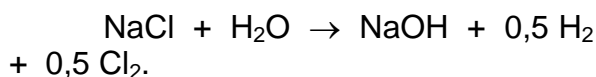


Рис. 5. Схема установки ЭКОХЛОП-10000 с размещенными в ней восемью модулями ЭКОХЛОП-1500-01 и соединенной с ней установкой ОКСИТРОН-K-01. Обозначены магистрали подвода воды охлаждения, дистиллированной воды (к установке ОКСИТРОН-K-01), солевого раствора и отвода продуктов электрохимических реакций.

солевого раствора ДУ1 и ДУ2, определяющими частоту включения и отключения дозирующего насоса Н. Все 24 анода модуля охлаждаются проточной водой, которая может быть возвращена в водопроводную линию после использования в качестве теплоносителя либо направлена в охладитель любого типа для последующего возврата в цикл. Температура охлаждающей воды после выхода из установки увеличивается не более, чем на 5 – 6 градусов Цельсия при исходной температуре в диапазоне 15 – 20 градусов Цельсия. Охлаждающая вода не соприкасается с какими-либо продуктами электрохимических реакций или исходными растворами, поэтому ее химический состав не изменяется после использования в качестве теплоносителя. В процессе ионселективного электролиза с диафрагмой ионы натрия и вода из солевого раствора под действием перепада давления на диафрагме около 2 атмосфер поступают в катодную камеру, образуя раствор гидроксида натрия и водород. В катодной камере устанавливается газлифтная циркуляция католита, в процессе которой католит охлаждается во внешнем теплообменнике Т. Процесс разделения католита и водорода протекает в сепараторе С под небольшим давлением (около 0,2 атмосфер). Регулирование режима разделения осуществляется с помощью датчиков уровня католита ДУ3 и ДУ4, связанных с электромагнитным клапаном КН, стабилизатора давления СД2, регулятора давления водорода РД2 и манометра М2. Выход регулятора давления водорода РД2 также соединен со штуцером на рабочей панели модуля для присоединения к общей для всей установки ЭКОХЛОП-010 линии транспорта водорода.

Основная химическая реакция в установке ЭКОХЛОП:



анодной камеры соединен с выходным штуцером мембранного дозирующего насоса Н. На выходе анодной камеры установлен регулятор давления газообразного хлора РД1 с манометром М1. Выходной штуцер редуктора РД1 соединен со штуцером на рабочей панели модуля для подключения в общую линию транспорта хлора установки ЭКОХЛОП-10000. Анодная камера реактора снабжена датчиками уровня

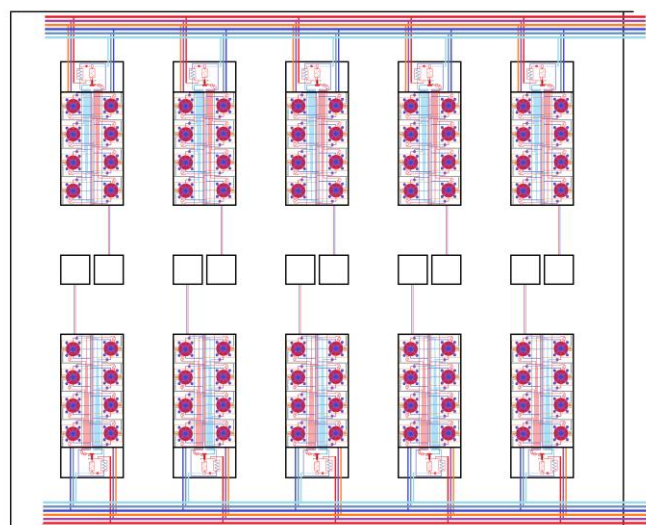


Рис. 6. Схема размещения 10 модульных установок ЭКОХЛОП-10000 совместно с 10 модульными установками ОКСИТРОН-K-01, источниками тока FLEX-KRAFT и магистралями в производственном помещении.

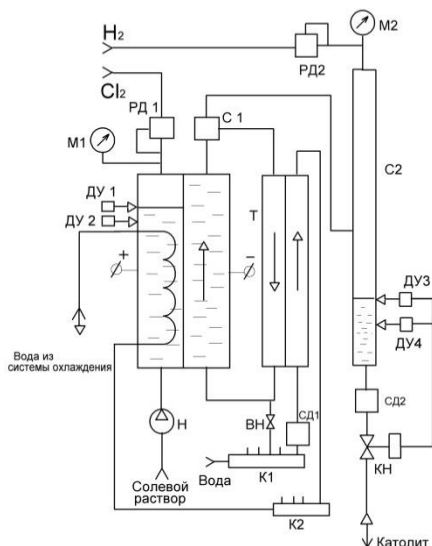


Рис. 7. Гидравлическая схема единичного модуля ЭКОХЛОП-1500-01 установки ЭКОХЛОП-10000

Для получения одного килограмма хлора в установке ЭКОХЛОП-10000 реально затрачивается 1,8 кг хлорида натрия. Для расчетов принято 2 кг соли на 1 кг хлора. В девять установок ЭКОХЛОП-10000 необходимо подавать в час 180 кг соли в виде солевого раствора. В месяц, соответственно, потребность в соли составит  $180 \times 24 \times 30 = 129\,600$  кг или 130 тонн.

Если солевой раствор имеет концентрацию 250 – 260 граммов в литре, то его плотность равна приблизительно  $1,164 \text{ г/см}^3$  и каждый литр такого раствора содержит в себе (в среднем) 255 граммов соли и 0,909 литров воды. Составляя пропорцию, находим, что для растворения 130 тонн соли потребуется  $463\,411,76$  литров воды, или, проще, 464 тонны воды.

Как видно из первой основной реакции, именно эта вода и образует раствор гидроксида натрия, т.е. катодит. Для того, чтобы определить, какое количество катодита получается при производстве 90 кг хлора в час, следует использовать пропорцию, составляемую на основе основной реакции, т.е., если при получении 35,453 килограмма хлора получено 40 килограммов гидроксида натрия, то, производя 90 килограммов хлора получим около 100 килограммов гидроксида натрия. Соответственно, в месяц будет произведено  $100 \times 24 \times 30 = 72\,000$  килограммов NaOH, или 72 тонны гидроксида натрия (100 %). Из расчета следует, что при растворении 72 тонн гидроксида натрия в 463 кубометрах воды в каждом литре воды будет растворено 155 граммов гидроксида натрия. На самом деле, концентрация гидроксида натрия будет в диапазоне 170 – 180 г/л, поскольку в расчетах не были учтены потери воды, уносимой водородом и хлором.

На рис. 8 изображена принципиальная схема установки ОКСИТРОН-К-01, предназначенной для получения раствора соляной кислоты из хлора, водорода и воды.

Главной частью установки ОКСИТРОН-К-01 является контактный терморектор Р, выполненный в виде Т-образной трубки из кварцевого стекла особой прочности. Внутренний диаметр кварцевых каналов реактора Р равен 8 мм, что позволяет обеспечивать проток хлора по каналам до 20 кг/ч при перепаде давления не более 0,02 атмосферы. На всех трех каналах реактора Р установлены водяные теплообменники для охлаждения горячего газа (Т1) и тела реактора (Т2 и Т3). На линиях ввода хлора и водорода

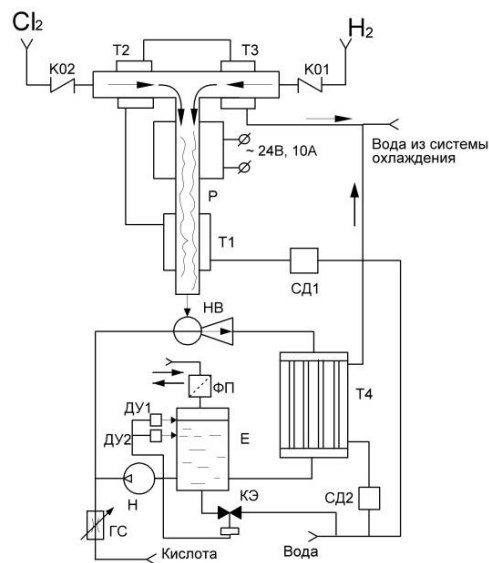
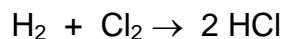


Рис. 8. Принципиальная схема установки ОКСИТРОН-К-01

смонтированы обратные клапаны КО1 и КО2. На главном канале реактора размещен нагреватель с нихромовой спиралью, обеспечивающий температуру внутри канала реактора около 400 градусов Цельсия. При такой температуре гарантированно происходит сгорание водорода в хлоре при любых значениях влажности этих газов.

Основная химическая реакция в установке ОКСИТРОН-К-01:



Эта реакция обеспечивает получение газообразного хлористого водорода, который после охлаждения в теплообменнике Т1 смешивается со струей дистиллированной воды в водоструйном насосе НВ, изготовленном также из кварцевого стекла. Смешивание газообразного хлористого водорода с водой протекает с большим выделением тепла, поэтому немедленно после выхода из насоса газо-водяная смесь поступает в кожухотрубчатый теплообменник Т4, основные охлаждающие элементы которого выполнены из трубок кварцевого стекла, установленных во фторопластовый кожух и загерметизированных



**Рис. 9. Производственный участок для извлечения платины, родия и палладия из отработанных автомобильных катализаторов дожигания выхлопных газов на основе технологии электрогидрохлорирования. Производительность участка по платине – 1,0 - 1,2 кг/день. Майями, 2005 г.**

кольцами фторкаучуковой кислото-щелочестойкой резины ИРП-1314. Центробежный химически стойкий насос (рабочая часть выполнена из фторопласта) с магнитной муфтой обеспечивает непрерывную циркуляцию жидкости в системе приготовления концентрированной соляной кислоты со скоростью 1 куб. метр в час и давлении 1 атм. Отбор соляной кислоты нужной

концентрации (36 %) производится через регулируемое гидравлическое сопротивление ГС из нагнетательной линии насоса Н. Пополнение убыли жидкости в циркуляционном контуре приготовления соляной кислоты осуществляется за счет ввода либо дистиллированной воды в циркуляционную емкость Е, снабженную датчиками уровня, либо обычной питьевой воды, как показано на рис. 7, из общей магистрали водоснабжения установок. Качество воды, используемой для получения соляной кислоты определяет собственно желаемое качество соляной кислоты. При использовании дистиллированной воды в установке ОКСИТРОН-К-01 синтезируется соляная кислота, соответствующая классификации «ХЧ». При необходимости получения кислоты марки «ЧДА» в схему установки могут быть введены фильтры – уловители влаги из хлора и водорода. При питании контура обычной водопроводной водой, как показано на рисунке 7, производится техническая соляная кислота.

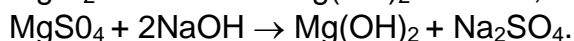
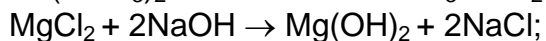
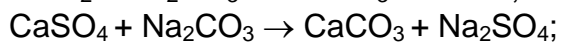
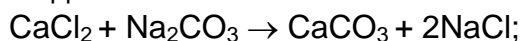
### **Дополнительная информация.**

Кроме модулей установок ЭКОХЛОР и ОКСИТРОН в комплект поставки дополнительно может быть включена система подготовки исходного солевого раствора. Эта система включает в себя ряд емкостей и вспомогательное оборудование: фильтры, насосы, компрессор, запорно-регулирующая арматура. Из примесей, содержащихся в исходном солевом растворе (рассоле), существенное влияние на процесс электросинтеза оказывают соли кальция и магния. Они обычно попадают в рассол из поваренной соли и промышленной воды, применяемой для растворения. Абсолютное содержание и соотношение солей кальция и магния зависят как от источника поваренной соли, так и от жесткости местной воды. К регламентированным примесям рассола относятся также ионы сульфата и нерастворимые взвешенные примеси. Иногда рассол содержит небольшие количества соединений железа, алюминия, силикатов и других неорганических растворимых примесей. Кроме того, рассол может быть загрязнен взвешенными нерастворимыми частицами глины и мелкого песка, поступающими с поваренной солью и водой. Соль, получаемая в качестве отхода калийной промышленности, а также каменная соль некоторых месторождений загрязнена органическими примесями.

Система подготовки высококачественного солевого раствора состоит из четырех полипропиленовых (поливинилхлоридных) емкостей: емкости растворения 2, декарбонизатора 3, осадительной емкости 4 и накопительной емкости 5. Также в систему подготовки и кондиционирования солевого раствора входит фильтр из кварцевого песка 6 и компрессор 7, соединенный с декарбонизатором 3. Приготовление исходного солевого раствора производится малоинтенсивным, но наиболее простым способом растворения соли в неподвижном слое. В емкость 2 засыпают низкокачественную (дешевую) соль и проводят ее растворение в режиме естественной конвекции и фильтрации раствором оксидантов из установки АКВАХЛОР-500М (будет поставлена вместе с системой приготовления солевого раствора). Этот раствор имеет рН в диапазоне от 2,5 до 3,0, поэтому легко переводит осадкообразующие ионы гидрокарбонатов ( $\text{HCO}_3^-$ ) в свободную двуокись углерода. Сульфат кальция и некоторые другие примеси растворяются медленнее, чем поваренная соль, поэтому содержание их в получаемом рассоле в пересчете на NaCl обычно меньше, чем в соли. Исходя из этого в емкости 2 подобраны такие условия растворения соли, чтобы переход примесей в рассол был минимальным. Основными факторами, влияющими на фракционирование примесей при растворении соли, являются

продолжительность контакта соли с водой, скорость фильтрации, температура и соотношение ионов кальция и сульфат-ионов. Если при растворении получать рассол, содержащий 150—200 г/дм<sup>3</sup> NaCl, необходимое время контакта соли с водой в 5—10 раз меньше, чем для получения насыщенного рассола. Вследствие этого достигается минимальный переход примесей в рассол. В процессе растворения соли происходит практически полное окисление органических соединений в солевом растворе за счет их взаимодействия с оксидантами. Солевой раствор, пройдя через титановые сетки в дне емкости 2 поступает в декарбонизатор 3 (барботажный дегазатор), где происходит отдувка углекислого газа пузырьками всплывающего воздуха, который вводится в нижнюю часть емкости с помощью компрессора 7 через диспергирующие форсунки. Далее раствор переводят в осадительную емкость 4, где в него вводят католит, полученный в установке АКВАХЛОП-500М в количестве 2 литра на 1000 литров раствора и сухую кальцинированную соду (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в количестве 100 г на 1000 литров раствора.

В основе предложенного способа очистки рассола лежат реакции ионного обмена, приводящие к выделению в твердую фазу малорастворимых карбоната кальция и гидроксида магния:



Целью процесса очистки и осветления рассола является возможно полное выделение примесей в виде нерастворимых соединений, достижение быстрого отстоя образовавшегося осадка и максимального уплотнения шлама. В случае необходимости рассол очищают от сульфатов осаждением хлористым или углекислым барием.

Поскольку вышеприведенные обменные реакции протекают быстро, то полнота очистки рассола от примесей кальция и магния определяется произведением растворимости образующихся осадков и избытком реагентов-осадителей. Ввод кальцинированной соды в осадительную емкость также способствует удалению из рассола сульфатов в виде малорастворимой двойной соли — беркеита:  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .