



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Haruldaste metallide tootmise hüdro metallurgiliste
protsesside käigus tekkivate heitgaaside puhastamine
fluorist**

**Fluorine removal from waste gases of rare metals
hydrometallurgy processes**

EDKR16/17 Keemiatehnoloogia ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Anna Medvedeva

Üliõpilaskood: 178661EDKR

Juhendaja: Antonina Zguro, lektor

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"02" juuni 2021

Autor: Anna Medvedeva

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"07" juuni 2021

Juhendaja: Antonina Zguro

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"07" juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Anna Medvedeva (sünnikuupäev: 20.04.1982)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Haruldaste metallide tootmise hüdro metallurgiliste protsesside käigus tekkivate heitgaaside puhastamine fluorist, mille juhendaja on Antonina Zguro,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anna Medvedeva, 178661EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): lektor, Antonina Zguro, antonina.zguro@taltech.ee

Lõputöö teema:

Haruldaste metallide tootmise hüdro metallurgiliste protsesside käigus tekkivate heitgaaside puhastamine fluorist

(inglise keeles) Fluorine removal from waste gases of rare metals hydrometallurgy processes

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida olemasoleva haruldaste metallide tooraine leostamise ja heitgaasidest fluori püüdmise tehnoloogiat ettevõttes.
2. Avastada olemasoleva heitgaaside püüdmise süsteemi probleemid ja pakkuda variandid nende lahendamiseks.
3. Teha vajalikud arvutused ja järeldused.

Lõputöö etapid ja ajakava:

| Nr | Ülesande kirjeldus | Tähtaeg |
|----|---|----------|
| 1. | Heitgaasides leiduvad fluoriühendid, nende keskkonnamõju, fluorist gaaside puhastamise meetodite ülevaade, nende võrdlus. | 01.03.21 |
| 2. | Haruldaste metallide toorainete leostamise olemasoleva tehnoloogia ja heitgaaside fluoriidist puhastusskeemide uurimine. Probleemide tuvastamine. | 15.03.21 |
| 3. | Uue heitgaaside puhastamise tehnoloogilise skeemi valik; tehnoloogilised arvutused, seadmete joonised. Järeldused. | 15.04.21 |
| 4. | Lõputöö lõplik vormistamine ning köitmine. | 10.05.21 |

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "25." mai 2021a

| | |
|--|-------------------|
| Üliõpilane: Anna Medvedeva..... /allkiri/ | "01" märts 2021a |
| Juhendaja: Antonina Zguro /allkiri/ | "15" aprill 2021a |
| Programmijuht: Antonina Zguro..... /allkiri/ | "15" aprill 2021a |

SISUKORD

| | |
|---|----|
| EESSÕNA | 7 |
| SISSEJUHATUS | 8 |
| 1. FLUORIÜHENDID KUI KESKKONNASTAJAD | 10 |
| 1.1 Fluoriühendid mullas | 10 |
| 1.2 Fluoriühendid taimedes | 11 |
| 1.3 Fluoriühendite mõju inimestele, loomadele ja putukatele | 13 |
| 2 MEETODID PROTSESSIGAASIDE PUHASTAMISEKS FLUORIÜHENDITEST | 15 |
| 2.1 Absorbtsioonil põhinevad meetodid | 15 |
| 2.2 Adsorbtsiooni ja kemisorptsioonil põhinevad meetodid | 20 |
| 3 HARULDASTE METALLIDE TOORAINE LAHUSTAMISE TEHNOLOOGIA ETTEVÕTTES JA FLUORISISALDAVATE HEITMETE TEKKIMINE FERRONIOOBIIUMI LAHUSTAMISE SÕLMES | 23 |
| 3.1 Ettevõtte kirjeldus | 23 |
| 3.2 Haruldaste metallide tootmise tehnoloogia | 23 |
| 3.3 Olemasolevate gaasipüüdeseadmete kirjeldus | 26 |
| 3.4 Probleemi kirjeldus | 30 |
| 4 UURIMUSTÖÖ | 31 |
| 4.1 Laboratoorsed katsed | 31 |
| 4.1.1 Gaasipüüdmise katse läbiviimine ferronioobiumi lahustamisel vesinikfluoriidhappes (40%) | 31 |
| 4.1.2 Katsemetoodika | 32 |
| 4.2 Ferronioobiumi lahustamise sõlme kaheastmelise gaasipuhastuse tööstuskatsetuse kirjeldus | 34 |
| 4.2.1 Katsemetoodika | 35 |
| 4.2.2 Auru-gaasisegu adsorbtsiooni sõltuvus ferronioobiumi lahustamise tehnoloogiast | 38 |
| 4.2.3 Protsessiseire laboris Y | 40 |
| 5 UUE GAASIPÜÜDE SKEEMI JA VESINIKFLUORIIDI ABSORPTISOONISEADME KIRJELDUS | 42 |
| 5.1 Gaasipuhastuse tehnoloogiline skeem | 45 |
| KOKKUVÕTE | 52 |
| SUMMARY | 53 |
| KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU | 55 |

EESSÕNA

Eestis on tööstusgaaside heitkogustele kehtestatud ranged nõuded, mis tulenevad Euroopa kliima- ning atmosfääriõhupoliitikast. Kehtestatud seaduste ning nõuete täitmist kontrollib Keskkonnaamet.

Selle lõputöö teema sõnastati ettevõtte X uurimislabori rühmajuhi algatusel. Teema on autori sõnul praegusel ajal väga aktuaalne, kuna selles lõputöös ei käsitleta ainult keskkonnakaitset, vaid ka tehnoloogilisi muudatusi, mis võimaldavad ettevõttel säästa kulukaid reaktiive (vesinikfluoriidhappe kujul), tagastades osa protsessi.

Töö teemas toodud probleemi kohta järeltunde tegemiseks uuriti vastavat kirjandust, mida käsitletakse lõputöö teoreetilises osas.

Selle töö eesmärk on täiustada hüdro metallurgiliste protsesside heitgaaside puhastamise tehnoloogiat fluori sisaldavatest ühenditest haruldaste metallide tootmiseks.

Erilist tänu avaldan nendele inimestele, kes aitasid autoril tootmistehnoloogiaga seotud päevaküsimusi lahendamisel, uurimiskatsete läbiviimisel jne.

Kuna lõputöös avalikustatud tehnoloogia on ettevõtte tööstusomand, ei ole uuritava tehnoloogiat kasutava ettevõtte ja labori nime tekstis märgitud, kasutatakse lühendeid "ettevõtte X", "laboratoorium Y".

Võtmesõnad: diplomitöö, haruldased metallid, gaasipuhastamine, fluor, tööstuslikud õhuheitmed.

SISSEJUHATUS

Iga riigi keskkonna säilitamise probleem lahendatakse vastavalt selle riigi sotsiaalse struktuuri omaduste ja tootmise arengutasemele. Isegi majanduslikult arenenud riikides kasutab valdav enamus tänapäevastest tootmisprotsessidest endiselt avatud tehnoloogilisi protsesse, mis ei välista kahjulike ainete sattumist keskkonda.

Kui strateegilises plaanis tuleks tööstusteadusel maksimaalset tähelepanu pöörata jäätmevabade tehnoloogiate väljatöötamisele koos tooraine integreeritud töötlemisega suletud tootmistsüklites, siis keskkonna kvaliteedi säilitamise eesmärgil on vajalik tänapäevaste tehnoloogiate kasutamisel arendada tõhusaid rajatisi ning seadmeid tööstusreovee, heitmete ja jäätmete puhastamiseks ja kõrvaldamiseks ning teatavate toksiliste ainete biosfääri sattumise rangeks normeerimiseks. [1]

Fluor on perioodilisustabeli üks huvitavamaid elemente. Varasematel aegadel inspireeris see element ainult õudust, õigustades selle nime "*fluoro*" kreeka keeles tõlkes - "hävitav". Kaasaegses maailmas ei ole ilma fluori ja selle ühenditeta mõeldav tervete tööstusharude olemasolu, näiteks haruldaste ja värviliste metallide tootmine, keemiatööstus, polümeeride ja väetiste jne tootmine.

Fosforväetiste, haruldaste metallide, alumiiniumi, fluoriorgaaniliste ühendite tootmisel eraldub suures koguses erinevaid fluori sisaldavaid gaase, mis reostavad keskkonda ning avaldavad kahjulikku mõju taimestikule ja loomastikule. Kõigi fluoritud jäätmete hoolika kogumise ja töötlemise vajaduse dikteerib mitte ainult vajadus kaitsta keskkonda, vaid ka tootmise majanduslikud komponendid.

Käesolev diplomitöö käsitleb ettevõtte X haruldaste metallide tootmise käigus tekkivate saasteainete fluorist puhastamise probleemi.

Töö esimene osa annab üldise ettekujutuse fluorist ja selle ühenditest, käsitleb peamisi looduslikke ja antropogeenseid fluori allikaid keskkonnas, arutleb fluori rändamise viiside üle looduses, fluori mõjust inimesele, taimestikule ja loomastikule.

Eraldi peatükk on pühendatud meetoditele gaaside puhastamiseks fluorist sh vaadeldakse rida erinevaid seadmeid gaaside puhastamiseks ülal nimetatud fluori sisaldavate ühenditest.

Töö teine osa on pühendatud haruldaste metallide tootmisettevõttes fluori sisaldavate jäätmete tekke ja olemasoleva jäätmete kõrvaldamise skeemi uurimisele.

Kolmas osa – uurimusosa, sisaldab:

- laboratoorsete testide kirjeldus uue kaheastmelise puhastamise tehnoloogilise skeemi kasutuselevõtmisel;

- ferronioobiumi lahustamisel vesinikkloriidhappes tekkivate gaaside püüdmise katse läbiviimine;
- tööstuskatsete kirjeldust;
- ferronioobiumi lahustamise protsessi aurude ja gaaside segu neeldumist käsitlevate andmete töötlemine spetsiaalselt selleks ette nähtud skraberil abil.

Fosforväetiste, haruldaste metallide, alumiiniumi, fluoriorgaaniliste ühendite tootmisel eraldub suures koguses erinevaid fluori sisaldavaid gaase, mis reostavad keskkonda ning avaldavad kahjulikku mõju taimestikule ja loomastikule. Kõigi fluoritud jäätmete hoolika kogumise ja töötlemise vajaduse dikteerib mitte ainult vajadus kaitsta keskkonda, vaid ka tootmise majanduslikud komponendid.

1. FLUORIÜHENDID KUI KESKKONNASAATAJAD

Erinevalt paljudest teistest gaasidest ei ole fluoritud gaasidel looduslikke allikaid ja need tekivad ainult inimtegevuse tagajärjel. Need vabanevad mitmesuguste tööstuslike protsesside tulemusena, nagu haruldaste muldmetallide ja haruldaste metallide, alumiiniumi, pooljuhtide, fosforväetiste jmt tootmine.

Enamasti on saastavateks fluoriühenditeks vesinikfluoriid HF ja ränitetetrafluoriid SiF₄, harvemini F₂, fluoriorgaanilised ühendid jne.

Kuna fluoril on kõrge reaktsioonivõime, pole see mitte ainult mürgine, vaid ka tuleohtlik ja plahvatusohtlik aine, seetõttu tuleb selle käsitsemisel olla äärmiselt ettevaatlik. Fluoreeriva toimega fluori halogeniidid (XF_n, kus X on kloor, broom või jood ja n on 1,3 või 5), vajavad samuti hoolikat käitlemist, vaatamata sellele, et nende aururõhk on madal ja reaktsioonivõime väiksem kui fluoril, need veelduvad kergesti ja segunedes orgaaniliste ainetega, reageerivad viimastega plahvatuslega. [2]

Vesinikfluoriid põhjustab tõsiseid põletushaavu ja võib olla ka söövitav. Tänapäeval on tänu plastanumate kasutusele võtuga selle ainega töötamine muutunud palju lihtsamaks, kuid kopsukahjustuste ja põletuste vältimiseks tuleb kasutada turvameetmeid (kombinesoon, ventilatsioon). Samuti kasutatakse fluoreerivate ainetena vääveltetrafluoriidi SF₄ ja fluorofosgeeni COF₂, mis inimkehasse sattudes hüdrolüüsitakse vesinikfluoriidiks, mis on väga mürgine. [2]

Suurem osa antropogeensetest allikatest pärinevatest fluoriühenditest eraldub atmosfääriõhku gaaside ja tolmu kujul. Pärast mida, need muunduvad ja levivad pinnasesse, pinna- ning põhjavette.

1.1 Fluoriühendid mullas

Kõigist keskkonda saastavatest ainetest kujutavad enim ohtu elusorganismidele fluoriühendid. Fluori sisaldavate ühendite kõrge kontsentratsioon põhjustab ökosüsteemide normaalse toimimise, pinnase ja taimede reostuse häireid ning avaldab negatiivset mõju inimeste ja loomade tervisele.

Tööstusettevõtete heidete, fosforväetiste ja keemiliste meliorantide kasutamisest tingitud heitkoguste tõttu satuvad fluori sisaldavaid ühendid peamiselt mulda ja pinnasesse, kuna pinnasel on kõrge sorptsioonivõime. Mulda sattudes võivad fluori sisaldavad ühendid osaliselt kinnituda savimineraalide kristallvõres ja erineva lahustuvusastmega keemiliste ühenditega. Leeliselised ja kergelt aluselised mullad, kaltsiumirikkad mustmullad seovad fluori sisaldavate ühendite heitkoguseid tugevasti endaga, muutes need lahustumatuks fluorapatiidiks, fluoriidiks ja muudeks ühenditeks.

Uuringute käigus [3] leiti, et lahustuvad fluori sisaldavad ühendid moodustavad umbes 80% ökosüsteemidesse kaasatavate elementide koguarvust. Seetõttu pole potentsiaalselt ohtlik fluori sisaldavate ühendite üldkogus mullas, vaid liikuvate vormide olemasolu, mis võivad migreeruda mullaprofiili kõikides horisontides.

Fluori sisaldavate ühendite suur kontsentratsioon mullas mõjutab mulla viljakuse näitajaid negatiivselt. Fluoriidireostuse taseme tõusuga suureneb mulla tihedus ja väheneb poorsus, mis mõjutab orgaanilise aine muundumist.

Ensümaatiline aktiivsus on mulla oluline ökoloogiline näitaja. Naatriumfluoriidi mullale lisamisel see näitaja väheneb. Oksüdatiivse aktiivsuse tõttu soodustab fluor peroksiidühendite moodustumist. Substraadi oksüdeerumise protsessis peroksidaasi juuresolekul moodustuvad väga mürgised ja kõrge reaktsioonivõimega vabad radikaalid, mida iseloomustavad organismirakkude kahjustamise protsessid. [3]

Muldade seisundi hindamisel on vajalik uurida ka mulla mikrobiota seisundit. Näiteks *Bacillus subtilisega* läbi viidud katsetes kokkupuutel vesinikfluoriidhappega, selgus et saasteaine kontsentratsiooni suurenemisega väheneb antud bakterite populatsioon järsult. Hallide metsamuldade bioindikatsiooniks pakutakse välja meetod, mis põhineb seente *Penicillium* ja bakterite *Bacillus* domineerimise uurimisel.

Õhuheitmete mõjul toimub mulla mikroorganismide koosluste struktuuriparameetrite muutus. Suurenenud fluoriidioonide kontsentratsioonid põhjustavad ensümaatiliste reaktsioonide pärssimist, samuti biogeensete elementide (Ca, P, Mg jne) seondumist, mis rikub nende tasakaalu elusorganismides. Fluori sisaldavate ühendite taseme tõusuga väheneb mikrobiotade arv mullas, mis viib kasvu pärssimise ja mikroobide komplekside liigilise mitmekesisuse vähenemiseni. [3]

1.2 Fluoriühendid taimedes

Taimed, nagu ka muld, neelavad õhust fluoriidi tõhusamalt kui ükski teist saasteainet. Kuid on tõendeid, et näiteks gaasilise vesinikfluoriidhappe imendumise kiirus taimede poolt on madalam kui SO_2 , J_2 , O_3 , NO_2 imendumine. A. Clyde Hilli ja Jesse H. Bennetti uurimisandmete kohaselt selgus, et paljud taimed imenduvad atmosfäärist kõige aktiivsemalt just HF (tabel 1.1), mis on suuresti tingitud selle aktiivsusest ja kõrgest lahustuvusest vees. [4]

Tabel 1.1 Lisandite lahustuvus vees ja nende imendumiskiirus lutserni võrastikus [4]

| Komponent | Imendumiskiirus, liiter/min/m² | Ekvivalentne akumulatsioonikiirus, cm/s | Lahustuvus temperatuuril 20°C, cm³ gaasi / cm³ H₂O |
|------------------|--|--|--|
| CO | 0,0 | 0,0 | 0,02 |
| NO | 0,6 | 0,10 | 0,05 |
| CO ₂ | 2,0 | 0,33 | 0,88 |
| O ₃ | 10,0 | 1,67 | 0,26 |
| Cl ₂ | 12,4 | 2,07 | 2,30 |
| SO ₂ | 17,0 | 2,83 | 39,4 |
| HF | 22,6 | 3,77 | 446,00 |

Fluor imendub aktiivselt läbi taimelehtede. Sellisel juhul ladestuvad gaasilised ja õhus leiduvad fluoriidid mõjupiirkonnas olevate taimede pinnale ning gaasilised fluoriidid tungivad lehtedesse läbi õhulõhede. Pinnakogumid säilivad ja moodustavad üle 60% lehtede kogu fluoriidisaldusest. Sellised kogused on loomadele vähetoksilised, kuid võivad olla ohtlikud taimetoidulistele loomadele. Lehtede sisekudedesse tungivad või taimede välispindadele ladestuvad fluoriidid võivad mõjutada mitmesuguseid ainevahetusprotsesse ja selle viia muutusteni taime välimuses, kasvus või paljunemises. Fluoritud ühendite toksiliste mõjude nähtavad tulemused taimedele on kloroos, perifeerne nekroos, lehtede deformatsioon ja viljade deformatsioon või ebanormaalne areng. [4]

Fluori sisaldavad ühendid aeglustavad kasvu ja soodustavad taimede kahjustamist mitmesuguste kahjulike putukate poolt ning pärsivad ka fotosünteesi. Vesinikfluoriid vähendab transpiratsiooni kiirust ja CO₂ fotosünteesi fikseerimise kiirust, nõrgendab klorofüllü sünteesi, mõjutab taimede ainevahetust ja soodustab nende enneaegset vananemist.

Kõrge HF kontsentratsiooniga kokkupuutel ($> 0,1 \cdot 10^{-4}$ mahu%) õistaimedes surevad lehe osad lühikese aja pärast ära. Kroonilised kahjustused tekivad kõige sagedamini pikaajalise kokkupuute korral madalama HF kontsentratsiooniga ($0,1 \cdot 10^{-6}$ - $0,2 \cdot 10^{-6}$ mahu%). Toksiline toime sõltub annusest, kahjuliku aine kontsentratsiooni korrutisest kokkupuute kestuse järgi. Arvestades kokkupuute kestust, võivad fluoriidid nii taimede hingamist stimuleerida kui ka pärssida. Pidev kokkupuude fluori sisaldavate ainetega põhjustab biotiliselt määratud kõrvalekaldeid puude puidu anotoomilises struktuuris, mõjutab paljude taimeliikide kasvukiirust (aeglustumist) ja saagikust (langust). Vesinikfluoriidil on taimedele äge ja krooniline toime, mis avaldub lehtede kahjustuses - lehtede nekroos ja lehtede kloroos. Fluoriidid

põhjustavad ka puude lehtedel lehted kloroosi või okaste kloroosi. Taimede reaktsiooni tõsidust mõjutavad tugevalt: kokkupuute kontsentratsioon, kestus ja sagedus, samuti nende suhteline geneetiline tolerants aine ja iga välise teguri suhtes. Õhutemperatuur ja niiskus on kriitilised tegurid ning mõju on ka mulla niiskusel, valgusel, toitainetega varustatusel ja kudede vanusel. [4]

Fluori sisaldavate ühendite fütotoksilisus sõltub suuresti lehestiku võimest neid akumulierida. Fluor on kontsentreerunud peamiselt kloroplastidesse, milles täheldatakse struktuurseid defekte, mis on reeglina fluori peamine toime. Lehed neelavad fluoriidi atmosfäärist, juured aga peamiselt mullast. Paljud taimed, peamiselt põllukultuurid, neelavad mullast vähe fluori, isegi kui selle sisaldus on kõrge. Kuid on mitmeid erandeid, eriti teeperekonna (*Theaceae*) esindajate seas, sealhulgas perekond *Camellia*, ja mõned Lõuna-Ameerika, Aafrika ja Austraalia mürgised taimed, mis on võimelised fluori suurtes kogustes pinnasest imendama ja akumulierima seda oma lehestikus (kuni mitusada mg/kg ja rohkem). Näiteks ülifosfaadiga väetise kasutamisel akumulieris *Camellia* taim fluoriidi koguses, mis ületas taseme 1000 mg/kg. [4]

1.3 Fluoriühendite mõju inimestele, loomadele ja putukatele

Fluori sisaldavate ühendite mõju putukakompleksidele sõltub suuresti keha reaktsioonist atmosfäärifluori toimele ja on määratletud selle individuaalse spetsiifiline vastupidavusega. Sellel tasemel mõjutavad fluoriühendid putukate elujõulisust läbi vastsete ja nukkude massi vähenemise, valmikueelse arengu kestuse pikenemise ja suremuse ontogeneesi kõikides etappides ning viljakuse vähenemise. [5]

Fluoriidid toimivad putukatele kui süsteemsed ja soolestiku insektiitsiidid, muutes suurtes annustes toitumiskäitumist. Enamlevinud nähtuseks, kui fluor ja selle ühendid mõjutavad putukate üksikuid populatsioone (liike), on arvukuse (asustustiheduse) muutus. [5]

Fluor on loomade ja inimeste elutähtis mikroelement. Nagu on teada, põhjustab fluoriidipuudus organismis kaariese teket. Arvukad uuringud kogu maailmas näitavad seost fluoriidipuuduse joogivees ja hammaste lagunemise vahel. Näitena võib tuua asjaolu, et suurem osa elanikest (kuni 81%) kaevandusasulatest kannatab hambakaariese all. Samuti on kehtestatud minimaalne fluori sisalduse ligikaudne piir: 0,8–1,0 mg/l vees. Fluoriidipuudust saab vältida vee fluoriseerimisega, fluoriidipreparaatide lisamisega hambapastadesse ja eliksiiridesse jmt. [3]

Fluori sisaldavate ühendite suurenenud sisaldus on äärmiselt ohtlik. Fluori sisaldavate ühendite suuremas kontsentratsioonis elusorganismides võib see põhjustada fluoroosi. Kuna saasteaine on võimeline kogunema loomasöötas, on fluoroosi areng võimalik ka

loomadel. Sellisel juhul võib häiruda nii kollageeni süntees, immuunsüsteemi töö, järglaste paljunemise funktsioon, võivad tekkida luude hõrenemine, neeruhaigused kui ka silma- ja närvihaigused. [3]

Destruktiivse toime poolest on fluor kohe pärast elavhõbedat, avaldades loomade ja inimeste suhtes ägedat toksilisust. Fluoriühendite eripära on nende kumulatiivne toime ja väga mürgiste ühendite moodustumine. Samuti on teada, et fluoriidid akumulatsioonid vereseerumis, piimas, uriinis ja luudes. Näiteks loomadel kogunevad fluori sisaldavad ühendid reeglina kõigepealt luudesse ja kõvadesse kudedesse ning seejärel pehmetesse kudedesse. [3]

2 MEETODID PROTSESSIGAASIDE PUHASTAMISEKS FLUORIÜHENDITEST

Tööstusheitmete vähendamiseks ja õhusaaste tasemete vähendamiseks täiustatakse tehnoloogilisi protsesse, hermetiseeritakse tehnoloogilisi seadmeid ja ehitatakse erinevaid puhastusseadmeid.

Kõige tõhusam on heitkoguste vähendamiseks jäätmeteta tehnoloogiliste protsesside loomine, mis reeglina näevad ette suletud gaasivoogude protsesside juurutamis, kuid kahjulike heitmete ennetamise peamine vahend on endiselt tõhusa gaasiärastussüsteemide väljatöötamine ja rakendamine. Gaaside puhastamine tähendab tööstuslikust allikast pärit saasteaine eraldamist gaasist või muundamist kahjutusse olekusse. [1]

Tänapäeval kasutatakse fluoriühendite püüdmiseks heitgaasidest puhastamismeetodite seast kõige enam absorbeerimis- ja kemisorptsioonimeetodeid.

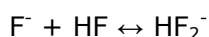
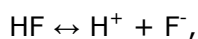
2.1 Absorbtsioonil põhinevad meetodid

Suurim kogus fluoriühendeid sisaldavaid gaase eraldub alumiiniumi elektrolüütilisel tootmisel, looduslike fosfaatide töötlemisel fosforvæetisteks, haruldaste ja haruldaste muldmetallide tootmisel ning need sisaldavad vesinikfluoriidi (HF) ja ränitetrafluoriidi SiF₄.

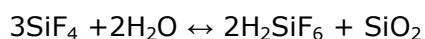
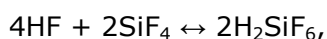
Gaasid on saastunud mitmesuguste ainetega, mis muudab nende töötlemise keeruliseks. Fluoritud gaaside imendamiseks kasutatakse vett, leeliste vesilahuseid, sooli ja mõningaid suspensioone (Na₂CO₃, NH₄OH, NH₄F, Ca(OH)₂, NaCl, K₂SO₄ jne) [6].

Vee absorptsioon

Vesinikfluoriid ja ränitetrafluoriid on vees hästi lahustuvad keemilised ühendid. Vesinikfluoriidi lahustumine toimub selle lahustunud molekulide hüdratatsiooni ja dissotsieerumise reaktsioonina: [6]

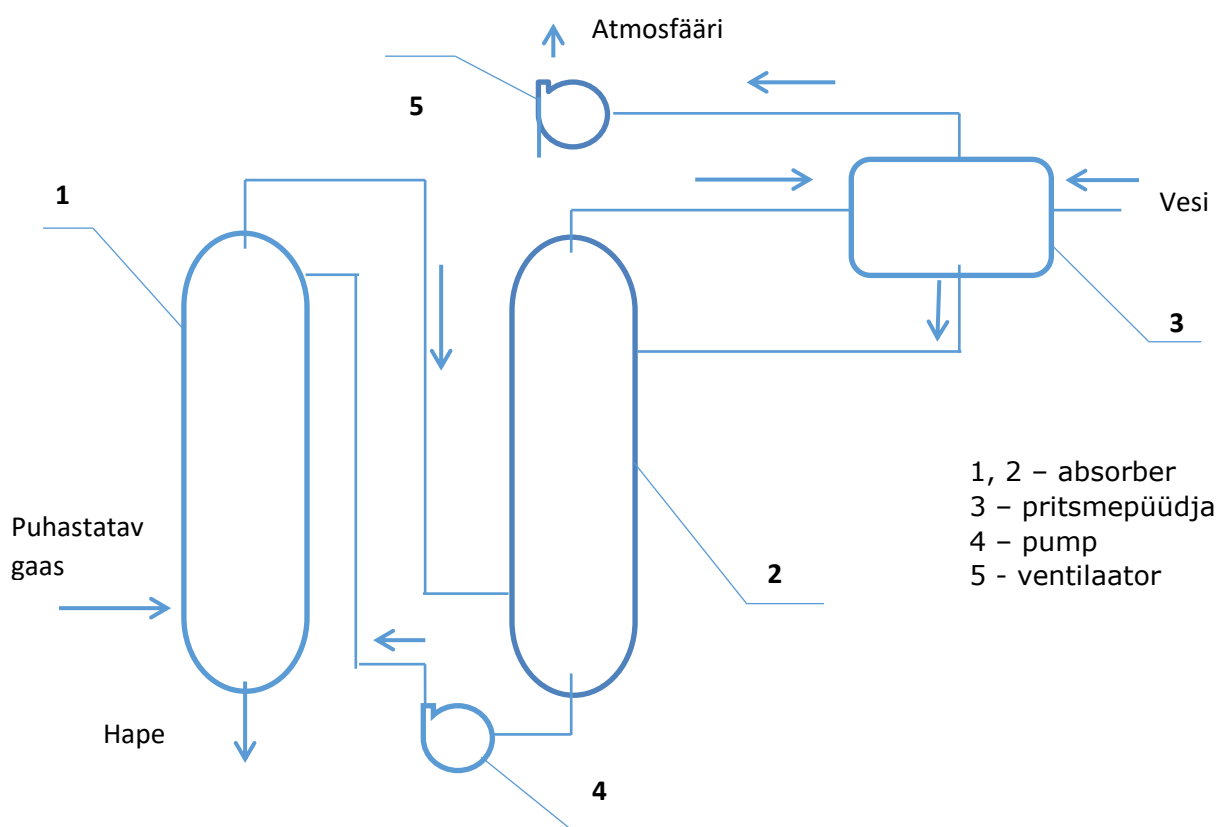


Ränitetrafluoriid lahustub vees, moodustades fluorosilikhappeid: [6]



Praktikas on absorptsiooniprotsess tunduvalt keerulisem. SiF_4 tasakaalurõhk H_2SiF_6 lahuste kohal suhteliselt madalate lahuse kontsentratsioonide juures on väike. H_2SiF_6 kontsentratsiooni suurenemisega üle 32% tõuseb SiF_4 rõhk järsult ja praktiliselt ei püüta veega kinni. Leeliste ja soolade lisamine lahusesse aitab kaasa gaaside laialdasemale puhastamisele.

Keemiatööstuses saadakse tavaliselt SiF_4 neeldumisel 10–22% H_2SiF_6 lahus. Protsess viiakse läbi erinevates kolonnides (pihtustus-, täite- ja taldrikkolonnides) ja venturi skraberites. Sel juhul saavutatakse gaasipuhastusaste 90–95%. Sügavamaks puhastamiseks kasutatakse kaheastmelisi puhastussüsteeme (joonis 2.1).



Joonis.2.1 Gaasipuhastusseadme skeem [autori joonis]

Heitgaasid, mis sisaldavad umbes 8-10 g/m³ fluori temperatuuril 75-80 °C, satuvad esimesse absorberisse, millele pihustatakse fluorosilikhapet. Seejärel läbib gaas teise absorberi ja pihustuspüüduri, kuhu suunatakse puhast vett. Gaasi järeltöötlus toimub pihustuspüüduris, mille tulemusena moodustub lahjendatud hape, mis suunatakse ringlusse. [6]

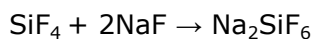
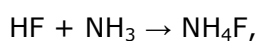
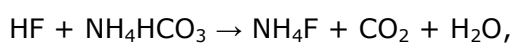
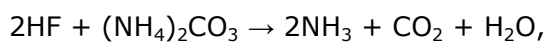
Absorberid kujutavad endast langatustaldrikutega kolonne, mille avatud ristlõige on 30–50% ja on valmistatud ümmargustest kummeeritud varrastest. Need töötavad gaasi liikumise kiirusel 2 m/s ja niisutustihedusel 30–50 m³/(m²*h). Toodetud happe

H_2SiF_6 kontsentratsioon on 25–30% gaasivõimsusel 25 või 36 tuhat m^3/h . Fluori saagis on üle 99% ja selle kontsentratsioon heitgaasis on $30 \text{ mg}/\text{m}^3$. [6]

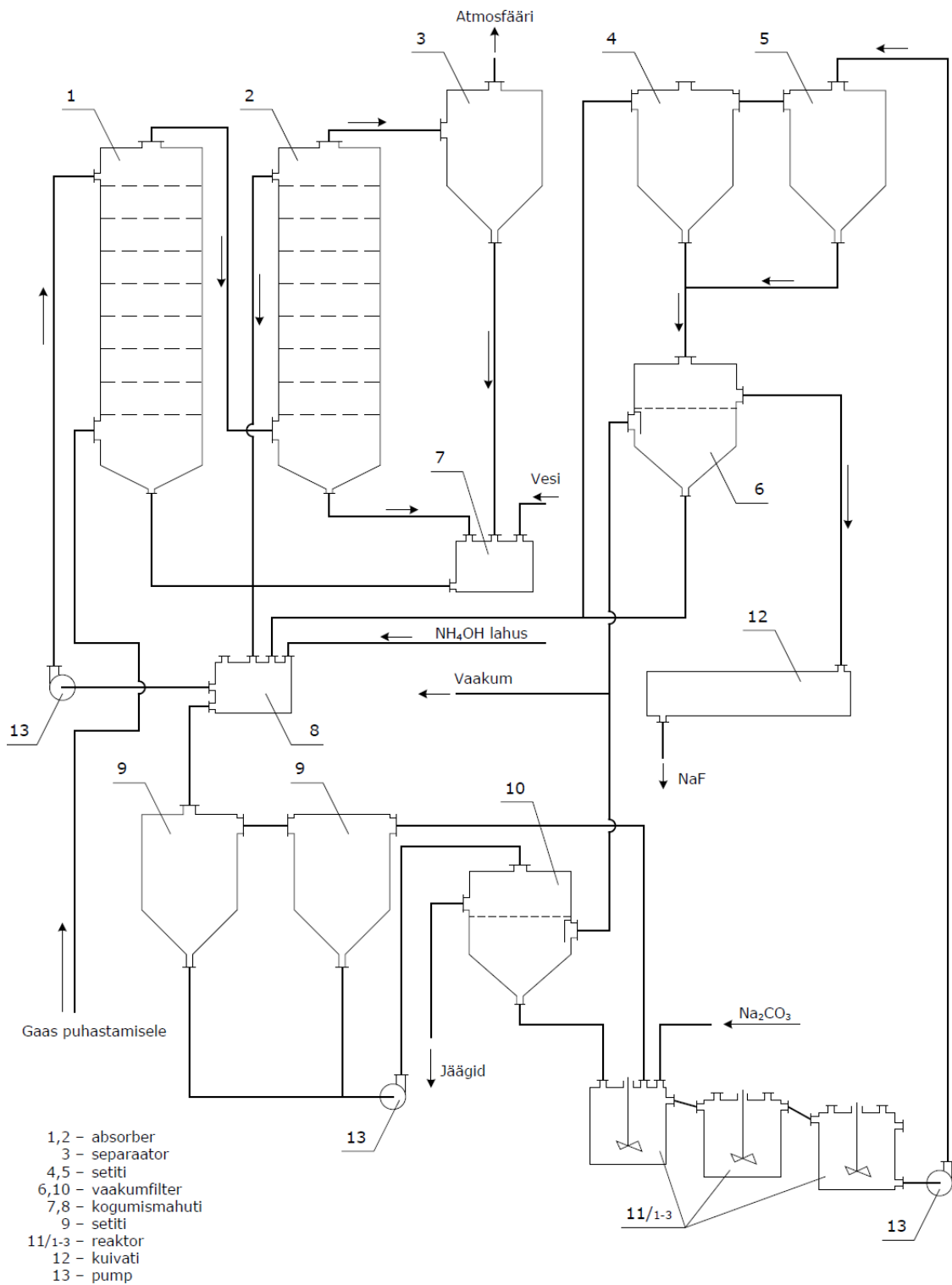
Veega absorbeerumise protsessi käigus tekkinud fluorosilihape töödeldakse saades vesinikfluoriidhape, ränifluoriidid ja fluoriidid, millest olulisemad on alumiiniumfluoriid, krüoliit, sünteetiline kaltsiumfluoriid. [6]

Absorptsioon ammooniumsooli sisaldava lahusega

Praktikas kasutatakse sageli ka gaasi puhastamise meetodit fluori sisaldavatest ühenditest ammooniumsooli sisaldava lahusega - need on karbonaat, vesinikkarbonaat ja ammooniumfluoriid. Protsessis käigus tekkivad reaktsioonid: [6]

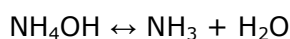
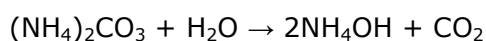
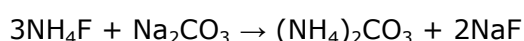


Gaasipuhastusseadme skeem fluoritud ühenditest ammooniumsoolade lahusega on toodud joonisel 2.2.



Joonis. 2.2 Fluori sisaldavatest ühenditest ammoniumsooli sisaldava lahusega gaasipuhastusseadme skeem

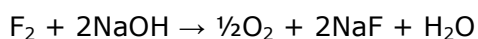
Fluoriühendeid ja tolmuosakesi sisaldav gaas siseneb absorberisse, kus seda töödeldakse ringleva ammoniumlahusega, mis sisaldab lahustunud naatriumfluoriidi (umbes 3,5% NaF), ammoniumkarbonaati ja -vesinikkarbonaati, ammoniaaki ja ammoniumfluoriidi. Põhiline kogus gaasi puhastatakse esimeses absorbeeris, teises absorbeeris toimub täiendav puhastamine. Puhastatud gaas läbib separaatori ja juhitakse atmosfääri. Pärast esimest absorberit juhitakse absorptsioonilahus kollektorisse ja seejärel settepaakidesse, kus eraldatakse lahustumatu fosfaattolm. Pärast vaakumfiltrit juhitakse filtraat segajaga reaktoritesse, kuhu lisatakse sooda. Tekivad reaktsioonid: [6]



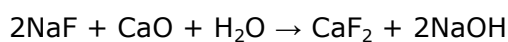
Naatriumfluoriid settib, filtreeritakse ja kuivatatakse.

Absorbtsioon naatriumhüdrosiidi lahusega

Kui heitgaasides on molekulaarset fluori, kasutatakse praktikas sageli puhastamiseks 5–10% naatriumhüdrosiidi lahust temperatuuril 38–65 °C. Selle puhastusmeetodi kasutamisel tuleb vältida lahuste kasutamist kontsentratsiooniga alla 2%, kuna sel juhul moodustub ülimürgine fluoroksiid (F₂O). See ühend moodustub ka juhul, kui gaasiga kokkupuutumise aeg leelisega on umbes 1 sekund, seetõttu on soovitatav, et kokkupuuteaeg oleks umbes 1 minut, mille jooksul fluor reageerib naatriumhüdrosiidi lahusega, moodustades naatriumfluoriidi: [6]

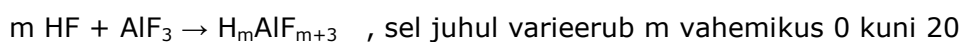


Naatriumfluoriid lahustub leeliselistes lahustes vähe. Seetõttu põhjustab selle olemasolu torujuhtmetes ummistuste tekkimist ja seadmete erosiooni, pealegi on see mürgine ja seda ei saa süsteemist ilma täiendava töötlemiseta eemaldada. Selleks töödeldakse lahust lubjaga koos saadud leelise regenererimisega: [6]



Absorbtsioon muude lahuste abil

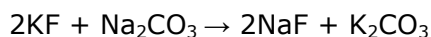
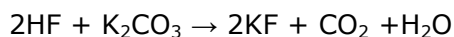
Fluoralumiinadiga puhastamise protsessis seotakse vesinikfluoriid lahusega, mis sisaldab 0,5 kuni 6,0% alumiiniumfluoriidi. Selle protsessi käigus moodustub muutuva koostisega kompleksühend - fluoroalumiiniumhape. [6]



Lahjendatud gaasidest saadakse fluori-alumiiniumhape, mis sisaldab 3–7% kogu fluori sisaldusest. Osa sellest hapest neutraliseeritakse alumiiniumhüdrosiidiga, saades

alumiiniumfluoriidi, mis taaskasutatakse protsessis, et saada fluorigaasi absorptsioon. Teine osa töödeldakse krüoliidiks. [6]

Fluoritud gaaside absorptsiooniks võib kasutada ka karbonaat-kaaliumpuhastusmeetodit - naatriumfluoriidi sisaldavat kaaliumkloriidi lahust. [6]

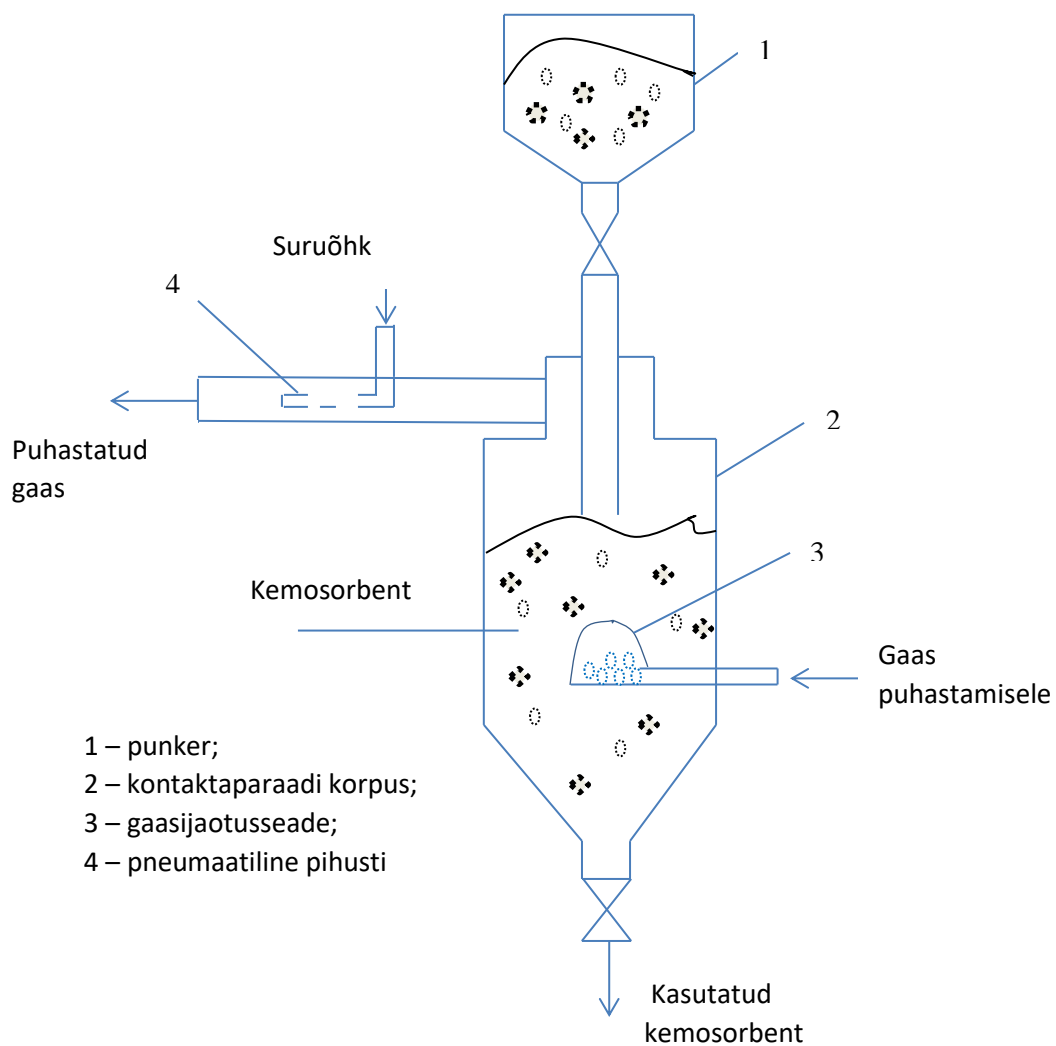


Pärast eraldamist on naatriumfluoriid (sete) kaubanduslik toode, aga emalahus viiakse tagasi fluoritud gaaside absorptsiooniprotsessi. [6]

2.2 Adsorptsiooni ja kemisorptsioonil põhinevad meetodid

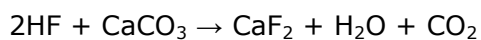
Fluori sisaldavate ühendite kontsentratsioon tööstusettevõtete heitgaasides on väga erinev. Näiteks kui väetiste tootmisel on see 30-200 mg/m³, siis alumiiniumi tootmisel võib see ulatuda kuni 200 g/m³. Absorptsioonipuhastusprotsessid võimaldavad parimal juhul vähendada fluoriühendite kontsentratsiooni heitgaasides kuni 10–50 mg/m³. Suuremat puhastamist saab teostada kemisorptsiooni ja ionvahetusmeetodite abil.

Kõige sagedamini kasutatavad vesinikfluoriidi tahked kemisorbendid on lubjakivi, alumogeelid, nefeliinseeniidid ja naatriumfluoriid. Fluoriühendeid sisaldavate heitgaaside kemisorptsioonipuhastuse protsesside seadme disaini iseloomustab suhteline lihtsus. Nimetatud seadme võimalik näide on toodud joonisel 2.3.



Joonis 2.3 Lubjakiviga vesinikfluoriidli kemisorptsiooni seadme skeem [autori joonis]

Kui heitgaasid juhitakse läbi purustatud lubjakivi kihi, toimub reaktsioon: [6]



Kõrgendatud temperatuuril (>350°C) ja 7,6 sekundi pikkusel kokkupuuteajal läbi viidud reaktsiooni tulemusena moodustub lubjakivitükkide pinnal lahtise kestana kaltsiumfluoriid (6–40 mm). Küllastunud absorptent juhitakse sõelale (ava suurus 3,3 mm). Sõelale jäänud materjal, mis sisaldab väheses koguses kaltsiumfluoriidi (20–40% CaF₂), kasutatakse uuesti HFi kinni püüdmiseks, sõela läbinud materjal, mis sasaildab (80–95%CaF₂) on kaubastatav toode.[6]

Gaasi töötlemine 0,58%-se (mahult) kontsentratsiooniga vesinikfluoriidiga ülaltoodud tingimustel tagab selle eemaldamise 95%-lise efektiivsuse: HF-i jääksisaldus moodustab 0,028% (mahult). [6]

Ioonvahetusmaterjalide kasutamine tagab täpsema puhastuse. Nii, AV-17x8 anioonvahetiga täidetud filtri pilootkatsed näitasid võimalust saavutada puhastatud heitgaasides jääkfluori kontsentratsioon 0,5-1,3 mg/m³ ioonvahetuskihi kõrgusel 130-150 mm ja 32 mg/m³ fluori sisaldava gaasi lineaarne kiirus 0,32 m/s. [6]

Kiuliste ioonvahetusmaterjalide sorptsioonivõime siduda HF võib ulatuda kuni 12 mg-ekv 1 g kuiva sorbendi kohta. Ioonide regenereerimine viiakse läbi leeliseliste lahustega (NaOH, NH₄OH). Ränitetetrafluoriidi neeldamiseks kasutatakse naatriumbifluoriidi. [6]

Kõige enam kasutatakse adsorptsioonimeetodeid juhtudel, kui on vaja vähendada saasteainete sisaldust väga madalate väärtusteni (miljarditest osakekestest miljon osakesteni).

Adsorptsioon on vähem efektiivne, kui see on vajalik kõrge kontsentratsiooniga saasteainete eemaldamiseks, sest see nõuab suurt adsorptsioonimahutit või suurt kogust adsorbenti.

3 HARULDASTE METALLIDE TOORAINE LAHUSTAMISE TEHNOLOOGIA ETTEVÖTTES JA FLUORISISALDAVATE HEITMETE TEKKIMINE FERRONIOOBIIUMI LAHUSTAMISE SÕLMES

3.1 Ettevõtte kirjeldus

Ettevõtte X on Euroopa haruldaste metallide ja haruldaste muldmetallide elementide tootja.

Ettevõtte põhitegevusalaks on haruldaste muldmetallide (La, Ce, Pr, Nd jt), haruldaste metallide ühendite (tantaalpentoksiid, niobiumpentoksiid), metallist tantaali ja niobiumi, ammoniumfluoriidi (AMBI) ja lämmastikväetise tootmine. Tootmistegevusi viiakse läbi kolmes tehases: haruldaste muldmetallide tehases, haruldaste metallide tehases, metallurgiatehases. Haruldaste muldmetallide tehas toodab ekspordiks haruldaste muldmetallide oksiide, fluoriide, kloriideja karbonaate, sealhulgas kõrge puhastusastmega (>99%) tseeriumi ja neodüümi ühendeid. Haruldaste metallide tehas toodab ekspordiks niobiumpentoksiidi, tantaalpentoksiidi ja ammoniumbifluoriidi. Lisaks katab tehas täielikult metallurgiatehase vajadused niobiumi ja tantaalpentoksiidi järele, mis on tooraine niobiumi ja tantaali metallide tootmiseks. [8]

3.2 Haruldaste metallide tootmise tehnoloogia

Haruldaste metallide tehases kasutatakse tantaali-niobiumi toorainena järgmisi tooraineid:

- peamise toorainena ferroniobium, mis praktiliselt ei sisalda radionukliide;
- vähestes kogustes mineraalset toorainet (kolumbiit, kolumbiit-tantaliit, tantaliit), mis erinevad keemilise koostise poolest ja sisaldavad looduslikke radionukleide- uraani ja tooriumi.
- lisaks kasutatakse toormena metallurgia tootmise jäätmeid - räbu, mis tekib niobiumi ja tantaalpentoksiidi alumotermilisel redutseerimisel;
- metallise tantaali ja niobiumi elektronsulatamisel tekkivad sublumaadid.

Ferroniobium: niobiumi ja tantaali metalliseeritud kontsentraat 70 – 80 mm suuruste tükkidena, vajab purustamist lõugpurustis ja peenestamist koonusinertspurustis.

Kolumbiit, tantaliit, kolumbiit-tantaliit (koltan): peeneteralised tumehalli värvi mineraalid, vajavad peenestamist vibroveskis. [8]

Räbu: alumiinium- ja kaltsiumoksiidi sünteetiline ühend, mis sisaldab tantaali ja alumiiniumi sulami tükikesi. Materjali purustatakse lõugpurustis ja peenestatakse vibroveskis.

Elektronsulatuse sublumaadid on muutuva koostise ja oksüdatsiooniastmega tantaali, niobiumi, alumiiniumi ja raua ühendite kogum, mille kasutamiseks on tarvis materjali purustamine lõugpurustis ja peenestamine vibroveskis.

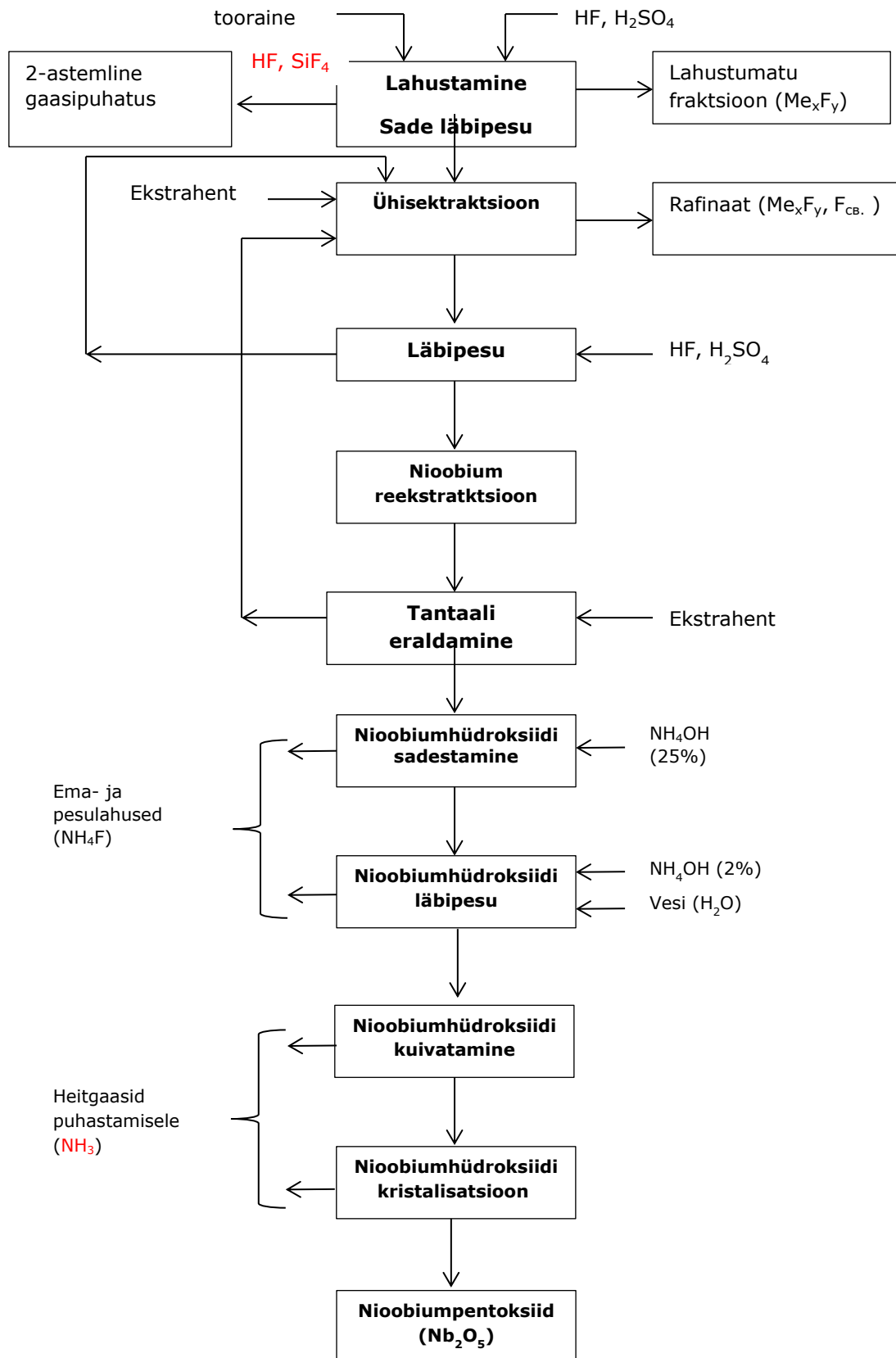
Reagentidena kasutatakse tehnoloogilistes protsessides järgmisi materjale [9]:

- väävel- ja vesinikfluoriidhapped;
- ammonium-vesinikfluoriid;
- 20% ammoniaagi vesilahus;
- tributüülfosfaat;
- naatrium karbonaat.

Tootmise tehnoloogiline protsessiosad:

- Toorme peenestamine;
- Toorme lahustamine vesinikfluoriidhappes järgneva doseeritud väävelhappe lisamisega ja fluoriid-väävelhappelise pulbi selitatud osa filtrimisega;
- Ekstraktsioonirafinaadi suunamine neutraliseerimisele põlevkivituhaga (tuhahoidlasse);
- Tantaali ja niobiumi eraldamine ja puhastamine vedelikekstraktsiooni teel fluoriid-väävelhappelisest vesilahusest tributüülfosfaadiga;
- Tantaali ja niobiumi hüdroksiidide sadestamine reekstraktidest, nende pesemine ja filtrimine;
- Tantaali ja niobiumi hüdroksiidide kuivatamine ja läbikuumutamine;
- Ammooniumfluoriidi lahuste (filtraatide) kokkuaurutamine, mille tulemusena saadakse kristalne ammooniumvesinikfluoriid;
- NORM-jääkide (mineraalse toorme töötlemisest tekkiva fluoriid-väävelhappelise pulbi filtrimise tahke faas) pesemine ammooniumvesinikfluoriidi tootmisel moodustuva kondensaadiga;
- NORM-jääkide kuivatamine, jahutamine ja pakkimine.[10]

Haruldaste metallide tootmise ja fluori sisaldavate heitmete moodustumise tehnoloogia kokkuvõtlik plokk skeem on toodud joonisel 3.1.



Joonis 3.1. Haruldaste metallide tootmise ja fluori sisaldavate heitmete moodustumise tehnoloogia kokkuvõtlik plokk skeem [autori joonis]

3.3 Olemasolevate gaasipüüdeseadmete kirjeldus

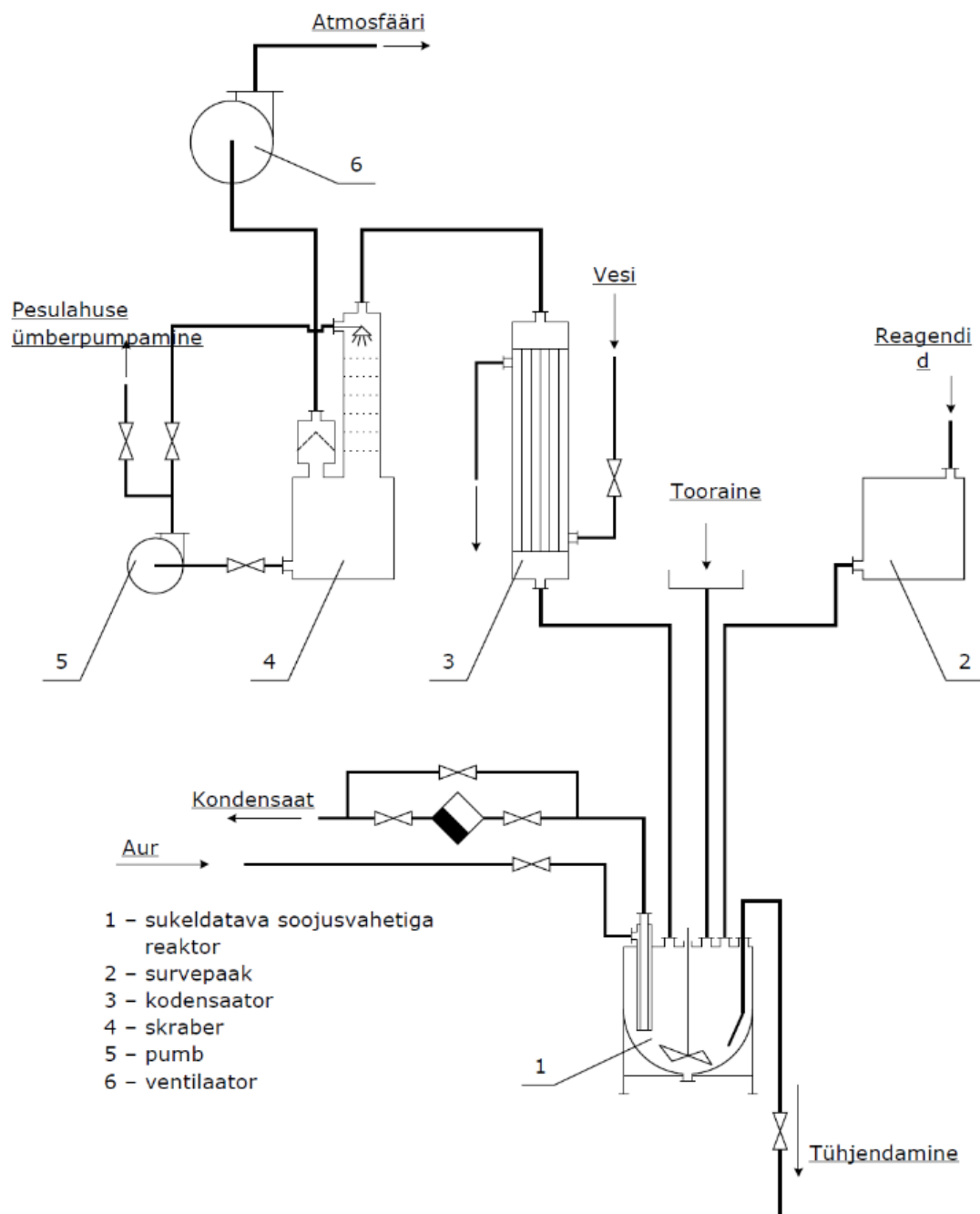
Haruldaste metallide tootmiseks vajalik toormaterjal ferronioobiumi sisaldab (arvutatuna oksiidideks) 50–65% niobiumi väärtuslikust komponendist, mis saadakse valmistoodeteks Nb₂O₅ oksiidi kujul. Ülejäänud tooraines olevad lisandid metallide kujul, mis moodustavad umbes 30–40%, on protsessi lõpuks tootmisjätmed.

Tööstusettevõtte X haruldaste metallide tehase kasutatavas tehnoloogias toimub haruldaste metallide tooraine, just ferronioobiumi, lahustamine fluor- ja väävelhapete seguga ning sellega kaasneb happeaurude ja -gaaside eraldumine tootmisprotsessist, sealhulgas H₂O, HF, H₂, SiF₄.

Atmosfääriõhu kaitseks kahjulike fluoritud heitgaaside eest on lahustamisprotsessi reaktorid varustatud puhastussüsteemiga, mille osadeks on:

- tagasivoolujahuti, milleks kasutati grafiitplaadiga soojusvahetit, mille veesärgis liikuv vesi jahutas auru-gaasisegu. Soojusvaheti kondensaat juhiti isevooluga tagasi reaktorisse;
- sanitaarpuhastuskraber, milleks kasutati tagasivooluga taldrikskraberit, mis sisaldas kaltsineeritud soodaga niistutslahust;
- ventilaator.

Joonisel 3.2 on ära toodud toormelahustamise sõlme gaasipuhastusseadme skeem.



Joonis 3.2. Tooraine lahustamise sõlme gaasipuhatuseseadme skeem

Reaktoritest juhitakse auru-gaasisegu soojusvaheti (jahuti-kondensaator) torusüsteemi. Veesarki juhitakse jahutusvesi. Soojusvahetis toimub HF, SiF₄ ja H₂O aurude osaline kondenseerumine. Kondensaat tagastatakse reaktorisse raskusjõu abil.

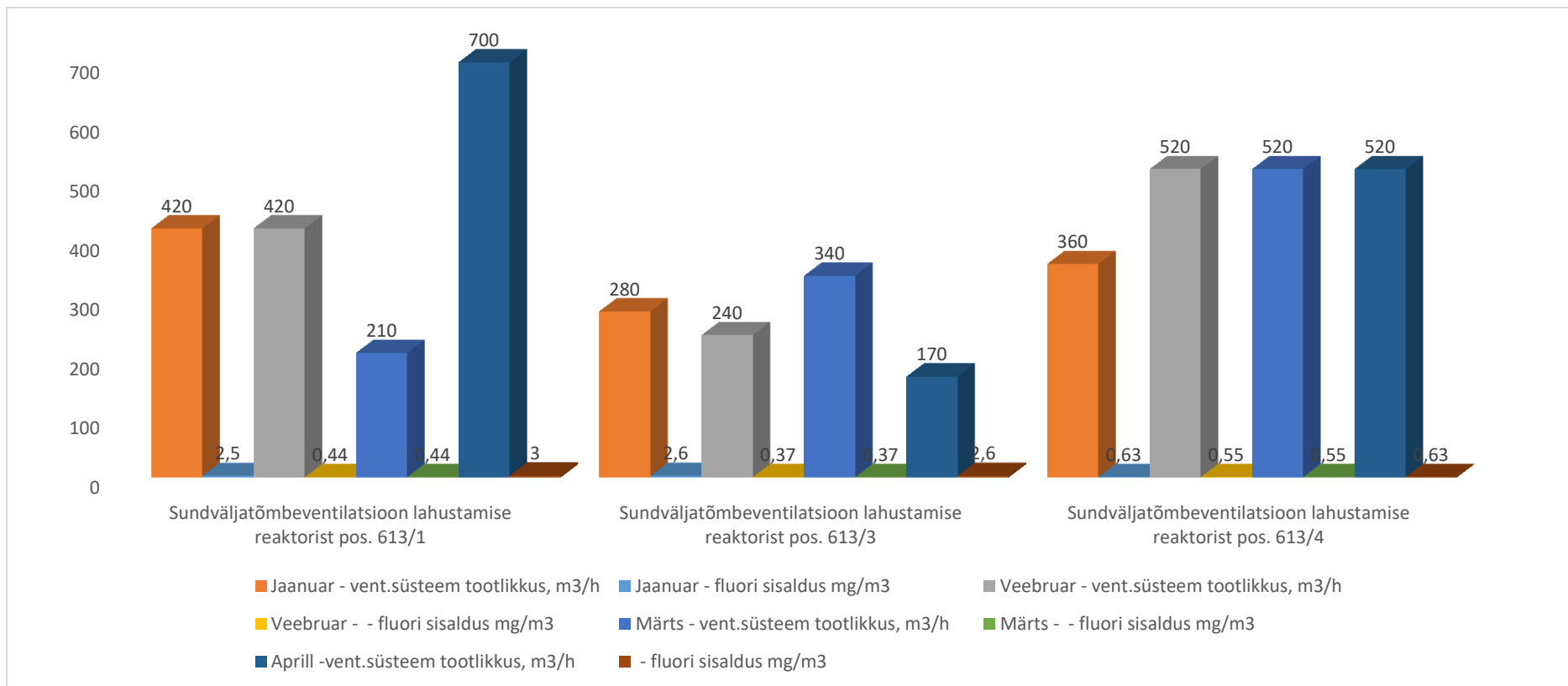
Seejärel liigub segu auru-gaasisegu püüdmiseks skraperi kolonniosasse, kus toimub HF ja H₂SO₄ aurude absorbeerimine 5% soodalahusega.

Puhastatud õhk juhitakse ventilaatori abil piisapüüduuri tsükloni ventilaatori kaudu atmosfääri.

Laboratooriumi Y tooraine lahustamise sõlmede gaasipuhastuse seire tulemused on esitatud tabelis 2 (graafiliselt - joonisel 2.3).

Tabel 3.1 Laboratooriumi Y tooraine lahustamise sõlmede gaasipuhastuse seire tulemused

| Ventilatsioonisüsteem | Vent.süs- teemi tootlikkus, m ³ /h | Fluosi sisaldus, mg/m ³ | Vent.süs- teemi tootlikkus, m ³ /h | Fluosi sisaldus, mg/m ³ | Vent.süs- teemi tootlikkus, m ³ /h | Fluosi sisaldus, mg/m ³ | Vent.süs- teemi tootlikkus, m ³ /h | Fluosi sisaldus, mg/m ³ |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Sundväljatõmbe- ventilatsioon reaktorist pos. 613/1 | 420 | 2,5 | 420 | 0,44 | 210 | 0,44 | 700 | 3,0 |
| Sundväljatõmbe- ventilatsioon reaktorist pos. 613/3 | 280 | 2,6 | 240 | 0,37 | 340 | 0,37 | 170 | 2,6 |
| Sundväljatõmbe- ventilatsioon reaktorist pos. 613/4 | 360 | 0,63 | 520 | 0,55 | 520 | 0,55 | 520 | 0,63 |

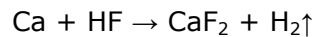
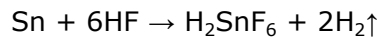
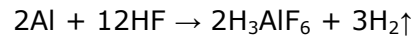
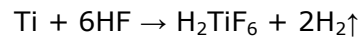
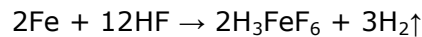
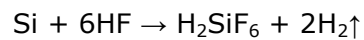
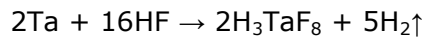
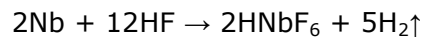


Joonis 3.3 Laboratooriumi Y tooraine lahustamise sõlme gaasipuhastuse seire tulemused

3.4 Probleemi kirjeldus

1. Ülaltoodud gaasipüüduriskeemi peamine puudus on sade moodustumine soojusvaheti torusüsteemis, mis on tingitud SiF_4 hüdroolüüsist SiO_2 -ks.
$$\text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HF}$$
2. Sade koguneb soojusvaheti torudesse ja takistab auru-gaasi segu läbipääsu, mis halvendab gaasipuhastuse intensiivsust ja mõjutab ka protsessi ohutust, nimelt H_2 eemaldamist tehnoloogilise protsessi töökeskkonnast.
3. Ferronioobiumi lahustamisel HF-is (40%), eraldub suur kogus vesinikku:

Keemilised reaktsioonid Fe-Nb lahustumise ajal



4. 1 kg ferronioobiumi lahustamisel gaasifaasi eralduva vesiniku kogus on 650 l, seetõttu arvutatakse laaditava ferronioobiumi kogus ventilatsioonisüsteemi tõhususe ja töökeskkonnas vesiniku ühtlase eemaldamise põhjal, et välistada vesiniku plahvatusohtlik kontsentratsioon õhus.
5. Selline gaasipuhastussüsteem on tooraine töötlemiseks ebaefektiivne ja ka ohtlik.

4 UURIMUSTÖÖ

Fluoriidiühendite püüdmiseks auru ja gaasi segust, arvestades fluoriidide head lahustuvust vees, kasutavad mõned tööstusharud vett ja nõrku HF lahuseid. Vee kasutamine niisutamiseks võimaldab lahendada fluori tagasisuunamist tehnoloogilisse protsessi.

Kuna varem kasutusel olnud gaasipuhastussüsteemil oli mitmeid puudusi, otsustati täiustada olemasolevat puhastusmeetodit fluori sisaldavatest ühenditest. Selleks võttis uurimisosakond vastu otsuse viia läbi katse ferronioobiumi lahustamise vesinikfluoriidhappes koos gaasipüüdmisega laboratoorses tingimustes. Katse viis läbi haruldaste metallide uurimisrühm. Töö autor osales selle grupi töös tööstuspraktika ajal.

4.1 Laboratoorsed katsed

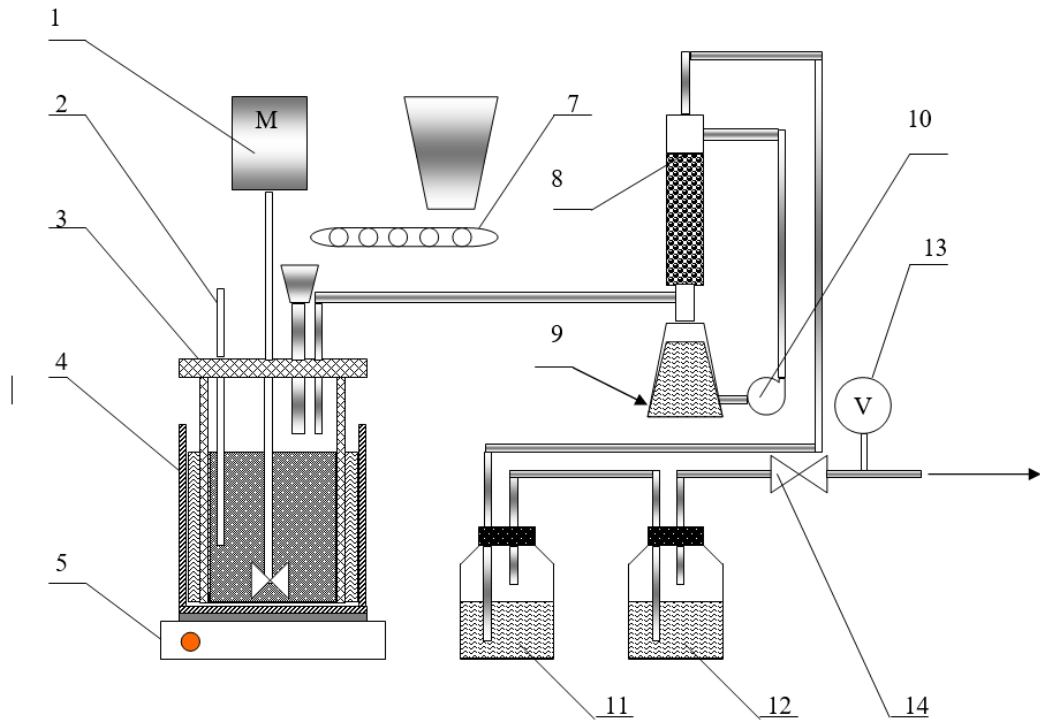
4.1.1 Gaasipüüdmise katse läbiviimine ferronioobiumi lahustamisel vesinikfluoriidhappes (40%)

Uurimisosakonnas simuleeriti auru-gaasisegu ($\text{HF} + \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$) püüdmiseks kolme puhastusetappi, sealhulgas: aktiivse massiülekandepinna loomiseks Raschigi rõngastega täidetud skraber; veega täidetud kolb (fluoriidikomponentide püüdmiseks) ja 92,5%-se väävelhappes H_2SO_4 täidetud kolb – (veeauru püüdmiseks).

Skrabri niisutamiseks kasutati vett ja vesinikfluoriidhappe lahust fluorisisaldusega 20 g/l ja 50 g/l.

Joonisel 4.1 on kujutatud ferronioobiumi lahustamisel tekkiva auru-gaasisegu püüdmisseadme laboratoorse sisseseade skeem.

Vaakumpumba tekitatud ventilatsioonivõimsus andis gaasikiiruse skraberis - $3 \text{ m}^3/\text{h}$, niisutuslahuse kulu - 6 l/h või 2 liitrit lahust 1 m^3 gaasi kohta.



- 1- Elektrimootor
- 2- Termopaari korpus (termomeeter)
- 3- Reaktor
- 4- Veevanniga mahuti
- 5- elektrikeeduplaat
- 6- Sööda punker
- 7- Lintrahandlur
- 8- Skraaber
- 9- Auru-gaasisegu püüdmise esimene etapp
- 10- Pump
- 11- Auru-gaasisegu püüdmise teine etapp
- 12- Auru-gaasisegu püüdmise kolmas etapp
- 13- Vaakum-manomeeter
- 14- Vaakumventiil

Joonis 4.1 Labori auru-gaasisegu kogumise seadmete skeem. [tehniline dokumentatsioon]

4.1.2 Katsetoodika

Ferroniobiumi (proov kaaluga 100 g) lahustamine viidi läbi suletud fluoroplastses reaktoris koos elektromehaanilise segistiga. Reaktor asetati veevanni. Vanni soojendati elektripliidiga, temperatuuri reguleeriti kontakttermomeetriga.

Toorme lahustamise skeemina võeti kasutusele nagu on ka hetkel haruldaste metallide tehases, seetõttu laaditi segades tooraine väljaarvutatud vesinikfluoriidhappe hulka sellise kiirusega, et reaktsioonisegu temperatuur ei ületaks 70 °C.

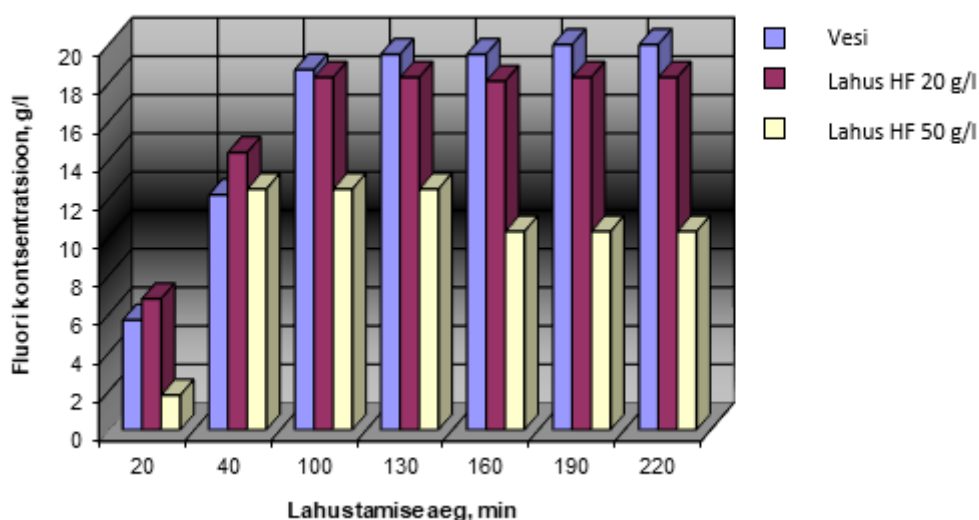
Kogu ferronioobiumi lahustamisprotsessi jooksul võeti skraberilusest mahutist proove ja määrati niisutuslahuses vaba fluori sisaldus. Niisutuslahuse üldfluori ja räni sisalduse analüüsimiseks saadeti proovid kesklaborisse.

Tabelis 4.1 on näidatud katsetulemused fluori ja räni sisalduse kohta skrabei alusmahuti niisutuslahuse vee, HF (20 g/l) ja HF (50 g/l) lahuse kasutamisel. Proovivõtu aeg on näidatud ferronioobiumi lahustamise algusest (sh laadimisest). Pulbi temperatuur – 70°C. Tulemused on näidatud joonisel 3.2.

Tabel 4.1. Fluori ja räni jaotumise dünaamika niisutuslahuses.

| Jrk. Nr. | Proovi-võtu aeg | Jaotumise dünaamika $\Delta F_{vaba,r}$ g/l | | | Jaotumise dünaamika $\Delta F_{\text{üld},r}$ g/l | | | SiO ₂ sisaldus, g/l | | |
|----------|-----------------|---|----------|----------|---|-------------|-------------|--------------------------------|----------|----------|
| | | Niisutuslahus | | | Niisutuslahus | | | Niisutuslahus | | |
| | | H ₂ O | HF 20g/l | HF 50g/l | H ₂ O | HF 20g/l | HF 50g/l | H ₂ O | HF 20g/l | HF 50g/l |
| 1 | 20' | 5.7 | 6.8 | 1.80 | 7.2 | 6.1 | 2.6 | 0.075 | 0.075 | 0.075 |
| 2 | 40' | 12.2 | 14.4 | 12.5 | 14.9 | 15.5 | 8.8 | 0.13 | 0.075 | 0.16 |
| 3 | 100' | 18.7 | 18.3 | 12.5 | 23.6 | 26.6 | 17.5 | 0.4 | 0.87 | 1.1 |
| 4 | 130' | 19.5 | 18.3 | 12.5 | 27.3 | 27.9 | 17.5 | 0.93 | 1.45 | 1.56 |
| 5 | 160' | 19.5 | 18.1 | 10.3 | 27.3 | 30.3 | 20.0 | 0.9 | 1.9 | 1.85 |
| 6 | 190' | 20.0 | 18.3 | 10.3 | 27.3 | 28.0 | 22.4 | 1.2 | 2.1 | 2.2 |
| 7 | 220' | 20.0 | 18.3 | 10.3 | 27.3 | 29.1 | 21.2 | 1.1 | 2.3 | 2.2 |

Fluori jaotumise dünaamika niisutuslahuses



Joonis. 4.2 Fluori jaotumise dünaamika niislahuses ferronioobiumi lahustamise protsessis.

Tabelites 4.1 ja Joonisel 4.2 näidatud tulemuste põhjal võib väita, et fluori neeldumine veega on efektiivsem kui HF-iga (20 g/l). HF lahust kontsentratsiooniga (20g/l) võib kasutada ka fluori heitgaaside püüdmiseks kuni küllastumiseni fluoriga - 30g /l.

Gaasipüüdmise efektiivsus langeb HF-lahuse (50 g/l) kasutamisel 2 korda. Samuti võib eeldada, et 2 tunni jooksul pärast lahustamisprotsessi algust HF-lahuse (50 g/l) kasutamisel ja niisutamisel ületab fluori desorptsiooniprotsess selle absorptsiooni niisutuslahuses.

Laboratoorsete uuringu läbiviimisel kasutati gaasipuhastussüsteemis puhastusvahendina vett, mis näitab auru-gaasisegu HF + SiF₄ + H₂O tõhusamat sidumist kui muud lahused. HF kontsentratsiooniga lahust (20g/l) võib kasutada ka fluori heitgaaside püüdmiseks kuni küllastumiseni fluoriga - 30g /l.

Antud loodud skeemi rakendamine kahes järjestikus reaktoris suurendab väärtuslike komponentide saagist protsessis, vähendab kasutatavate reaktorite arvu, vähendab fluori kadusid gaasifaasis ning intensiivistab ja automatiseerib protsessi.

Labori uuringu tulemuste põhjal otsustati tootmises läbi viia tööstuslik katse.

Ühes ferronioobiumi lahustamise sõlme reaktoris (pos. 23) asendati soojusvaheti veega niisutatavatava skraberiga, gaasipuhastuse teine etapp jäi samaks.

Ferronioobiumi lahustamise sõlmes teostati gaasipüüdmise tööstuslikud katsed.

Katsete käigus oli vaja kindlaks teha:

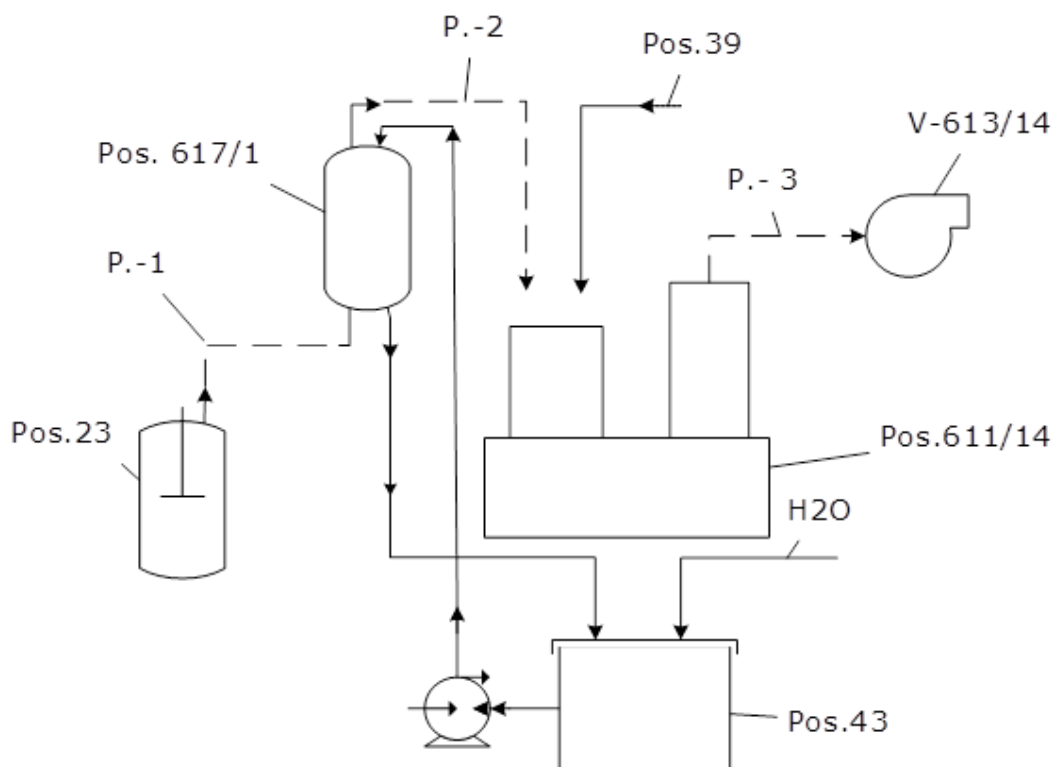
- auru-gaasisegu (HF, SiF₄, H₂O) püüdmisemäär HF vesilahusega ferronioobiumi lahustamise sõlmes;
- fluori optimaalne kontsentratsioon niisutuslahuses;
- gaasipuhastusseadme – skraberile, etteantava niisutuslahuse kulu ja temperatuur;
- kaheastmelise gaasipuhastussüsteemi efektiivsus.

4.2 Ferronioobiumi lahustamise sõlme kaheastmelise gaasipuhastuse tööstuskatsetuse kirjeldus

Ferronioobium lahustamine viidi läbi reaktoris (pos. 23), auru ja gaasi segu püüti skraberisse (pos. 617/14), niisutades gaasivoolu HF-i lahusega kontsentratsiooniga, mis sisaldas fluori 13 kuni 82 g/l. Vett tsirkuleeriti paagist (pos. 43) pumba PN-2 abil. Niisutamiseks mõeldud veetarbimine määrati juhtimisruumi paigaldatud vooluhulgamõõtu näitude järgi.

Gaasipuhastuse teine etapp (pos. 611/14) – soodalahusega niisutamine. Antud skraberit läbivad reaktoritest (pos. 23 ja pos.25/1,2) tulevad gaasid. Gaasisegu, mis on läbinud sanitaarpuhastuse soodalahusega, juhitakse ventilaatori (V-613/14) abil atmosfääri.

Auru-gaasisegu ja niisutuslahuse vooskeem on toodud joonisel 4.3.



pos. 23 - ferronioobium lahustamise reaktor

pos. 43 - pesulahuse mahuti

pos. 617/1 - HF lahusega skraber

pos. 611/14 - Soodapesulahusega skraber

Joonis. 4.3. Ferronioobiumi lahustamise sõlme gaaspüüdesüsteemi plokk-skeem. [tehniline dokumentatsioon]

Fluoriühendeid sisaldavate gaaside püüdmise taldriktüüpi skraber töötab vastuvoolu režiimis.

4.2.1 Katsemetoodika

Testimisperiodiks otsustati määrata 9 päeva. Fluoriidi sisaldava pulbi proove võeti iga päev reaktorist pos. 23. Proovid filtreeriti, filtraati ja fluoriidi sadet (pärast 3-tunnist kuivatamist temperatuuril 1000 ° C) analüüsiti ettevõtte kesklaboris.

Samal ajal mõõtis ettevõtte Ökoils AS labor HF sisaldust gaasifaasis kolmes punktis:

- enne veeniisutusega skraberit (T.-1);
- pärast veeniisutusega skraberit (T.-2);
- pärast soodaniisutusega skraberit (T.-3).

Niisutuslahuse paagis (pos. 43) mõõdeti lahuse tase ja temperatuur. Fluori sisaldust lahuses analüüsiti iga vahetuse järel tootmisüksuse laboris, räni aga ettevõtte kesklaboris.

Positsioonidest 23 ja 43 võetud proovide andmed on esitatud tabelis 4.2.

Tabel 4.2 Gaasipüüdmissõlme proovivõtuandmed

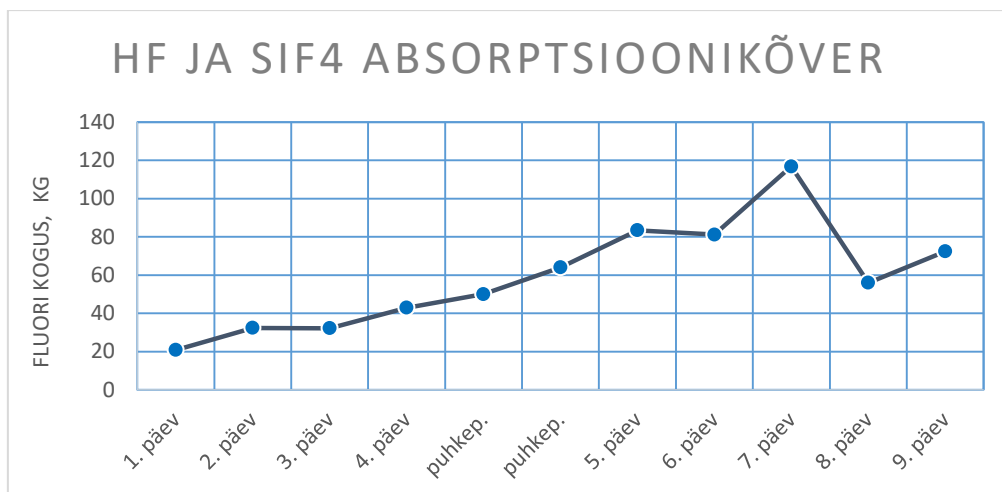
| Periood | Proovi- võtu aeg | Pos.23 | | Pos.43 | | | | | |
|---------|------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|-------|-------------------|---------------|------------------|--------------------------------|
| | | Protsessi temper- atuur | Pulbi maht | Lahuse maht | Temp. | Kulu | Sisaldus, g/l | | |
| | h | t°C | m ³ | m ³ | t°C | m ³ /h | F | SiO ₂ | Nb ₂ O ₅ |
| 1. päev | 9.10 | 77 | 1.88 | 1.60 | - | - | 13 | 1.87 | 1.1 |
| 2. päev | 9.10 | 53 | 1.65 | 1.47 | 14 | 15 | 22 | 1.93 | 1.7 |
| 3. päev | 9.00 | 44 | 1.90 | 1.34 | 9 | 15 | 24 | 2.05 | 1.9 |
| 4. päev | 9.00 | 54 | 1.17 | 1.30 | 12 | 15 | 33 | 2.20 | 2.0 |
| Puhkp. | - | - | - | - | - | - | 50 | 2.25 | 2.5 |
| Puhkp. | - | - | - | - | - | - | 64 | 2.30 | 2.8 |
| 5. päev | 9.00 | 77 | 1.68 | 1.07 | 8 | 15 | 78 | 2.32 | 3.3 |
| 6. päev | 9.00 | 80 | 1.05 | 0.99 | 8 | 15 | 82 | 2.53 | 3.5 |
| 7. päev | 9.00 | 90 | 1.53 | 1.60* | 12 | 15 | 73 | 2.28 | 2.6 |
| 8. päev | 12.30 | 74 | 1.95 | 1.60* | 12 | 15 | 35 | 1.40 | 1.5 |
| 9. päev | 9.00 | 79 | 1.56 | 1.34 | 12 | 15 | 54 | 1.50 | 1.8 |

Märkus: *- fluorilahus lahjendati veega.

Tähelepanu tuleb juhtida niisutuslahuse mahu vähenemisele, mille kaod on seotud pumba lekkega, mida katsete käigus ei kõrvaldatud. Mõõtmiste kohaselt ei tõusnud niisutuslahuse temperatuur üle 14 °C, kuid niisutuslahuse paagi kohal täheldati perioodiliselt udu teket (pos. 43).

F/SiO₂ suhe niisutuslahuses varieerus vahemikus 7 kuni 36, samas kui SiO₂ kontsentratsioon lahuses jäi praktiliselt muutumatuks.

Nioobiumi sattumine niisutuslahusesse on seletatav ferronioobiumi peenfraktsiooni kaasamisega koos auru-gaasiseguga tooraine lahustamisel.



Joonis 4.4 HF ja SiF₄ absorptsioonikõver

Joonisel 4.4 on näidatud auru-gaasisegu neeldumiskõver lahuses 8 ööpäeva jooksul. Sõltuvus on järkjärguline, mis näitab niisutusvahendis neelduvate heitgaaside hulga erinevust sõltuvalt tehnoloogiliste tegevuste tsüklilisusest. Happe lisamine ja ferronioobiumi laadimine katseperioodil, vastavalt tehase esitatud andmetele, toimusid 1., 4., 8. ja 10. päeval.

Graafikul on näha, et nendel päevadel toimub fluori koguse suurenemine niisutuslahuses ja koguse vähenemine ferronioobiumi lahustamisprotsessi lõpus.

Kuna kirjandusest on teada, et HF optimaalne kontsentratsioon lahuses on 3-5% [7], otsustati pärast kontsentratsiooni 82 g/l saavutamist vähendada fluori kontsentratsiooni lahuses 35 g/l.

4.2.2 Auru-gaasisegu absorptsiooni sõltuvus ferroniobiumi lahustamise tehnoloogiast

Tabelis 4.3 on ära toodud fluoriidipulbi ning filtraadi ja ka niobiumi, fluori ja räni sisalduse andmed, mis saadi katsete käigus.

Tabel 4.3 Niobiumi ja fluori sisaldus lahuses ning sades ferroniobiumi lahustamisel

| Päev | Pos.23 | | | | | | | | | |
|-----------|------------|----------------|---------------|--------------------------------|------------------|---------------------|-------------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| | Pulbi maht | Filtraadi maht | Sisaldus, g/l | | | P _{niiske} | P _{kuiv} | Sisaldus, % | | |
| | ml | ml | F | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ | g | g | F | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ |
| 1. päev | 870 | 840 | 335 | 142 | 41 | 46.9 | 35 | 37 | 9.2 | <0.05 |
| 2. päev | 800 | 580 | 333 | 391 | 27 | 412 | 317 | 34 | 5.0 | 8.7 |
| 3. päev | 860 | 600 | 355 | 408 | 17 | 483 | 353 | 35 | 7.4 | 8.1 |
| 4. päev | 860 | 760 | 410 | 155 | 14 | 168 | 113 | 35 | 5.8 | 5.2 |
| Puhkepäev | 775 | 322 | 450 | 710 | 28 | 856 | 582 | 31 | 19 | 2.5 |
| Puhkepäev | 900 | 620 | 445 | 258 | 11 | 415 | 295 | 34 | 5.7 | 8.1 |
| 5. päev | 770 | 286 | 505 | 710 | 3.6 | 826 | 562 | 27 | 14.9 | 2.2 |
| 6. päev | 850 | 647 | 400 | 290 | 10 | 319 | 223 | 35 | 6.0 | 7.1 |
| 7. päev | 830 | 422 | 390 | 610 | 3.8 | 767 | 545 | 34 | 10.8 | 6.4 |

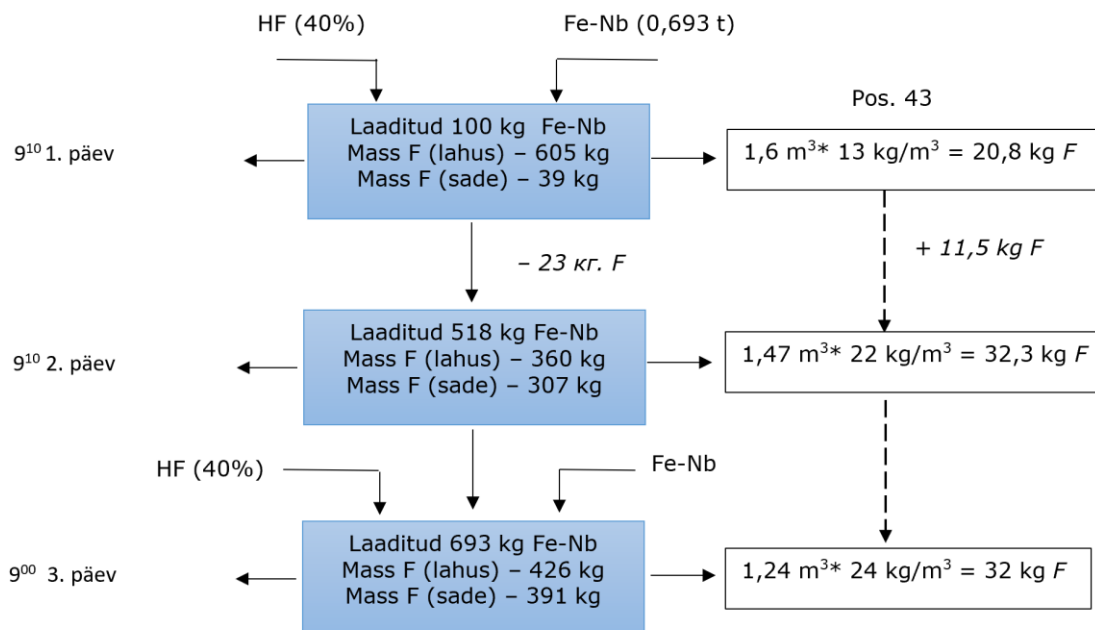
Kahe nädala katsete läbiviimise jooksul reaktoris pos. 23 viidi läbi neli ferrobiooriumi laadimist (~ 700 kg) vesinikfluoriidhappesse, millele järgnes segamine ja fluoriidipulbi moodustumine. Lahustamise protsess pulbi moodustamiseni kestis keskmiselt 30 tundi. Temperatuur lahustamise protsessi ajal kõikus vahemikus 300 °C (pulbi moodustumisel) kuni 900 °C (vesinikfluoriidhappe valamisel).

Tabeli 4.3 tulemuste analüüs näitab, et fluori ja niobium F/Nb₂O₅ suhe lahuses on vahemikus 0,6 kuni 2,6. Kui suhe F/Nb₂O₅=0,6, pole lahuses vaba fluori ja lahustumiskiirus on minimaalne; kui suhe on F/Nb₂O₅=2,6, on lahuses vaba fluori ja tuleb eeldada, et lahustamise protsessi ajal on fluori kadu gaasifaasi selles vahekorras maksimaalne.

Joonisel 4.5 on näidatud ferroniobiumi lahustamise plokk skeem esimesest kuni kolmanda katsepäevani. Skeemil on ära näidatud arvutused fluori lahuses, setetes ja niisutuslahuses vastavalt proovide analüüsile ja mõõtmistele, mis viidi läbi seadme tehnoloogilise katsetamise käigus.

Esitatud andmetest järeldub, et fluori kadu auru-gaasisegu kujul on ferroniobiumi laadimisperiodil maksimaalne ning täiendava laadimise ja fluoriidipulbi segamise korral võrdne nulliga. Fluori püüdmise aste niisutuslahusega on ~ 50%. Neid kadusid saab vältida, kui vesinikfluoriidhappe doseerimine viiakse läbi samaaegselt

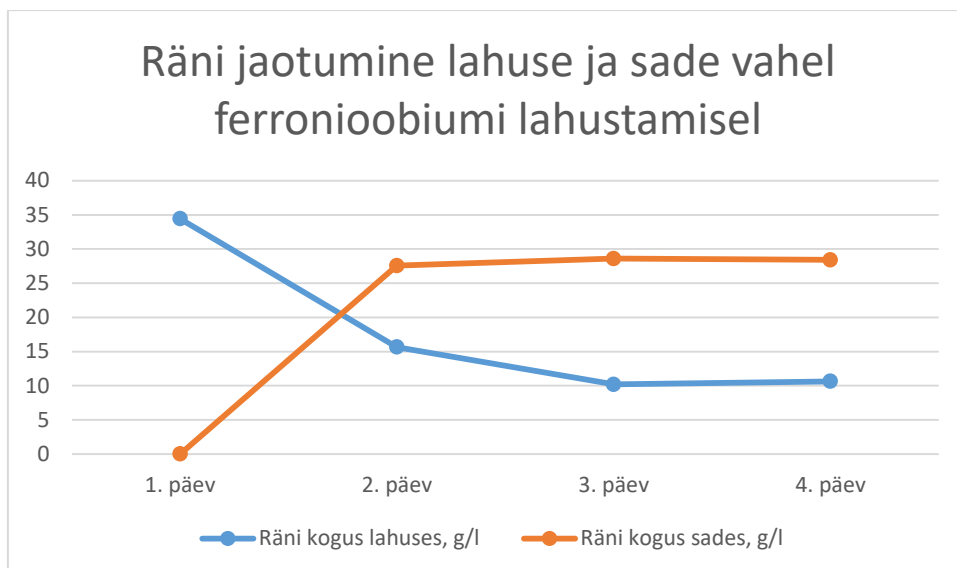
ferronioobiumi laadimisega, vältides ferronioobiumi lahustumiskiiruse vähenemist ja säilitades Fb kontsentratsiooni lahuses vähemalt 50 g/l.



Joonis 4.5 Ferronioobiumi lahustamise plokk-skeem esimesest kuni kolmanda katsepäevani

Tabelis 4.3 esitatud tulemuste kohaselt on võimalik hinnata räni jaotust lahuse ja sade vahel. Ferronioobiumi laadimisperiodil on räni kontsentratsioon lahuses 41 g/l ja väheneb järk-järgult 14 g/l-ni, samal ajal kui ränisisaldus sademes suureneb. Joonis 4.6 näitab räni jaotust lahuse ja sade vahel ferronioobiumi lahustamise

Räni suurenemine setetes on tõenäoliselt seotud raua fluorosilikaatide moodustumisega ja see selgitab ebaolulist räni kogust niisutuslahuses.



Joonis. 4.6 Räni jaotumine lahuse ja sade vahel ferronioobiumi lahustamisel

4.2.3 Protsessiseire laboris Y

Tabelis 4.4. on ära toodud labori Y HF-i püüdmise seireandmed, mille spetsialistid mõõtsid fluori gaasifaasis kolmes punktis (vt joonis 4.3) ja jälgisid ventilatsioonisüsteemi 613/14 toimimist.

Tabel 4.4 Seireandmed laboris Y

| Periood | Fluori sisaldus gaasifaasis, mg/m³ | | | Ventsüsteemi tootlikkus 613/14, m³/h | |
|---------|--|--|--|--|-----------------------------------|
| | T.-1 Enne skraberit pos.617/1 | T.-2 Pärast skraberit pos.617/1 | T.-3 Heide atmosfääri pärast skraberit 611/14 | Enne skraberit pos.611/14 | Pärast skraberit pos.611/14 |
| 1. päev | - | 13 | 5.9 | 785 | 961 |
| 2. päev | - | 3.0 | 0.94 | - | - |
| 3. päev | - | 11 | 4.3 | - | - |
| 4. päev | - | 3.5 | 16 | 760 | 620 |
| Puhkep. | 7.7 | 6.1 | 1.8 | 890 | 740 |
| Puhkep. | 40 | 18 | 18 | - | - |
| 5. päev | 35 | 15 | 8.2 | - | - |
| 6. päev | 67 | 36 | 30 | - | - |
| 7. päev | 3.9 | 5.4 | 0.92 | - | - |

Tabeli andmed näitavad, et maksimaalne fluori kogus heitgaasides vastavalt laboratooriumi Y mõõtmistele (enne skraberit pos. 617/1) on päeval $0.067 \cdot 800 \cdot 24 = 1286$ (g) F,

kusjuures niisutuslahuses oleva fluori analüüsi tulemuste kohaselt kogub skraber fluori keskmiselt kuni 10 kg päevas.

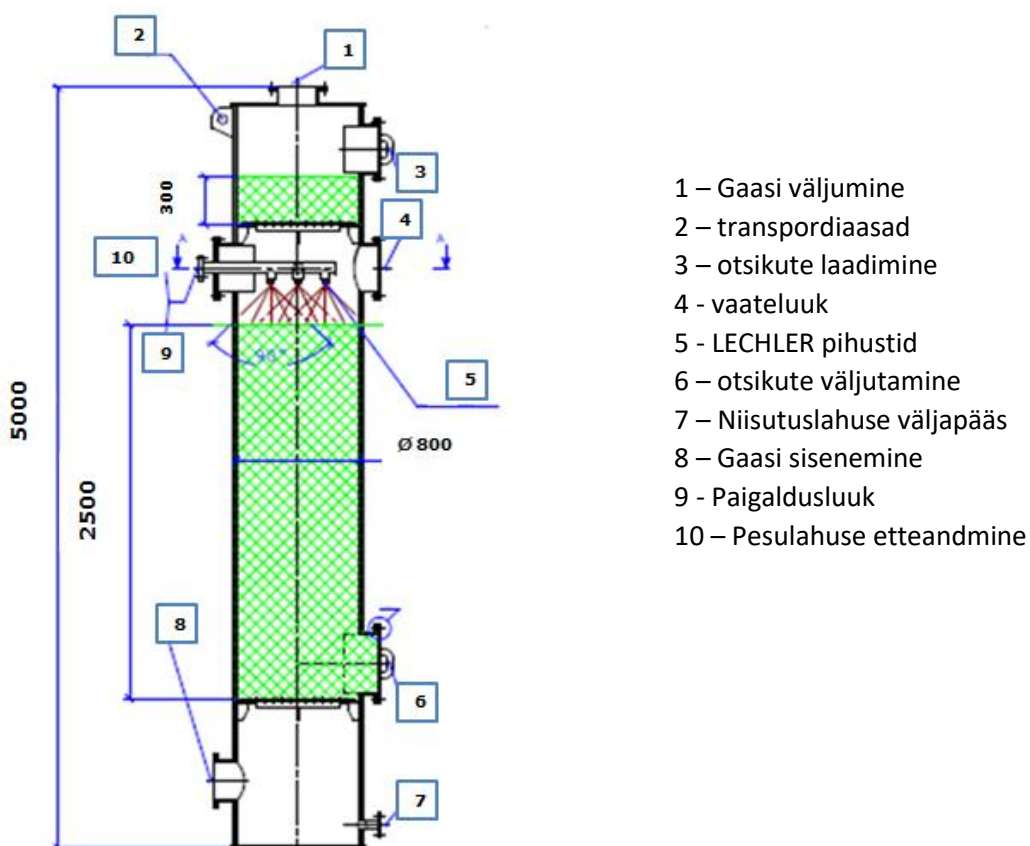
Ilmselt ei võimalda Y labori mõõtmistehnika kogu heitgaasides sisalduva fluori määramist. Tõenäoliselt ei võimalda meetod määrata HF-i, mis on gaasifaasis hüdraatide kujul.

Ferronioobiumi lahustamisel tekkivate gaaside püüdmise tööstuslike katsete tulemused näitasid, et:

1. Fluori püüdmise aste ferronioobiumi lahustamissõlmes HF-lahusega, mille niisutustihedus on $16 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ tunnis})$ ja fluori kontsentratsioonil 10–80 g/l on $\approx 50\%$.
2. Fluori peamised kaod heitgaasides tekivad ferronioobiumi laadimisel (esimese 10-16 tunni jooksul) ja on minimaalsed fluoriidipulbi täiendava laadimise, segamise ja vabastamise ajal.
3. Skraberis (pos. 617/1), kus niisutamiseks kasutati fluoriidilahust, ei täheldatud seadme sademega ummistumist.
4. Labori Y teostatud mõõtmismetoodika ei võimalda heitgaasides kogu fluori määramist, seetõttu tuleb seda korrigeerida.
5. Auru-gaasisegu püüdmise määra suurendamiseks on soovitatav välja töötada absorptsiooniseade auru- ja gaasisegu puhastamiseks vesinikfluoriidist vesilahustega.

5 UUE GAASIPÜÜDE SKEEMI JA VESINIKFLUORIIDI ABSORPTISOONISEADME KIRJELDUS

Arvutuste abil tehti kindlaks, et vesinikfluoriidi püüdmine veega gaasiheitmetest, mis tekkisid ferronioobiumi lahustamisel vesinikfluoriidhappes, puhastamiseks ja HF-i kasutamiseks, on otstarbekas kasutusele võtta absorptsioonikolonne - skraber. Arvutuste tegemisel kasutati võrdlusandmeid HF jaotuse kohta õhu ja vee vahel, võeti arvesse reaalseid tootmisnäitajaid ja tehnoloogiliste protsesside seadmete skeemi. Seatud eesmärgi saavutamiseks - õhu puhastamine vesinikfluoriidist 90% võrra, võib peamise absorbeerimisseadmena kasutada skraberit (joonis 5.1, 5.2).



Joonis. 5.1 Absorptsiooniseadme -skraberit, joonis



Joonis 5.2 Skraber

Allpool on ära toodud HF püüdmise protsessi peamised parameetrid ja absorptsiooniseadme mõõtmed. Tegemist on vertikaalse silindrilise aparaadiga, mis on täidetud otsikutega – joonis 5.3



Joonis 5.3 Skraberis kasutatavad otsikud.

Kõige sagedamini kasutatakse täidismaterjalina Telleri rosette. Tegemist on happekindla plastikust täitematerjaliga, mis on mõeldud kolonnide, skraberite, absorberite jne täitmiseks.

Töö omadused: tõhus õhukeste kilede moodustumine ja suurenenud massiülekanne auru (gaasi) ja vedela faasi vahel.

Suur aurufaasi liikumise kiirus ilma vedeliku liigse kaasahaaramiseta – protsessi üleküllastumine ja aeglustumine.

Vedeliku faasi ühtlane jaotumine täitematerjali abil kogu täidetava mahu ulatuses tulemuseks on: pinna efektiivne niisutamine, ühtlase vedeliku kile moodustumine aurude või gaaside turbulentsel vooluga kokkupuutes. Gaasifaasi vaba läbipääs väikese erirõhulanguse korral täitematerjali kõrguse ühiku kohta. Vedeliku liikumatu tsoonides puudumine. Ebaoluline gaasi- ja vedelikuvoogude ümbervool.

Eeliseks töötamise ajal on massiülekanne kõrge tootlikkus, sh. kolonniaparaatide, kõrge kasutegur, mehaaniline vastupidavus. Varustuse massiülekandeosa väiksem ummistumine. Samuti on plastikust täitematerjal kõrge korrosioonikindlusega.

Täitematerjali niisutamine toimub ettevõtte LECHLER pihustusdüüsidega. Gaasivoolu ja niisutuslahuse liikumine on vastassuunaline.

Gaasimaht - 1500 kuupmeetrit tunnis.

Niisutustihedus - 15 kuupmeetrit / m² tunnis.

Niisutuslahuse kulu - 7,5 kuupmeetrit tunnis.

Niisutuslahuse rõhk - 2 baari.

Düüside maht - 1,89 kuupmeetrit.

Düüside arv - 4 tk.

Täitematerjali töökihi kõrgus on 2,5 m.

Täitematerjali piisapüüdmise kihi kõrgus on 0,3 m.

Täitematerjaliga hõivatud maht on 1,4 kuupmeetrit.

Täitematerjal on laotatud eemaldatavale tugivõrele, mis koosneb kahest osast. Tugivõrgu vaba pind on 80%.

Skraberi vastupidavus - 80 mm.hj

Skraberi korpuse materjaliks on polüpropüleen.

Mõõdud: a x b x h = 980 x 1160 x 4800

5.1 Gaasipuhastuse tehnoloogiline skeem

Pärast uue kaheastmelise gaasipuhastussüsteemi kasutuselevõttu, sealhulgas uute pesurite paigaldamist, on ferronioobiumi lahustumisprotsess näidatud joonisel 5.4.

Metalliseeritud toormaterjalid lahustatakse vesinikfluoriidhappes kahes pideva reaktori kaskaadis. Saadud pulp segatakse toormaterjalide lahustumisel pestud sademete filtraadiga ja korrigeeritakse väävelhappe suhtes. Saadud pulbist filtreeritakse esialgne lahus ekstraheerimiseks, järelejäänud sade pestakse väärtuslikest komponentidest. Metalliseeritud tooraine töötlemise sõlm hõlmab järgmisi protsesse:

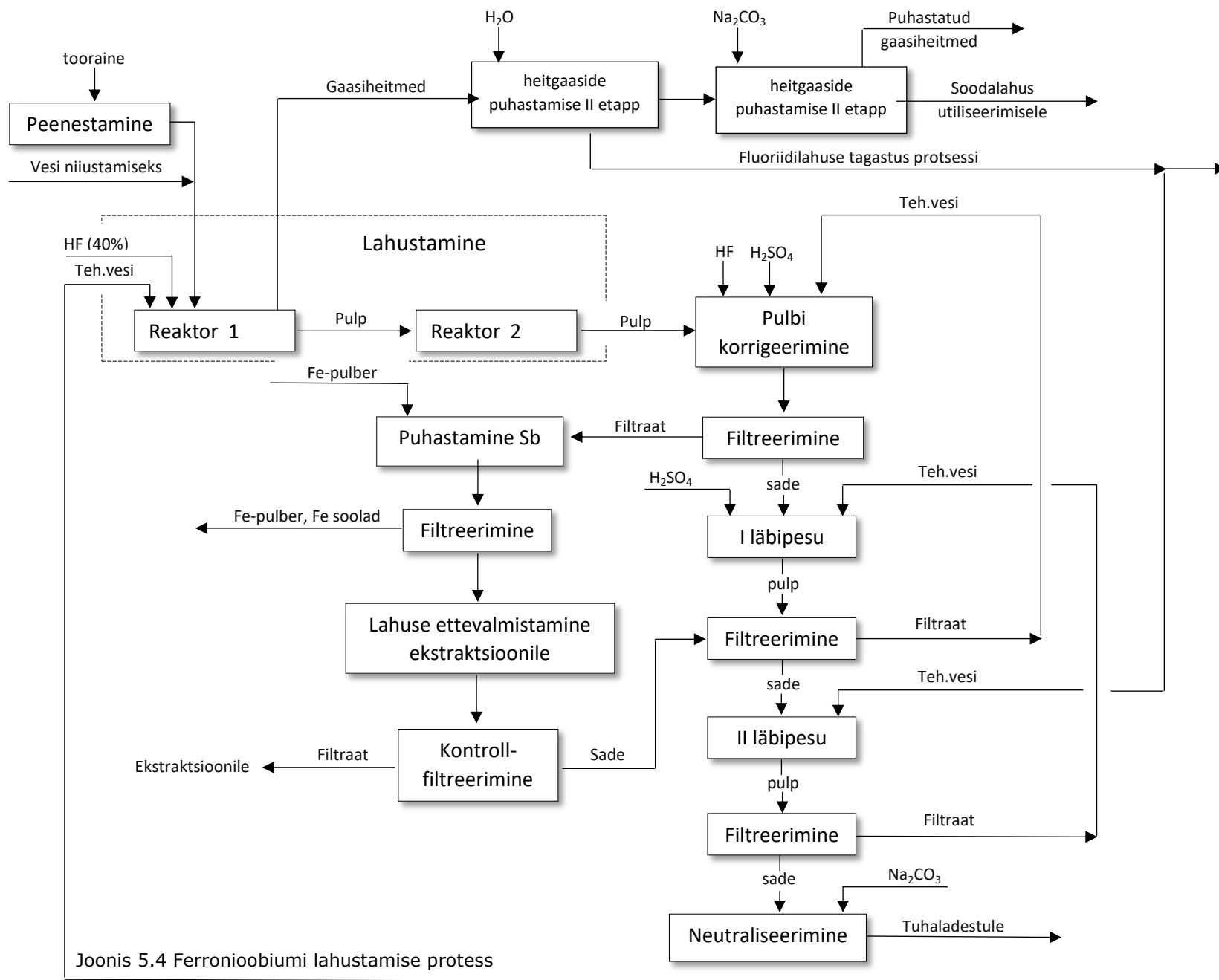
- tooraine purustamine;
- tooraine laadimine;
- tooraine lahustamine;
- alglahuse pulbi ja filtreerimise reguleerimine;
- sade esimene pesemine;
- teine pesemine ja sade neutraliseerimine;
- kaheastmeline gaasipuhastus.

Fe-Nb

Fe-Nb lahustamiseks tooraine eelnevalt purustatakse koonus-inertspurustiga osakesteks suurusega <1,8 mm. Toorme lahustamine toimub pidevalt töötavate reaktorite kaheses kaskaadis - pos. 200 / 1,2 ja 200 / 3,4. (joonis 5.5)



Joonis 5.5 Tooraine lahustamise reaktor



Joonis 5.4 Ferronioobiumi lahustamise protsess

Toorme laadimine toimub kruvitransportööri abil. Toormaterjali kruvitransportööri laadimisel juhitakse toormaterjali niisutamiseks ja reaktorisse laadimisel tolmu tekke vältimiseks vett.

Pidevalt töötavasse põhireaktorisse pos. 200/1,3 doseeritakse pidevalt toorainet, vesinikfluoriidhapet ja tehnoloogilist vett. Ülevoolutorude taseme saavutamisel pos. 200/1,3 valatakse pulp kaskaadide teistesse reaktoritesse - pos. 200/2,4.

Seejärel pumbatakse pulp reguleerimisreaktoritesse, millesse pumbatakse teatud kogus „rikkalikku“ (sisaldab Nb, Ta, F, SO₄) tehnoloogilist vett. Järgmisena valatakse vajalik kogus vesinikfluoriid- ja väävelhapet. Pärast hapete valamist segatakse pulpi 0,5 tundi ja seejärel filtreeritakse. Sade suunatakse pesemise esimesse etappi.

Filtreerimise ajal pumbatakse puhas filtraat antimoni eemaldamise sõlme. Pärast antimonist puhastamise sõlme läbimist pulp filtreeritakse ja filtraat läheb ekstraheerimiseks mõeldud lahuse ettevalmistamise sõlme. Seejärel viiakse läbi kontrollfiltreerimine. Filtraat läheb ekstraheerimisele ja filtreeritud sade pulbristatakse puhtasse tehnoloogilise veega ja saadud pulp pumbatakse sademe esimesele pesemisele.

Esimene sademe pesemine viiakse läbi kontaktmahuti, millesse pumbatakse "vaene" pesuvesi (filtraat pärast pesemise 2. etappi). Pulpi segatakse 0,5 tundi. Saadud pulp filtreeritakse koos kontrollfiltreerimise sektsiooni tselluloosiga. Pärast filtreerimist kasutatakse filtraati, mis kujutab endast rikkalikku tehnoloogilist vett, pulbi korrigeerimiseks.

Sete pärast pulbi esimest pesemist ja filtreerimist juhitakse kontaktmahuti, kuhu eelnevalt valatakse puhas tehnoloogiline vesi. Pulpi segatakse 0,5 tundi. Seejärel pulp filtreeritakse filtripressil. Saadud filtraat on lahja protsessivesi ja suunatakse sade esimesse pesu. Filtreeritud sade kujutab endast tootmisjäädet ja saadetakse utiliseerimisele. Selleks pulbristatakse pulp jõevette. Saadud pulp neutraliseeritakse soodalahusega. Pärast neutraliseerimist pumbatakse saadud pulbilahus utiliseerimisele.

Vesinikfluoriidhappe ja väävelhappe aurude püüdmiseks kasutatakse kaheastmelist gaasipuhastusseadet. Pidevalt töötavaid reaktoreid teenindavad kaheastmelised gaasipuhastussüsteemid. Kaheastmelised süsteemid koosnevad kahest järjestikku paigaldatud vastuvooluga skraberist.

Arvutame protsessi tagastatava fluori koguse:

Esimese etapi niisutamine viiakse läbi vesilahusega.

Selleks analüüsime tooraine lahustamise gaasipuhastuse esimeses etapis 30 päeva jooksul etteantava fluori kogust (tabel 5.1)

Tabel 5.1. Fluori kontsentratsioon 30 päeva jooksul

| Positsioon | Periood, aeg | Fluori kontsentratsioon (g/l) |
|-------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 225/2 | Päev 1, 09:41 | 18 |
| 225/2 | Päev 2, 09:30 | 20 |
| 225/2 | Päev 3, 09:15 | 18 |
| 225/2 | Päev 4, 08:59 | 19 |
| 225/2 | Päev 5, 09:15 | 21 |
| 225/2 | Päev 6, 09:40 | 18 |
| 225/2 | Päev 7, 09:34 | 19 |
| 225/2 | Päev 8, 09:35 | 18 |
| 225/2 | Päev 9, 09:20 | 18 |
| 225/2 | Päev 10, 09:27 | 21 |
| 225/2 | Päev 11, 09:31 | 23 |
| 225/2 | Päev 12, 09:07 | 18 |
| 225/2 | Päev 13, 09:42 | 20 |
| 225/2 | Päev 14, 09:08 | 22 |
| 225/2 | Päev 15, 09:15 | 20 |
| 225/2 | Päev 16, 10:06 | 18 |
| 225/2 | Päev 17, 12:45 | 20 |
| 225/2 | Päev 18, 12:48 | 21 |
| 225/2 | Päev 19, 12:45 | 18 |
| 225/2 | Päev 20, 09:37 | 20 |
| 225/2 | Päev 21, 08:35 | 25 |
| 225/2 | Päev 22, 13:16 | 23 |
| 225/2 | Päev 23, 00:52 | 20 |
| 225/2 | Päev 24, 01:38 | 23 |
| 225/2 | Päev 25, 01:50 | 22 |
| 225/2 | Päev 26, 16:27 | 18 |
| 225/2 | Päev 27, 13:05 | 18 |
| 225/2 | Päev 28, 09:35 | 21 |
| 225/2 | Päev 29, 13:12 | 25 |
| 225/2 | Päev 30, 13:07 | 22 |

Pärast tabelis 5.1 esitatud andmete uurimist. - fluori kontsentratsiooni keskmine väärtus on 20,23 g /l. Veekulu samal perioodil on 250 m³.

Arvutame pärast esimest puhastamisastet protsessi tagastatud fluori koguse:

$$m(\text{F}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot C(\text{HF}) = 250 \text{ m}^3 \cdot 20230 \text{ g/m}^3 = 5057500 \text{ g} = \mathbf{5057,5 \text{ kg.}}$$
 (arvutatud 100% HF)

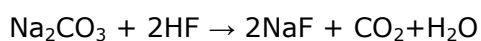
Kuna protsessis kasutatakse 40% hapet, arvutame fluori koguse:

$$\mathbf{5057,5 \text{ kg}} \cdot 0,4 = \mathbf{12643,75 \text{ kg}}$$
 (põhineb 40% HF-l)

Kasutatud veepõhist pesulahust kasutatakse edaspidi 40%-lise vesinikfluoriidhappe valmistamiseks ning doseeritakse lahustamiseks ettenähtud reaktoritesse.

Teise etapi niisutamine viiakse läbi soodalahusega.

Protsess viiakse läbi vastavalt reaktsioonile:



Analüüsime tooraine lahustamise gaasipuhastuse teises etapis 30 päeva jooksul etteantud sooda kogust (tabel 5.2)

Pärast tabelis 5.2 esitatud andmete uurimist. - sooda kontsentratsiooni keskmine väärtus on 14,6 g / l. Soodalahuse tarbimine samal perioodil - 104,3 m³. Arvutame sooda koguse:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 104,3 \text{ m}^3 \cdot 14600 \text{ g/m}^3 = 1522780 \text{ g} = \mathbf{1\ 522,8 \text{ kg}}$$

Arvutame vabanenud fluori koguse vastavalt reaktsioonile:

$$1522,8 \text{ kg} \quad \quad \quad x \text{ kg}$$



$$106 \text{ kg/kmol} \quad 2 \cdot 20 \text{ kg/kmol}$$

$$x = \frac{40 \cdot 1522,8}{106} = 574,6 \text{ kg} - \text{fluori kogus 100\% HF kohta}$$

Arvutame fluori koguse 40% HF korral:

$$574,6 : 0,4 = \mathbf{1436,5 \text{ kg}}$$

Kasutatud sooda niisutuslahus pumbatakse neutraliseerimiseks välja.

Sel juhul saame 30 päeva jooksul kogutud fluori (40%) koguseks:

$$12643,75 + 1\ 436,5 = \mathbf{14080,25 \text{ kg.}}$$

Tabel 5.2. Sooda sisalduse kontsentratsioon 30-päevase perioodi jooksul.

| Positsioon | Periood, aeg | Na ₂ CO ₃ kontsentratsioon (g/l) |
|------------|----------------|--|
| 226/2 | Päev 1, 09:41 | 16 |
| 226/2 | Päev 2, 09:30 | 14 |
| 226/2 | Päev 3, 09:15 | 14 |
| 226/2 | Päev 4, 08:59 | 15 |
| 226/2 | Päev 5, 09:15 | 11 |
| 226/2 | Päev 6, 09:40 | 16 |
| 226/2 | Päev 7, 09:34 | 14 |
| 226/2 | Päev 8, 09:35 | 15 |
| 226/2 | Päev 9, 09:20 | 15 |
| 226/2 | Päev 10, 09:27 | 11 |
| 226/2 | Päev 11, 09:31 | 15 |
| 226/2 | Päev 12, 09:07 | 15 |
| 226/2 | Päev 13, 09:42 | 14 |
| 226/2 | Päev 14, 09:08 | 15 |
| 226/2 | Päev 15, 09:15 | 16 |
| 226/2 | Päev 16, 10:06 | 13 |
| 226/2 | Päev 17, 12:45 | 15 |
| 226/2 | Päev 18, 12:48 | 15 |
| 226/2 | Päev 19, 12:45 | 14 |
| 226/2 | Päev 20, 09:37 | 15 |
| 226/2 | Päev 21, 08:35 | 14 |
| 226/2 | Päev 22, 13:16 | 16 |
| 226/2 | Päev 23, 00:52 | 15 |
| 226/2 | Päev 24, 01:38 | 15 |
| 226/2 | Päev 25, 01:50 | 15 |
| 226/2 | Päev 26, 16:27 | 14 |
| 226/2 | Päev 27, 13:05 | 16 |
| 226/2 | Päev 28, 09:35 | 15 |
| 226/2 | Päev 29, 13:12 | 15 |
| 226/2 | Päev 30, 13:07 | 15 |

Arvutame välja ühe puhastamisetapi käigus kogutud ja protsessi tagastatud fluori koguse:

$$12643,75 * 100 / 14080, 25 = \mathbf{89.8\%}$$

1 tonni 40% vesinikfluoriidhappe maksumus on 797 eurot.

Sel juhul on protsessi majanduslik mõju:

$$12643,75 * 0,797 = 10,077 \text{ tuhat eurot kuus}$$

Selleks, et määratleda gaasipuhastuse tõhusus fluorist, uurime labori Y 30-päeva seireandmeid põhitooraine lahustamise sõlme gaasipuhastuse kohta.

Tabel 5.3. Ettevõtte Y labori põhitooraine lahustamise sõlme gaasipuhastuse seire tulemused

| Saasteallikas | Gaasiliste fluoriidide kontsentratsioon (arvutatuna F-le), mg/Nm ³ | Tootlikkus Nm ³ /s | Gaasiliste fluoriidide hetkeline heitkogus (arvutatuna F-le), g/s | Puhastusaste, % | Normid g/s |
|--------------------------|---|-------------------------------|---|-----------------|--------------|
| B-228/1 enne puhastust | 17 | 0,35 | 0,00595 | 94,1 | |
| B-228/1 pärast puhastust | 1,0 | 0,35 | 0,0034 | | |
| B-228/2 enne puhastust | 5,2 | 0,46 | 0,00239 | 96,0 | |
| B-228/2 pärast puhastust | 0,21 | 0,46 | 0,00010 | | |
| B-228/3 enne puhastust | <0,18 | 0,41 | 0,00010 | 99,3 | |
| B-228/3 pärast puhastust | <0,18 | 0,41 | <0,00007 | | |
| | | | | | 0,003 |

Puhastatud õhk juhitakse atmosfääri ventilatsioonisüsteemide abil. Uurides gaasipuhastuse seireandmeid, võib järeldada, et fluorisisaldus atmosfääri paisatavas õhus on palju väiksem kui tegevusloas sätestatud kehtestatud norm ning sealjuures on puhastustõhusus 96,5%.

KOKKUVÕTE

Lenduvate fluoriühendite moodustumine ja nende eraldumine atmosfääri toimub paljude protsesside rakendamise käigus. Diplomitöös vaadeldud piirkonnas on fluori sisaldavate ühendite atmosfääri sattumise allikaks ettevõtte X tegevus, nimelt haruldaste metallide tootmine. Peamised lenduvad ühendid, mis selles tootmistegevuse käigus eralduvad, on vesinikfluoriid ja ränitetetrafluoriid.

Antud uurimistöö peamine ülesanne oli leida lahendusi olemasoleva tehnoloogilise protsessi probleemidele.

Läbiviidud uuringute käigus tehti fluoriidühendite püüdmiseks auru ja gaasi segust, arvestades fluoriidide head lahustuvust vees, ettepanek kasutada kaheastmelist puhastussüsteemi. Seega võimaldas vee kasutamine niisutamiseks täiendavalt lahendada fluori tagastamist tehnoloogilisse protsessi.

Tööstusliku katsetamise käigus selgus, et uuritav meetod on laboritingimustes tõhusam kui olemasolev, kuid fluori püüdmise aste oli umbes 50%. Põhilised fluori kaod heitgaasides tekkisid ferronioobiumi laadimisel. Skraberite ummistumise probleemi ei täheldatud.

Saavutamaks eesmärk – 90%-tõhusus gaasisegu puhastamisel vesinikfluoriidist, võeti kasutusele peamise absorbeerimiseseadmena skraber ja katseid korraldati.

Tööstuses kasutatakse fluori neeldajatena palju erinevaid keemilisi ühendeid: fluoriide, oksiide, hüdroksiide, karbonaate, kloriide ja muid anorgaanilisi ühendeid. Neid kasutatakse nii tahkel kujul kui ka lahustena selleks, et lahendada kahte peamist ülesannet:

- gaaside sanitaarpuhastus;
- fluori regenererimine, tagastamiseks aine tehnoloogilisse tsükklisse, et vähendada protsessi kulusid.

Olles uurinud labori U põhitooraine töötlemisprotsessi gaasipuhastuse seire tulemusi ning Viies läbi arvutused esimese ja teise puhastuse etapil protsessi tagastatava fluori koguste kohta, tegi autor järgmised järeldused:

- olemasoleva tehnoloogilise protsessi probleemid on lahendatud;
- fluori sisaldus atmosfääri paisatavas õhus on palju väiksem kui tegevusloaga kehtestatud norm;
- puhastustõhusus on 96,5%;
- osa fluor viiakse tagasi tehnoloogilisse protsessi, mis säästab kalleid reaktiive;
- antud tehnoloogia kasutuselevõtu majanduslik mõju on ligikaudu 10 tuhat eurot kuus.

SUMMARY

The formation of volatile fluorine compounds and their emissions into the atmosphere occur during the implementation of many processes. In the region considered in the diploma work, the source of emissions of fluoride-containing compounds in the atmosphere is the company's activities X, namely- production of rare metals. The main volatile compounds that are emitted in this production- hydrogen fluoride and silicon tetrafluoride.

The main task of this work was to find solutions to the problems of the existing technological process.

During studies carried out it was proposed to use a two-stage purification system to capture fluoride compounds from the vapor gas mixture, given the good solubility of fluoride in water. Thus, the use of water for irrigation made it possible additionally to solve the problem of returning fluorine to the technological process.

In the process of laboratory and industrial scale tests it was found that the method studied in the laboratory conditions is more effective than the existing one, but the degree of fluorine capture was about 50%. The main losses of fluorine in the exhaust gases occurred during the loading period of ferroniobium. The problem of clogging the scrubber by precipitation was not observed.

To achieve this goal - cleaning the gas mixture from fluoride hydrogen by 90% - a scrubber was used as the main absorption apparatus and tests were repeated.

In industry, a wide range of chemical compounds are used as fluorine absorbers: fluorides, oxides, hydroxides, carbonates, chlorides, and other inorganic compounds. They are used both in the form of dry substances and in the form of solutions to solve two main tasks:

- sanitary gas cleaning;
- regeneration of fluorine to return to the technological cycle to reduce the cost of the process.

After studying the results of monitoring of the laboratory U on gas purification at the opening units of the main raw material, and making calculations on the amount of fluorine returned to the process at the first and second stage of purification, the author made conclusions:

- problems arising during the use of the pre-existing technological process are solved;

- The content of fluoride in the air emitted into the atmosphere is much lower than the norm set by the activity permit;
- Cleaning efficiency is 96,5%;
- Part of the fluorine is returned to the technological process, which saves expensive reagents;
- The economic impact of the introduction of this technology is about 10 thousand (10.000) Euros per month.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. А. А. Ляпков, Е. И. Ионова. Техника защиты окружающей среды / Издание 2-е, переработанное. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 317 с. (raamat)
2. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение./Пер. с японск М., Мир, 1982.- с.17-19 (raamat)
3. Теоретические проблемы экологии №1 2017. Влияние фторсодержащих соединений на живые организмы (обзор). Е. А. Горностаева, С. Л. Фукс [Online] <http://envjournal.ru/ari/v2017/v1/17102.pdf> (veebilehekülg)
4. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) / Экологическая экспертиза, 2007, № 4, с.63-72
5. Бутовский Р.О. Фторсодержащие соединения и энтомофауна / Агрохимия, 1991. № 3, с. 143-151
6. Охрана окружающей среды: процессы и аппараты защиты атмосферы. М. 2018 А.И.Родионов. https://studme.org/162501/ekologiya/ohrana_okruzhayushey_sredy_protssesyy_i_apparaty_zaschity_atmosfery (veebilehekülg)
7. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов / производственное издание атомиздат, М, 1975, 239 с.
8. E-KONSULT OÜ. 2009. Tallinn. AS Silmet tehnoloogiliste protsesside kompleksse keskkonnamõju ja kasutatava tehnoloogia parima võimaliku tehnika nõuetele vastavuse ja keskkonnamõju hindamise aruanne. Lk 14-16 (ekspertaruanne)
9. Nomine Consult OÜ. 2017. NPM Silmet OÜ detailne energia- ja ressursiaudit. Lk 25-28. (ekspertaruanne)
10. Bamberg, M. NPM Silmet AS Heiteallikatest välisõhku eralduvate saasteainete lubatud heitkoguste projekt. 2017. Töö nr 2882/17 .Lk 12(ekspertaruanne)