

НА ПРАВАХ РУКОПІСУ

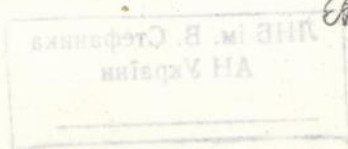
ЗВ'ЯГІНЦЕВ ГЕННАДІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

**ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ
КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННИХ
СІРКОВІСНИХ РЕСУРСІВ У ЦІЛЬОВІ
ПРОДУКТИ**

05.17.01 - ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

**АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ
ДОКТОРА ТЕХНІЧНИХ НАУК**

ХАРКІВ - 1995



Геннадій Леонідович Звягінцев

ДВ 31.930

ДИСЕРТАЦІЄЮ Є РУКОПИС.

РОБОТА ВИКОНАНА У СУМСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00777352 (V)

- ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:
- ДОКТОР ТЕХНІЧНИХ НАУК, ПРОФЕСОР
ЕРАЙЗЕР ЛЕОНІД МИКОЛАЙОВИЧ
 - ДОКТОР ТЕХНІЧНИХ НАУК, ПРОФЕСОР
ШАПКА ОЛЕКСІЙ ВАСИЛЬОВИЧ
 - ДОКТОР ТЕХНІЧНИХ НАУК, ПРОФЕСОР
ЯВОРСЬКИЙ ВІКТОР ТЕОФІЛОВИЧ

ПРОВІДНЕ ПІДПРИЄМСТВО - ВИРОБНИЧЕ ОБ'ЄДНАННЯ "ХІМПРОМ"
МІНІСТЕРСТВО ПРОМИСЛОВОСТІ
УКРАЇНИ, М. СУМИ

ЗАХИСТ ВІДБУДЕТЬСЯ " 23 " БЕРЕЗНЯ 1995 р. О 12⁰⁰ ГОДИНИ
НА ЗАСІДАННІ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ РАДИ Д 068.39.04 У ХАРКІВСЬКОМУ
ДЕРЖАВНОМУ ПОЛІТЕХНІЧНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ
(310002, М. ХАРКІВ, МСП, ВУЛ. ФРУНЗЕ, 21)

З ДИСЕРТАЦІЄЮ МОЖНА ОЗНАЙОМИТИСЯ У БІБЛІОТЕЦІ
ХАРКІВСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

АВТОРЕФЕРАТ РОЗІСЛАНИЙ " 11 " ЛЮТОГО 1995 р.

ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ

ТРИНЬ Г. І.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Важливими завданнями в промисловості неорганічних речовин та мінеральних добрив є знешкодження і утилізація відходів, регенерація і рециркуляція допоміжних реагентів, використання мінімуму споживання природних ресурсів, охорона навколишнього середовища. Особливо важко ці проблеми вирішуються у виробництві фосфорних добрив і пігментного двоокису титану, де утворюються великі кількості гіпсових смісних відходів, сульфатів заліза, відпрацьованої (гідролізованої) сульфатної кислоти, кислих стічних вод і окисів сірки, що містяться у викидних газах.

Ефективна переробка цих ресурсів утруднена внаслідок їх інтенсивного накопичення та повільного залучення в сировинний оборот. Проблема ускладнюється зрушенням на Україні ринку природної сірки і великим попитом на будівельні та інші сульфат-іоновмісні матеріали, які необхідні для розвитку народного господарства. Все це ставить перед дослідниками завдання виявлення нових технологічних рішень, спрямованих на економію природної сірки шляхом комплексного застосування вторинних сірковмісних ресурсів і поліпшення споживчих властивостей продуктів, що випускаються за допомогою сульфатної кислоти.

Роботами українських вчених (А.К.Запольський, Е.А.Карпович, І.Е.Кузнецов, Н.Ш.Сафіуллін, В.Т.Яворський та ін.) створений надійний науковий фундамент. Виявлені перспективні напрямки досліджень: термохімічна переробка ресурсів з одержанням сульфатної кислоти, в'язких, пігментів, коагулянтів, взаємна хімічна нейтралізація компонентів, які є в різних відходах, ресурсозберігаючі заходи. Ці напрямки відповідають сучасним вимогам організації безвідходного виробництва. Однак вибір конкретних технологічних рішень все ще утруднений. Вагомим гальмом є специфіка фізико-хімічних властивостей і умов одержання та зберігання відходів, громіздкість, енерго- і капіталоємність наявних технологічних рішень та схем, недостатня розробка теоретичних та еколого-економічних основ процесів.

Розвиток ринкових відносин також підвищує вимоги до оцінки конкурентоспроможності нових ресурсозберігаючих розробок. Треба визначити асортимент і обсяг випуску нової продукції з відходів, оцінювати можливий прибуток і економічні втрати. Тому для

визначення цих критеріїв особливої цінності набуває розробка економіко-математичних моделей (Г.І.Марчук, І.І.Ворovich, М.Я.Лемешев, А.С.Гутнов, Н.Ф. Наумова та ін.). Побудова останніх можлива лише при наявності неемпіричних рівнянь хімічної кінетики.

Необхідність у таких моделях відчувається, наприклад, при вирішенні проблеми регенерації сульфатної кислоти за методом термічної дисоціації відпрацьованих сульфатних кислот, кількість різновидностей яких досягає двохсот. У кожному випадку необхідно було (В.С.Сушев, М.Д.Саєнко, Б.П.Казанцев, Б.Е.Шенфельд та ін.) вдаватися до дорогіших експериментальних методів досліджень. Потрібна модель, яка б дозволяла інтерпретувати в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів, кінетику і економіку процесу термолізу будь-яких різновидностей відпрацьованих кислот.

Практичний інтерес має розробка способу сіркоочистки прожаривальних газів виробництва двоокису титану розчинами сульфатів заліза та залізовмісними стічними водами. Малий вміст у газі двоокису сірки і великий вміст кисню дозволяє накопичувати в рідкій фазі Fe^{3+} (розчини $Fe_2(SO_4)_3$ використовують як коагулянт для очистки стічних вод). У цьому випадку значно спрощується завдання подолання дефіциту сорбентів та збуту продуктів утилізації. І.Н.Кузьмич, І.Вайс, Е.Абель, Л.К.Лепінь, В.П. Мещевський, Н.І.Нікішова та інші розробили окремо процеси рідинного окислення заліза молекулярним киснем, а М.Е.Позін, І.П.Мухомонов та Л.С.Василеску - відновлення його концентрованими за вмістом SO_2 газами. Додатково необхідні дані про спільний вплив цих процесів, а також процесів масообміну та гідродинаміки на кінетику хемосорбції SO_2 і накопичення в розчині Fe^{3+} . Потрібна розробка ресурсозберігаючих процесів, апаратів та схем сіркоочистки дуже зашквонених газів, одержання продуктів із суспензій, що утворилися.

Комплексний підхід у значній мірі проявляється в збалансованому застосуванні різних сірковмісних ресурсів, включаючи і фосфогіпс. У проблемі поліпшення споживчих властивостей та засобів утилізації фосфогіпсу одним із перспективних напрямків є впровадження регуляторів його кристалізації на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) (Г.Л.Звягінцев, Р.Ю.Зіжик, А.Е.Карпович, Б.Б.Копилєва, К.К.Пассі та ін.). Використання цих речовин ефективно для регулювання гідратності та фільтруючих властивостей сульфатного осаду. Однак повідомлень про промислове освоєння цього методу немає. Виникає необхідність у розробці ресурсозберігаючої техноло-

ті екстракційної фосфорної кислоти (ЕЖК) з застосуванням доступного регулятора кристалізації. Для одержання фосфогіпсових в'язучих, меліорантів та будівельного каменю з полішеними властивостями треба вивчити механізм його дії, кінетику процесів кристалотворення, відмивання та дегідратації фосфогіпсу.

В межах проблеми комплексного використання ресурсів мають практичний інтерес нові пропозиції та технології застосування сульфат-іоновмісних відходів для рекультивації ґрунту, одержання рідких та гранульованих комплексних добрив (В.І.Гладушко, В.В.Пачковський, М.Е.Позін, В.Д.Пархоменко та ін.). Необхідні засоби, що забезпечують збереження сірки, витраченої у вигляді сульфатної кислоти на одержання цих продуктів, які в процесі їх застосування викидають у навколишнє середовище.

Технологічна ефективність нових процесів також залежить від роботи хімічної техніки. Треба розробляти конкурентоспроможні апарати, що забезпечують надійність, малі гідравлічні опори та загальне енергоспоживання (О.С.Балабеков, О.С.Чехов, Б.Г.Холін, І.П.Слободяник та ін.).

Отже, у виробництвах добрив та пігментів утворяться великі кількості вторинних ресурсів, теорія, технологія і техніка переробки яких відпрацьована ще в недостатній мірі, що не сприяє економії природної сірки, досягненню прибутку, розвитку виробничих сил та охороні природи.

Мета роботи. Вирішення важливої народногосподарської проблеми виробництва мінеральних добрив і пігментів. Розробка наукових основ технології комплексної переробки вторинних сульфат-іоновмісних ресурсів, що вміщує процеси термічної дисоціації відпрацьованої сульфатної кислоти, сіркоочистки прожарювальних газів розчинами сульфатів заліза та залізовмісними стічними водами, виробництва і застосування фосфогіпсу у присутності регулятора його кристалізації, і відізняється тим, що продукти утилізації переробляються у залізовмісні пігменти і коагулянти, сульфатну кислоту, комплексні добрива, меліоранти, фосфогіпсові в'язучі та будівельні камені.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішували такі завдання:

- розвиток теоретичних уявлень про кінетику і механізми процесів термічної дисоціації відпрацьованих сульфатних кислот, сіркоочистки прожарювальних газів розчинами сульфатів заліза, виробництва та дегідратації фосфогіпсу у присутності регулятора

його кристалізації, формування та розчинення гранул комплексних добрив, що базуються на результатах фізико-хімічних і технологічних досліджень ;

- математичне моделювання процесів термолізу відрієваних сульфатних кислот, очистки прожаривальних газів, формування та розчинення комплексних добрив;

- оптимізація процесів і визначення основних параметрів запропонованих технологічних схем переробки сульфат-іонованих ресурсів у цільові продукти;

- розробка та впровадження у виробництво нових технологічних рішень ;

- економіко-математичне моделювання і оцінка ефективності розробленого методу комплексної утилізації вторинних ресурсів.

Наукова новизна. Узагальнений вітчизняний та закордонний науково-виробничий досвід використання вторинних сірковмісних ресурсів та розроблений перспективний напрямок їх комплексної і раціональної переробки в цільові продукти, необхідні для розвитку народного господарства.

Виконані теоретичні та експериментальні дослідження нових процесів переробки вторинних ресурсів, які застосовуються у виробництві добрив та пігментів, з одержанням наступних продуктів:

- залізовмісних пігментів і коагулянтів, які одержують із речовин, що утворюються в процесі сіркоочистки прожаривальних газів виробництва діоксида титану розчинами залізного купоросу та залізовмісними стічними водами. Вперше знайдені умови, коли процес вилучення окисів сірки і титану, який задовольняє вимоги газоочистки, супроводжується накопиченням Fe^{3+} . Знайдені оптимальні умови одержання з відходів пігментів і коагулянтів, що задовольняють вимоги лакофарбової промисловості та технології очистки стічних вод ;

- окисів сірки, які є продуктами термічного розщеплення відходів (наприклад виробництва акрилових сполук) і за вмістом задовольняють вимоги сульфатно-кислотної промисловості ;

- фосфогіпсу з полішеними властивостями, який одержують у присутності регулятора його кристалізації на основі відходів висококиплячих фракцій алкілбензолів. Вперше знайдені умови синтезу і оптимальна доза цього реагенту, які забезпечують інтенсифікацію виробництва БСК, ресурсозбереження на стадіях одержання та застосування фосфогіпсу;

- фосфогіпсових меліорантів, в'язучих та будівельних каменів, що утворюються у присутності регулятора кристалізації фосфогіпсу. Вперше знайдені умови, коли застосування цих продуктів задовольняє вимоги агропромислового виробництва без спеціальної відмивки і нейтралізації фосфогіпсу. Запропонована нова технологія виробництва β-в'язучого із застосуванням ретурної схеми легітрації сировини та активації продукту шляхом його розмелу з піском. Розроблена технологія одержання гіпсового каменю із цього в'язучого та відходів заводу силікатної цегли, які за механічними властивостями та вмістом водорозчинного фтору задовольняють вимоги екології та будівництва;

- комплексних добрив із стандартних туків, фосфогіпсу, твердої і рідкої фракції гною. Показано, що в процесі взаємодії цих компонентів проходить знезараження гною та поліпшення якості добрив. Запропоновані вміст та послідовність подачі компонентів суспензованих добрив.

Вперше в широкому інтервалі зміни параметрів знайдені кінетичні закономірності і запропоновані механізми процесів:

- окислення-відновлення заліза киснем та двоокисом сірки у розчинах сульфатів закисного заліза;

- вилучення окисів сірки та пилу PiO_2 з прожарювальних газів виробництва окису титану розчинами купоросу та стічними водами того ж виробництва в залежності від концентрації компонентів і параметрів масової подачі газів;

- термічного розщеплення сульфатної кислоти та її похідних, що входять до складу більшості відпрацьованих сульфатних кислот, в залежності від тиску, температури, подачі кислоти, кисню та інших газів;

- термічного розщеплення відпрацьованих кислот виробництва акрилових сполук;

- кристалотворення дигідрату сульфату кальцію в присутності регулятора кристалізації фосфогіпсу на основі ПАР;

- формування та розчину гранул комплексних добрив.

Кінетичними дослідженнями підтвержена справедливості висунутих фізичних уявлень про механізми вказаних реакцій.

На основі теоретичних і експериментальних дослідів визначені технологічні параметри процесів термічної дисоціації відпрацьованих сульфатних кислот виробництва акрилових сполук, сіркоочистки прожарювальних газів виробництва двоокису титану розчинами сульфатів заліза, кислими та лужними стічними водами

того ж підприємства, виробництв ВЖ, фосфогіпсових меліорантів, в'язучих та будівельних каменів у присутності регулятора кристалізації фосфогіпсу, рідких та гранульованих комплексних добрив.

Розроблені математичні моделі процесів, які задовольняють вимоги роботи та оптимізації режимів і структури промислових апаратів та установок пило-, сіркоочистки прожарювальних газів і термолізу сульфатних кислот.

Запропоновані економіко-математичні моделі для оцінки ефективності заходів з комплексного використання сірковмісних та інших ресурсів. Розроблені методики з оптимізації асортименту та обсягу випуску продуктів із відходів, оцінки прибутку та продуктивності праці за рахунок виробництва продуктів із відходів.

Наукова новизна результатів дослідження та прийнятих на їх основі технологічних рішень підтверджена авторськими свідоцтвами на винахід.

Практична цінність. Розроблені нові технологічні рішення по використанню вторинних сульфат-іонівмісних ресурсів. В основу створення комплексної та раціональної технології і схеми покладені:

нові способи одержання:

- сульфату заліза (III) на стадії очистки прожарювальних газів від диоксида сірки;

- залізотитанових пігментів на стадії пилогазоочистки прожарювальних газів;

- екстракційної фосфорної кислоти та дигідрату сульфату кальцію у присутності регулятора кристалізації фосфогіпсу на основі відходів висококиплячих фракцій алкілбензолів;

- гіпсового в'язучого за ретурнов схемою дегідратації фосфогіпсу;

- фосфогіпсового в'язучого з активацією продукту шляхом його розмелювання з піском;

- новий спосіб рекультивації порушених земель за допомогою фосфогіпсу;

нові апарати для:

- пилогазоочистки прожарювальних газів;

- одержання та капсулювання гранул комплексних добрив.

Результати теоретичних і експериментальних досліджень дозволили розробити технологічні схеми процесів:

- пилосірководистки прожаривальних газів;
- термолізу розбавлених відпрацьованих сульфатних кислот;
- виробництва БЖК у присутності регулятора кристалізації фосфогіпсу;

- одержання із сульфат-іоновмісних відходів залізовмісних пігментів і коагулянтів, фосфогіпсових меліорантів, в'язучих та будівельних каменів, рідких та гранульованих комплексних добрив.

Результати досліджень покладені в основу техніко-економічної розробки та обґрунтування ефективності засобів комплексного застосування вторинних сірководмісних ресурсів, що створюються на підприємствах мінеральних добрив і пігментів.

Технологія пилосірководистки прожаривальних газів випробувана на Сумському ВО "Хімпром" та впроваджена на Сумській суконній фабриці та Сумському ВО "Електрон". Результати вивчення кінетики процесу термічного розщеплення відпрацьованих сульфатних кислот передані в НДІДІФ НВО "Міндобрива" та використані при розробці установки на ВО "Оргскло".

Роботи з удосконалення технології виробництва БЖК і одержання якісного фосфогіпсу впроваджені на Сумському ВО "Хімпром", Кримському ВО "Титан" та Рівненському ВО "Азот". Економічна ефективність цих реалізованих технологічних рішень досягає 640 тис.крб. на рік (константи вартості тут і надалі брали у масштабі цін 1986 року). Соціально-економічний та екологічний ефекти виконаної роботи полягають у полегшенні праці проєктувальників, у створенні методології наукового дослідження та розробці важливої народногосподарської проблеми, пов'язаної з охороною навколишнього середовища, утилізацією вторинних сульфат-іоновмісних ресурсів та розширенням джерел гостродефіцитної сірководмісної сировини.

Автор захищає:

- прогресивність розробленого напрямку комплексного використання вторинних сірководмісних ресурсів, що утворюються у виробництві фосфорних добрив і пігментного двоокису титану;
- теоретичні та експериментальні дані з питань кінетики процесу термічного розщеплення сульфатної кислоти та її похідних;
- теоретичне та експериментальне обґрунтування рішення науково-технічної проблеми - створення технології сірководистки газів, що відходять, розчинами сульфатів заліза;
- напрямок удосконалення технології одержання та використання фосфогіпсу із зниженим вмістом вологи, фтору та фосфору;

- нові технологічні рішення, технології і техніку для очистки та утилізації вторинних сульфат-іономісних ресурсів;

- математичні і економіко-математичні моделі та результати оцінок техніко-економічної ефективності заходів в комплексного використання сірковмісних ресурсів.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідалися та обговорювалися на 20 Всесоюзних науково-технічних конференціях та нарадах, в т.ч. на У, У1, У11, Х1, Х11, Х111, Х1V конференціях з питань технології неорганічних речовин та мінеральних добрив (1966-1988 рр.); з питань проблем сучасних процесів, машин та апаратів хімічних виробництв у містах: Чимкенті (1980, 1983, 1988 рр.), Чирчику (1983), Сумах (1980, 1982, 1986 рр.) та ін., а також на щорічних науково-технічних конференціях професорсько-викладацького колективу Харківського політехнічного інституту та Сумського державного університету.

Результати роботи використовуються в курсах "Хімічна технологія та основи промислової екології" і "Техніка та прогресивні технології виробництва" шляхом застосування у вузах монографії автора "Промислова екологія та технологія утилізації відходів".

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 72 наукові роботи, у тому числі 15 авторських свідоцтв на винахід та дві монографії.

Характеристика методології методу дослідження предмета і об'єкта. Об'єктом дослідження є нові процеси і апарати, що лежать в основі технологій комплексної переробки вторинних сірковмісних ресурсів у цільові продукти. Виконано комплекс розрахунково-теоретичних, аналітичних та експериментальних досліджень виробничого процесу на різних рівнях його організації. Використовувались системний підхід на основі принципу "від загального до часткового" та "від часткового до загального", сучасні теорії, методи досліджень, моделювання та обробки результатів, контрольні-вимірні прилади та методи контролю, що пройшли держперевірку.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 193 найменувань та 14 додатків. Вона викладена на 267 сторінках машинописного тексту і включає 60 табл. та 63 рис. Загальний обсяг роботи 310 сторінок.

У вступі розглянутий стан досліджень процесів комплексного використання вторинних сірковмісних ресурсів на Україні і за кордоном. Наведені проблеми, які пов'язані з економією сірки та технологічною переробкою сульфат-іоновмісних відходів. Сформульована мета роботи і визначені завдання, які вирішувались. Коротко висвітлюються результати досліджень, їх наукова новизна та практична цінність. Наведений зміст дисертаційної роботи та послані зведення про апробацію її основних положень.

У першому розділі подані результати досліджень стану проблеми комплексного використання ресурсів і охорони навколишнього середовища у виробництвах добрив та пігментів, де утворюються і підлягають переробці сульфат-іоновмісні відходи. На цій основі критично оцінюються техніко-економічні переваги і недоліки способів сіркоочистки прожарювальних газів та утилізації відпрацьованих кислот. Були проаналізовані збитки від викидів відходів, що виникають у сферах виготовлення, обороту та споживання сірки і амфосу. Знайдено, що ці втрати перевищують 80 крб. на 1 т переробленої сірки (оптова ціна на сірку - 79,5 крб./т). Треба розробляти нові ефективні процеси очистки та утилізації сірковмісних ресурсів.

Для оцінки технологічної ефективності сіркоочистки прожарювальних газів відходами солей заліза автор використав результати власних експериментально-промислових дослідів, тому що визнається, що це недостатньо ефективні методи уловлення SO_2 . Однак нами виявлено, що в умовах виробництва двоокису титану (SO_2 -0,07-0,10 і O_2 -16,2-16,8 % (об'ємн.), пилу TiO_2 - 4,3-5,2 г/м³) швидкості процесів хемосорбції окисів сірки і накопичення Fe^{3+} є цілком достатніми, щоб раціонально застосовувати створені продукти газоочистки. Це підтверджує практичну значущість процесу.

Під час промислових випробувань свіжий розчин, що містить до 30 кг/м³ заліза, готували у емкості 1 (див.рис.1). Використовували купорос та стічні води - відходи того ж виробництва. За допомогою насоса 2 приготований розчин 1 через збірники 8 та 9 подавали в скрубери 12,14 і трубу Вентурі 13. Витрата газів 5 через ш. апарати складала 9,7-10,5 м³/с. Ступінь окислення заліза досягав 0,72. За результатами тримісячних випробувань на протязі року середньомісячна ступінь абсорбції SO_2 (долі од.) для розчинів аміаку, купоросу та залізовмісних стічних вод була приблизно однакова:

- (1) купорос - $0,65 \pm 0,15$
- аміак - $0,72 \pm 0,26$

- (2) стічні води - $0,59 \pm 0,10$
- аміак - $0,53 \pm 0,26$

У першому розділі подані також конструкції нових масообмінних апаратів, які запропоновані автором для підвищення ефективності розроблюваного процесу. Впроваджені апарат (рис.2) у 3-4 рази знижує енергозатрати та кількість зрешуючої рідини у порівнянні із звичайною конструкцією. Ефективність забезпечується внаслідок заміни форсунок роторами 5, які обертаються таким чином, що запилені потік у горловині 2 вступає у контакт з інтенсивним краплинним струмом, який утворюється при ударі струменів рідини об лопатки 6.

Розраховували ефективність альтернативних варіантів регенерації відпрацьованих сульфатних кислот (див.табл.1).Результати свідчать, що інвестування процесу термічної дисоціації сульфатної кислоти привело б до відчутних позитивних еколого-економічних зрушень.

Таким чином, прожаривальні гази, стічні води, сульфати заліза та гідролізна кислота є цінною сировиною для одержання залізистанових пігментів і коагулянтів, сульфатної кислоти. Технологія виробництва вказаних продуктів достатньо економічна, проста або вже відпрацьована в промисловості. Використання відходів дозволяє економити значні кількості води, сульфатної кислоти, аміаку і енергії.

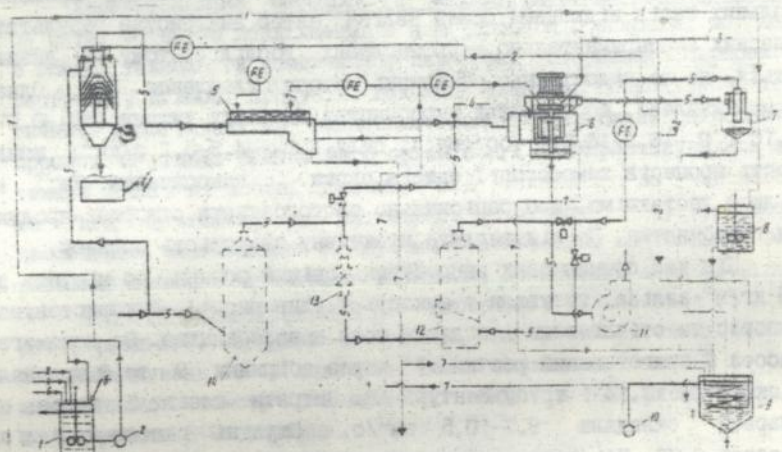


Рис.1. Схема дослідно-промислової установки газоочистки у виробництві пігментного діоксиду титану, яка була побудована за результатами роботи автора дисертації (пояснення див.у тексті). Пунктирними лініями зображені промислові апарати

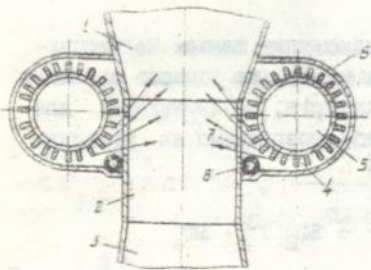


Рис.2. Абсорбер Вентурі із зниженими затратами енергії та густою зрошення: 1 - конденсор; 2 - горловина; 3 - дифузор; 4 - камера; 5 - ротаційний розпилювач; 6 - лопатки; 7 - вікна; 8 - живильне устаткування

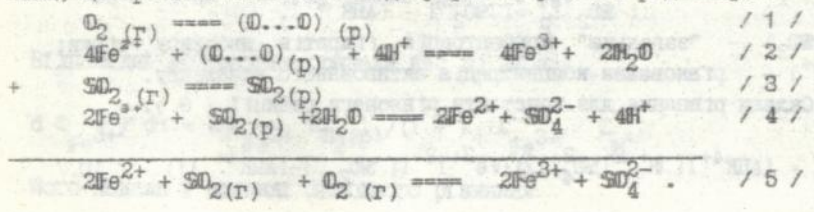
Таблиця 1

Витрати та критеріальні показники процесів утилізації гідролізної кислоти (на 1 т 100 % H_2SO_4)

Показник	Концентрування кислоти	Переробка газів термолізу гідролізної кислоти
Сумарні витрати:		
маси, т	2,376	1,687
енергії, МДж	6,329	6,173
ексергії, МДж	6,649	5,288
Значення к.к.д. (%):		
матеріального	38,6	59,3
термічного	24,9	25,6
ексергетичного	25,7	32,3
Економічний ефект, крб./т	402	472

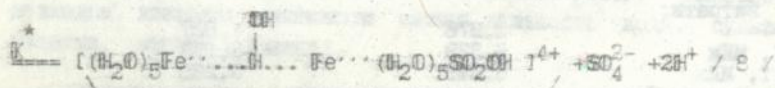
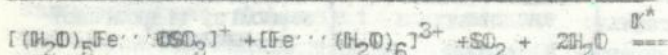
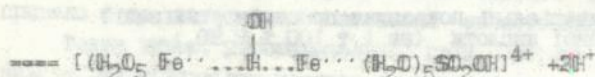
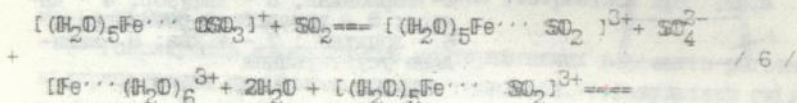
Наприкінці розділу визначили напрямок подальших досліджень запропонованих процесів.

Другий розділ присвячений теоретичним і експериментальним дослідженням кінетики і технології процесу взаємодії компонентів прожарювальних газів з водневими розчинами сульфатів заліза. У розділі аналізується механізм сорбції SO_2 та O_2 , який, на нашу думку, складається із наступного ряду масообмінних та хімічних явищ, що протікають на межі поділу фаз та у самій рідкій фазі:



Техніко-економічна перевага процесу виявилась найібільш повно, тому що у розчині накопичується Fe^{3+} -іон. Очищаючи газ, знайшли такі умови, при яких швидкість реакції (2) перевищує швидкість реакції (4).

Кінетику ми розробляли дослідно-теоретичним шляхом. Застосовували теорію активованих проміжних комплексів (на основі відомих уявлень про водневі зв'язки реакційних центрів, що характерні для гідроксидних комплексів заліза). Схему розрахунків розглянемо на прикладі реакції відновлення заліза:



А П К⁴⁺

або в скороченому вигляді:



де АПК⁴⁺ - активований проміжний комплекс; K* - константа рівноваги. Останній результат дозволив нам знайти швидкість реакції відновлення заліза. Врахували спочатку концентрацію "вільних" гідратів двоокису сірки $[SO_2]_p$, яка визначає величину рушійної сили хімічного процесу (9); вона характеризується рівністю

$$[SO_2]_p = [SO_2] - [АПК^{4+}],$$

де $[SO_2]$ - "загальна" концентрація гідратів двоокису сірки; $[АПК^{4+}]$ - рівноважна концентрація активованого комплексу.

Склали рівняння для константи рівноваги реакції (9):

$$K^* = [АПК^{4+}][H^{+}]^2[SO_4^{2-}] / ([Fe^{3+}]^2([SO_2] - [АПК^{4+}])). \quad / 10 /$$

Із рівняння / 10 / знайшли :

$$[A\text{ПК}^{4+}] = K^* [Fe^{3+}]^2 [SO_2] / (K^* [Fe^{3+}]^2 + [H^+]^2 [SO_4^{2-}]) \quad / 11 /$$

Сумарна швидкість процесу пропорційна цій концентрації. Виражаючи вміст і-го компонента через C_1 (в kg/m^3), одержали

$$-dC_{Fe^{3+}} / dt = \frac{k_1 C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{SO_2(p)}}{k_2 C_{Fe^{3+}}^2 + C_{H^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}}} \quad / 12 /$$

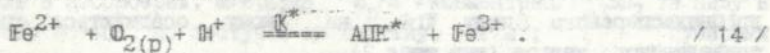
де $k_1 = k_1 K^*$ і $k_2 = K^*$ - константи швидкості реакції; k_2 - константа швидкості процесу рекомбінації активованого комплексу.

Ця закономірність показали в лінеаризованому вигляді :

$$-d\tau / dC_{Fe^{3+}} = k_1 + k_2 / C_{Fe^{3+}}^2 \quad / 13 /$$

Перевірку рівняння (13) ми здійснили, використовувачи дані, які одержали на дослідній установці. Схему її вміщувала термостійку реакційну посудину, в днище якої був вняний фільтр Шотта для подачі зволоженої суміші аргону та двоокису сірки, що містить SO_2 до 0,2-0,6 % (об'єми.). Процес проводили при витраті газу $5 \cdot 10^{-5} m^3/c$, в інтервалі температур 313-343 К та концентрації заліза 5-110 kg/m^3 . Якщо кінетику процесу подати у вигляді (13), то дослідні дані добре розміщуються на прямій лінії в координатах $d\tau/dC_{Fe^{3+}} - 1/C_{Fe^{3+}}^2$. Це характеризує заловильний збіг дослідної та теоретичної кінетики процесу відновлення заліза.

При 313-373 К вивчили окислення заліза повітрям та 95 % киснем у різних молярності (0,03-3 М) розчину моногідрату сульфату закисного заліза. Цей ресурс практично не утилізується. Досліди проводили на установці та в умовах, описаних вище. Процес утворення активованих проміжних комплексів в місткового типу ми описали таким чином:



Відповідні розрахунки привели нас до виразу

$$dC_{Fe^{3+}} / dt = k_3 C_{Fe^{2+}} C_{O_2(p)} / (1 + k_4 (C_{Fe^{3+}} / C_{H^+})) \quad / 15 /$$

Його подали у вигляді лінійного рівняння

$$\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{3+}}} = k_1 + k_2 \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \quad / 16 /$$

Результати перевірки за цим рівнянням також характеризують задовільний збіг дослідної та теоретичної кінетики процесу окислення заліза.

Оптимальна температура процесу знаходиться в межах 353 К. Найбільша швидкість реакції окислення заліза спостерігається в розчинах з концентраціями, близькими до $1,5 \cdot 10^{-2}$ М ($110-120$ кг/м³ Fe²⁺). Це підтверджує можливість одержання при пілогазоочистці залізоокисного коагулянту.

Ми виконали також комплекс розрахунково-експериментальних досліджень сумарної кінетики хемосорбційного процесу (5).

Інтегрування розв'язання рівнянь (12) і (15) привело до виразу

$$\Delta \beta = f(k_1, \dots, k_4, \tau, C_{Fe^{2+}}^0) \quad / 17 /$$

який дозволяє оцінювати ступінь окислення заліза β (дод. од.) в залежності від його загальної концентрації $C_{Fe^{2+}}^0$ (кг/м³) та часу реакції τ (с).

Урахування опору фазового переходу для SO₂ і O₂ та швидкості лімітної реакції (5) γ (кг/м²·с) дозволило нам одержати (у випадку масообміну при розшилюванні рідини) кінетичну залежність

$$\gamma = -d(SO_2)_r / d\tau = f(Nu_l(r), Nu_g(r), k_j, k_s, C_j) \quad / 18 /$$

де Nu_l - критерій Нусельта; k - константа швидкості реакції (5), м/с; C_j - концентрації Fe²⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻, H⁺, SO₂(г), O₂(г) у розчині та газі, кг/м³; k_j (j=4) - константи швидкості переносу SO₂ та O₂ через газову та рідинну плівки в основну масу розчину, м/с.

Розрахунки показали, що підвищення концентрації заліза до 80 кг/м³ не впливає на масоперенос. У подальшому процес лімітують дифузійні стадії.

Ми розробили також методику розрахунку процесу абсорбції в трифазній системі Fe₂(SO₄)₃, що утворився, сприяє коагуляції дрібнодисперсного пилу пілогазу, на якому осаджуються сполуки тривалентного заліза (див. табл. 2).

Нову технологію пілогазоочистки випробовували в процесі взаємодії газів (з об'ємним вмістом (в %) SO₂ - 0,03-3,0; SO₃ - 0,02-0,04 та O₂ - 0,0-95,0), розчинів заліза та стічних вод, вивченому і апаратах розшилюючого, баро тажного та насалкового типів. Процес досліджений при температурах газів 393-473 К.

Таблиця 2

Концентрація заліза (в $\text{кг}/\text{м}^3$) в суспензії, яку одержали у реакторі продуктивність за газом $2 \text{ м}^3/\text{с}$

№ дослуду	Рідка фаза		Суспензія		Тверда фаза	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
1	60,2	63,6	60,2	75,0	0	3,4
2	74,2	92,4	74,2	99,7	0	4,2
3	72,2	115,6	72,2	131,2	0	7,6
4	66,2	105,7	66,2	114,2	0	4,7

концентраціях (в $\text{кг}/\text{м}^3$) загального заліза - 0-210, сульфатної кислоти - 0-70, двоокису титану 0-80, ступені окислення заліза 0,0 - 1,0 та густині зрошення до $0,017 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Зниження концентрації кисню приводить до зменшення інтенсивності процесу абсорбції SO_2 . Однак у інтервалі концентрації кисню від 7-8 до 21 % (об'ємн.) це зниження неістотне. Починаючи з 340-350 К, лімітуючою стадією стає процес абсорбції кисню. Використання абсорберів розпилюючого типу дозволило інтенсифікувати цю стадію.

Уточнення параметрів кінетичних моделей провели (при витратах газу $2-5,5 \text{ м}^3/\text{с}$) в розроблених нами реакторі-газоході з віяловими розпилювачами рідини та агрегаті (див.рис.1), що складається із ротоклона 3 - апарата для сухого знепилування, сатуратора 5 - абсорбера із пневмоплівковим розпилюванням (ППР) та абсорбера вихрового типу із віяловими розпилювачами рідини (АРВ) 6. Показано, що розрахунок абсорберів може бути проведений за експоненціальною моделлю повного витіснення газової фази та поперечного потоку рідини. Звідси одержали умови досягнення гранично допустимих викидів сірки $C_{\text{SO}_2}^{\text{ГДВ}}$ і пилу $C_{\text{п}}^{\text{ГДВ}}$ (в $\text{кг}/\text{м}^3$) та безстічності установки:

$$C_0 \exp(-K_1 t_1 + K_2 t_2) \leq C_{\text{SO}_2}^{\text{ГДВ}} ; \quad / 19 /$$

$$C_{\text{п}} (1 - \xi) \leq C_{\text{п}}^{\text{ГДВ}} ; \quad / 20 /$$

$$\sum m_1 = 0, \quad / 21 /$$

де K_1, t_1 - коефіцієнти ефективності масопередачі та час руху крапель в абсорберах, $\text{м}/\text{с}$; $C_0, C_{\text{п}}$ - концентрації SO_2 та пилу в газовому потоці, що поступає на очистку, $\text{кг}/\text{м}^3$; ξ - сумарний ступінь уловлення пилу, долі од.; m_1 - вміст води в потоках, $\text{кг}/\text{с}$.

Використовуючи ці залежності як обмежуючі, проаналізували економічну ефективність промислової установки пилогазоочистки. Оптимальну схему виділили за технологічними критеріями з десяти альтернативних варіантів із застосуванням стічних вод та залізного

купоросу. У спрощеному варіанті розробка реалізована нами на Сумській сукофній фабриці (див. рис. 3). Газ, забруднений окисами сірки (менше 10 кг/м^3) та волокнами і мікрочастинками вовни (подача газів $7500 \text{ м}^3/\text{г}$, рідини - $30 \text{ м}^3/\text{г}$), у триступеневому апараті з ППР (розробник Л.М. Черняк) очищається і відповідає вимогам, які ставляться санепідемстанцією (SO_2 менше 1 мг/м^3).

Дефіцит сульфату алюмінію стимулює проведення досліджень з розширення сировинної бази виробництва коагулянтів. У даній роботі показана можливість одержання ефективного коагулянту із

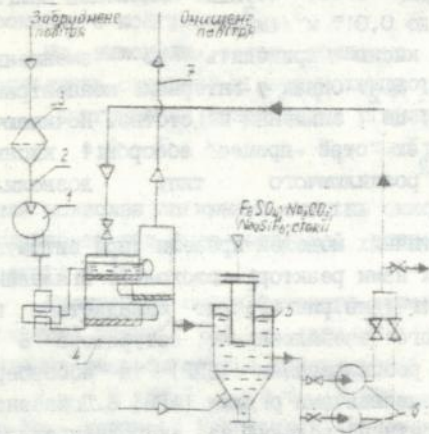


Рис. 3. Технологічна схема установки пилугозоочистки, що діє у відділенні декарбонізації вовни: 1 - вентилятор; 2 - газодід; 3 - фільтр; 4 - абсорбер з ППР; 5 - бак; 6 - насос; 7 - вихлопна труба

гідролізує сульфатної кислоти та окису заліза. Цей продукт також запропоновано використовувати для модифікування розчину, який одержали в процесі пилугозоочистки.

Ми розробили твердофазовий спосіб проведення цього процесу. Принципова схема його включає операції транспортування, дозування та змішування реагентів, одержання, гранулювання та сушки пасти, проведення твердофазових реакцій, охолодження, упакування та складання коагулянту. За методом крутого підняття знайшли оптимальний режим реакції ($T=479 \text{ K}$; $C_{\text{Fe}} = 71,5\%$; $t=60 \text{ хв.}$). Був одержаний залізоокисний коагулянт складу, %: Fe_2O_3 - 24,28; FeO - 0,59; нерозчинний залишок - 0,5; TiO_2 - 0,48; вільна H_2SO_4 - 1-4; мш'як та важкі метали - сліди.

В рідкій фазі реакція протікає з достатньою швидкістю утворення Fe^{III} . За методом багатфакторного експерименту ми знайшли оптимальні значення параметрів: температура - 379 K, вміст гідролізує кислоти - 46 %, час реакції - 2 г.; надлишок

H_2SO_4 у порівнянні із стехіометричною нормою - 10 %. Рідкий коагулянт мав після відстоювання склад (кг/м³): Fe^{3+} - 113,2; Fe^{2+} - 2,08; TiO_2 - 5,26; H_2SO_4 - 3,58 %. Дослідну партію цього продукту (1 м³) одержали в автоклаві.

Коагулянти були випробувані на станціях перекачування стічних вод м. Москви, Харкова, Сум. При оптимальній дозі, що складає 50-75 мг/л за Fe_2O_3 , продукт може бути використаний. У порівнянні з сульфатнокислим алумінієм він показав ряд переваг.

Показали, що у тих випадках, коли пил TiO_2 не може бути повернений в основне виробництво, із твердої фази суспензії (див. табл. 2) доцільно одержувати залізотитанові пігменти. Обробка осаду дозволила одержати термостійкі пігменти, що складаються із кристалізуемого $TiO_2 \cdot n Fe_2O_3$, де $n = 0,05 - 0,40$. Дослідні партії таких речовин (див. табл. 3) були вивчені у державних науково-дослідних інститутах лакофарбової та целюлозно-паперової промисловості. Знайдено, що фарби рожево-коричневих кольорів, які містять залізотитанові пігменти, відповідають вимогам цих галузей.

Таблиця 3

Характеристика пігментів, що отримані із суспензії, одержаної на установці продуктивністю за газом 2 м³/с

Характеристика	:	Показник різних зразків				
Вміст TiO_2 , %		78,37	78,77	78,38	49,91	85,00
Вміст Fe_2O_3 , %		11,61	11,72	10,01	43,88	10,89
Маслоемкість, г/100 г		24,20	26,64	25,90	33,30	34,22
Покривність, г/м ²		8,60	9,20	8,85	10,27	14,80

Пігмент дешевшає за рахунок відмови від товарного TiO_2 .

Запропонована схема одержання продукту.

У третьому розділі наведені дані з розроблень та досліджень процесу термічного розщеплення відріацьованих сульфатних кислот. Структура розділу визначилась співвідношеннями об'ємів досліджень з теоретичної та експериментальної кінетики (на прикладі термолізу відріацьованих кислот виробництва метилметакрилату), моделювання процесів у реакторі з газорідним потоком та розробки технологічних схем для утилізації розбавлених сульфатних кислот.

Ми розвинули теорію цього процесу, ще недостатньо розроблену, стосовно мети масштабного переходу від лабораторних реакторів до промислових. Нами було виявлено, що в системі найбільш повільно протікають реакції термічної дисоціації сульфатів. Прийняті

кислоти в газовій фазі та швидкість паралельно-последовних реакцій (23), (24) і (29):

$$d P_{H_2SO_4} / (P_{H_2SO_4} d \tau) = (k_1 + k_2 K_p P_{O_2}^{0,5}) / (1 + K_p P_{O_2}^{0,5}). \quad / 32 /$$

При $P_{O_2} = \text{const}$ із залежності випливає кінетичне рівняння першого порядку

$$- d P_{H_2SO_4} / d \tau = k P_{H_2SO_4} \quad / 33 /$$

Інтегруючи залежності (33) і (32), одержали:

$$\tau k = \ln | (1 + G_T + \alpha) / ((1 - \alpha)(1 + G_T)) | ; \quad / 34 /$$

$$\tau = \left(\frac{2}{k_2} \ln \left| \frac{X}{d} \right| + \frac{1}{k_2 (k_1^2 a^2 - k_2^2 c^2)} [2 a^2 k_2 (k_2 - k_1) x \right. \\ \left. x \ln \left| \frac{X + k_2 c / k_1}{d + k_2 c / k_1} \right| + (k_1 a^2 - k_2 c^2) \ln \left| \frac{1}{1 - \alpha} \right| + a c (k_1 - k_2) x \right. \\ \left. x \ln \left| \frac{(d - a)^2 (x + a)^2}{1 - \alpha} \right| \right] ; \quad / 35 /$$

де $a = \sqrt{1 + G}$; $\alpha = \sqrt{G_T + 2}$; $X = \sqrt{1 + G_T + \alpha}$; $c = K_p \sqrt{G_{O_2} P}$, де G_{O_2} , G_T - кількості O_2 та газу в цілому, що утворюються при випарюванні і розкладанні рідкої фази та горінні палива, кмоль/кмоль вихідних сульфатів, перерахованих на H_2SO_4 ; α - ступінь перетворення сірки в газовій фазі, долі од.; τ - тривалість реакції, с; k_1 - константи швидкості реакцій (23) і (24), s^{-1} .

Термоліз відпрацьованих кислот здійснювали в ізотермічному кварцовому реакторі проточного типу, який ми сконструювали разом із співробітниками НДІДіФ (В.С.Суцев, М.Д.Саєнко). Дослідна установка функціонувала таким чином, що процеси нагрівання, випарювання та десублімації рідкої фази не лімітували швидкості хімічних реакцій. Експерименти з розщеплення рідкої фази конкретного складу проводили серіями дослідів: у потоках повітря та повітряно-аргонної суміші (O_2 -8,6 % (об'єм.)). Результати дослідів узагальнені на рис.4.

Видно, що практично повне розщеплення компонентів досягається при температурах 1100-1200 К. При низьких температурах домішки органічних речовин прискорюють розкладання неорганічних компонентів.

Кінетичні моделі, що одержують із паралельно-последовного механізму реакції I, виявляють тісну кореляційну залежність між технологічними параметрами (див. табл. 4). Це є важливим доказом їх правильності.

Таблиця 4

Коефіцієнти кореляції (r_B - вибіркові, r_T - генеральні) між вхідними та вихідними параметрами, розраховані за рівнянням (34). Довірна імовірність - 90%. ВСК - зразки відпрацьованих сульфатних кислот

Компонент	ВСК 1	ВСК 2	ВСК 3	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
r_B	0,78	0,77	0,91	0,999
r_T	0,52	0,46	0,34	0,50

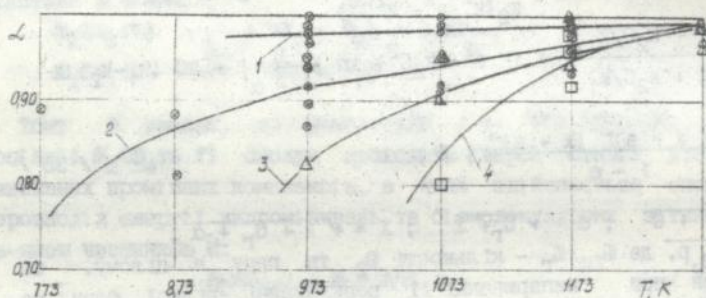


Рис. 4. Ступінь конверсії компонентів відпрацьованих кислот після виробництва метилметакрилату α в потоці повітря у залежності від температури T та складу рідкої фази (%): $\tau = 0,2-0,9$ с; 1 - H_2SO_4 - 56,00; NH_3 - 3,61; 2 - H_2SO_4 - 56,04; NH_3 - 5,28; 3 - H_2SO_4 - 61,65; 4 - H_2SO_4 - 59,44; NH_3 - 3,5

Для розрахунку тривалості реакції дисоціації відпрацьованої кислоти після виробництва метилметакрилату за найбільш точним рівнянням (35) ми брали такі значення констант:

$$k_1 = 97,2 \exp(-20700/(RT)); \quad / 36 /$$

$$k_2 = 1,42 \exp(-40800/(RT)). \quad / 37 /$$

Видно, що значення k_1 на кілька порядків більше величини k_2 . Це свідчить, що дисоціація сульфатної кислоти здійснюється переважно за схемою (23). Реакція (24) не одержує істотного розвитку.

Літературних даних для розрахунку технологічного режиму терморозкладання кислот недостатньо (М.Д.Саєнко, А.С.Костенко,

Б.П.Казанцев). Математичне моделювання зводиться до аналізу енергоматематичних балансів з використанням обмежувальних умов експериментальної кінетики.

Математична модель процесів, які проходять у циклонній печі, подана нами рівняннями, що дозволяють пов'язати їх характеристики із енергоматеріальними балансовими співвідношеннями, середнім діаметром крапель рідини, об'ємом печі, швидкостю димових газів та падінням тиску у вихровому апараті, теплонапруженостю печі, витратами газової фази, часом горіння палива та часом реакції дисоціації сульфатів. Для моделювання балансових співвідношень взяли блок-схему, запропоновану М.Д.Савенком, яка дозволяє пов'язувати кількість розщепленої кислоти і співвідношення SO_2 та SO_3 на виході із печі з параметрами промивного, контактного та абсорбційного відділень.

Таким чином, модель ґрунтується на описах процесів, що проходять в обертальному газорідному потоці. Розроблена методика визначення і послідовного порівняння тривалості одиничних явищ, що дозволяє скласти кінетичну залежність лімітучої стадії від конструкційних та технологічних змінних

$$\tau = \tau_{крф} + \tau_{хім} + \tau_{доп} \quad / 37 /$$

де τ - загальна тривалість процесів у циклонній камері (визначається за нашим алгоритмом), с; $\tau_{крф}$ - час "життя" рідкої фази, визначає тривалість процесу появи газових молекул сульфатної кислоти і її похідних, с; $\tau_{хім}$ - тривалість реакції дисоціації сірчаноокислотних сполук, що розраховується за нашими даними, с; $\tau_{доп}$ - тривалість процесу "випалювання" кристалів, коксоподібних і смолистих утворень (розраховується за вже відомими методиками), с.

Визначено, що тривалість реакції дисоціації кислоти після виробництва метилметакрилату порівнянна з часом "життя" рідкої фази і не перевищує 25-30 % від загального часу перебування сировини в реакторі. Достатнім виявляється час перебування речовин, які розкладаються в гарячій зоні печі, що дорівнює 1,5-3,0 с.

За результатами наших досліджень, разом з НДІДІФ та Діпрохім розроблені дві технологічні схеми з переробки розбавлених відпрацьованих кислот. Доведена ефективність застосування тиску, кисневого дуття та сірководню. Подано схему, де разом вирішуються питання рекуперації енергії та очистки викидних газів. При тиску в системі 0,7 МПа вміст SO_2 в газах не більше 0,01 % за об'ємом. Питомий об'єм викидних газів дорівнює 430 $м^3/т H_2SO_4$. Переваги схеми: енерготехнологічність виробництва, відсутність шкідливих

викидів, можливість переробки різних видів відходів. Розроблена методика розрахунку мінімальних витрат енергії на створення тиску та виробництво кисню.

Технологічна схема, що працюватиме під атмосферним тиском і на повітряному дутті, дозволяє враховувати ускладнення, які пов'язані з утворенням надлишкового SO_3 . Характерні особливості такої схеми: двостадійність терморозкладу відпрацьованої кислоти у вертикальних агрегатах з виділенням зольних компонентів; високотемпературна конденсація продукційної сульфатної кислоти.

Основна кількість SO_3 , що утворилася у випалювальній печі, у вигляді H_2SO_4 конденсується при температурах 410-510 К. За цих умов вода ще знаходиться у пароподібному стані. Далі надлишкова волога конденсується. Конденсат є основним джерелом живлення теплоагенту водообороту промивного відділення. Ця схема дозволяє переробляти розбавлені відходи.

У четвертому розділі наведені результати, присвячені розробці і вивченню нового способу інтенсифікації виробництва ЕФК і технології переробки фосфогіпсу у цільові продукти, включно і комплексні добрива. Ці проблеми були пов'язані одна з одною.

Вивчені та систематизовані результати досліджень про вплив регуляторів кристалізації фосфогіпсу на інтенсивність процесів виробництва ЕФК. Експерименти провели з технічними ПАР за методом фізичного моделювання процесів у лабораторних і виробничих умовах. Особливостями нової технології є додавання ПАР на стадії сульфатнокислотного розкладання сировини та одержання регулятора кристалізації фосфогіпсу безпосередньо в цеху ЕФК. Це дозволило досягнути більш повного навантаження вузла фільтрації, витягнення з осаду вологи та водорозчинних P_2O_5 і F, здешевити сировинний компонент за рахунок відмови від дорогих технічних ПАР.

Переваги нового методу одержання ЕФК полягають в утворенні великих, добре сформованих ізометричних кристалів дигідрату сульфату кальцію (див. рис. 5). Висунутий механізм цього процесу, який відповідає висновкам двошарової теорії адсорбції. Це ми виявили за дослідженнями ізотерм адсорбції ПАР на синтетичному гіпсі, лабораторному та промисловому фосфогіпсі. На кристалах $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ утворення моношару молекул технічних ПАР завершується при $C_p^* = 0,7 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³, а другого шару - при $C_p^* = 7,5 \times 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³. Максимальна швидкість процесу кристалізації досягається при проміжних концентраціях ПАР, що складають

0,001-0,003 %.

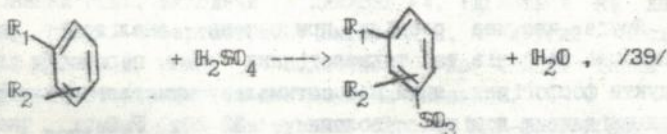
Механізм утворення крупних кристалів ми пояснюємо тим, що питомий силовий вплив ПАР на вузьких та довгих гранях білих високий, ніж на розлогих, і тому кристал зростає переважно з боку широких граней. У присутності ПАР знижується також число мікроярдіт в кристалів, що в залежності від поверхневого натягу рідкої фази пов'язано з міцелютворенням. Наші дослідження додецилсульфатом натрію показали, що міцелярні структури руйнуються при значеннях поверхневого натягу розчинів в межах $(26-30) \cdot 10^3$ Па/с. Ця галузь відповідає оптимальній нормі збитку ПАР, яка складає 0,130-0,220 кг/на 1 т P_2O_5 .

Удосконалено виробництво ЕФК за рахунок застосування неізоциторичного регулятора кристалізації фосфогіпсу, що одержали



Рис.5. Габітус і розміри кристалів дигідрату сульфату кальцію (з 120 - кратним збільшенням), що сформувались у присутності ПАР

з алкілбензоліної композиції фракції 613-773 К. Ця речовина є відходом Горлівського хімічного заводу. Ними вперше, разом з Е.О.Карповичем, В.А.Зотовою, П.В.Класеном та іншими співробітниками, розроблена та впроваджена нова технологічна схема цього процесу (див.рис.6). В реакторі 10 в умовах, які ми виявили, проходить процес сульфонування алкілбензолів з утворенням суміші моно- та діалкілфенілсульфокислот:



де R_1 , R_2 - алкільні лінійні радикали з числом атомів вуглецю в ланцюгу від 6 до 15.

Готову сульфомуку з реактора 10 подавали в екстрактор 19.

По відношенню до базового варіанта ступінь переходу P_2O_5 з сировини у фосфорну кислоту зріс на 11,3 %, а збитки корисних компонентів з фосфогіпсом зменшились (P_2O_5 (заг.) на 67,4 %.

компонентів з фосфогіпсом зменшились (P_2O_5 (заг.) - на 87,4, P_2O_5 (вод.) - на 69,6, F(вод.) - на 33,8 %). Якщо фосфогіпс вміщує 41-42 % загальної вологи, то ПАР - фосфогіпс - 29-35 %. За фізичними властивостями ПАР - фосфогіпс являє собою добре розсипчастий продукт, що не має тиксотропних властивостей. Це дозволило досягнути економії вологи до 90, фосфору до 20, фтору до 8, сульфатної кислоти до 70 кг/т P_2O_5 . Тому економічна ефективність процесу на одній нитці (Суми, Рівне, Бірменська) дорівнює 230 тис. крб. на рік.

Виявили також, що за рахунок зниження опору фільтрації осади відбувається значна економія енергоресурсів (вакуум у системі фільтрації зменшився з $(6-7) \cdot 10^3$ до $(3,5-4) \cdot 10^4$ Па). Тому потенційна можливість навантаження вузла фільтрації в двигратному процесі складає в перерахунку на апатит 50-55 т проти 38-40 т при іншому навантаженні екстрактора.

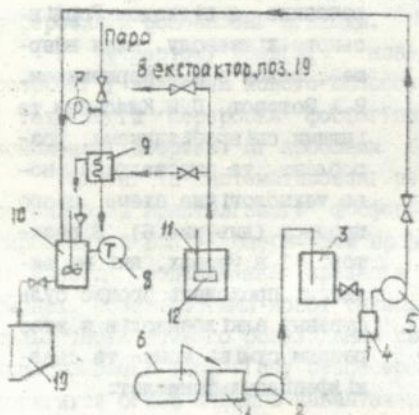


Рис.6. Технологічна схема установки для одержання регулятора кристалзації фосфогіпсу: 1,3,11 - сховище; 2,5,12 - насос; 4 - вологовідільник; 6 - цистерна; 7 - манометр; 8 - термометр; 9 - теплообмінник; 10 - сульфуратор; 19 - екстрактор

Друга частина розділу присвячена аналізу результатів досліджень процесів та технологічних схем переробки в цільові продукти фосфогіпсу, який має оптимальну кристалічну структуру і склад шкідливих домішок (вологи - 32-36, P_2O_5 (вод.) - 0,2-0,4, F(вод.) - 0,1-0,3 %). На цих стадіях виробництва також виникають ефекти ресурсозбереження: економія енергії, спрощення технології виробництва та поліпшення якості продуктів, що одержують.

Розробили технологію одержання і застосування меліоранту із ПАР-фосфогіпсу. У господарствах Криму, Харківської та Чернігівської областей УНДІГА випробував дві партії одержаного нами на СВО "Хімпром" ПАР-фосфогіпсу. При максимальній дозі внесення цього продукту у ґрунт (до 10 т/га) забруднення

навоколишнього середовища не було. Однак взаємодія меліоранту з ґрунтом дуже помітна (у колієдному комплексі поліпшився агрегатно-дисперсний стан ґрунту, збільшились вміст продуктивної вологи, об'ємна вага ґрунтів та коефіцієнт фільтрації, знизилась пронеси ні тратонакопичення). Економічний ефект від внесення ПАР-фосфогіпсу склав 43 крб. чистого доходу з 1 га, рентабельність - 73 %.

Найбільш якісним у технологічному плані є продукт 1 сорту, який ми одержали висушуванням фосфогіпсу на установці, що збудована на СВО "Хімпром" фірмою "Вавкос-BSH". Однак це виробництво нерентабельне через високі втрати енергії на сушіння та низьку насипну густину продукту (0,45-0,55 т/м³). Менша волога ПАР-фосфогіпсу і його своєрідна кристалічна структура дозволили нам уникнути вказаних недоліків (див.табл.5). Одержали кілька тисяч тонн меліоранту з підвищеною насипною вагою з порядком 0,72 - 1,10 т/м³. Дегідратований ПАР-фосфогіпс злежується помітно слабше, ніж приготований із звичайного фосфогіпсу.

Виявили також, що для регіонального розвитку доцільно переробляти фосфогіпс на в'язучі та вироби з них.

У новій технології, яку ми запропонували, виключається стадія відмивки та нейтралізації фосфогіпсу внаслідок достатньо низького вмісту в ньому F_2O_5 (вод.). Розробили технічні умови "В'язуче гіпсове високодисперсне із фосфогіпсу - дегідрату, одержаного з регулятором кристалізації фосфогіпсу (РКФ)". В основі технології лежить ретурна схема (див.рис.7) сушіння дегідрату. Вихідний сирий ПАР-фосфогіпс змішується з циркулюючим дегідратованим фосфогіпсом у змішувачі 1 і подається у трубу-сушарку 1. Дегідратований гіпс, виходячи із циклона 4, ділиться на два потоки. Один потік повертається у змішувач 2, а другий - після подрібнення з піском у млині 3 подається на склад. Такий спосіб захищений авторськими свідоцтвами на винаходи.

На нашу думку, при змішуванні сирого ПАР-фосфогіпсу з дегідратованим (температура 330-360 К) йде зв'язування вільної вологи. Видаляється також частина кристалізаційної вологи з утворенням розчинного ангідриду. При наступній гідратації і

Таблиця 5

Порівняльні властивості мелоранту 1 сорту (12,5 % вологи), що одержаний у трубі-сушарці

Показник	: Звичайний : фосфатітс	: ПАР-фосфатітс :
Навантаження за апатитом, т/г	33,9	40,1
Навантаження за мелорантом, т/г	37,5	37,5
Вміст домішок у фосфатітсі, %:		
P_2O_5 (заг.)	2,10	0,82
P_2O_5 (вод.)	1,70	0,27
F (заг.)	0,24	0,12
F (вод.)	0,20	0,07
H_2O	43,7	44,1
Насипна вага мелоранту, т/м ³	0,47	0,72
Витрати палива на сушіння, т.у.п./т	0,0390	0,0245
Витрати на транспортування, крб./т	1,56	0,63

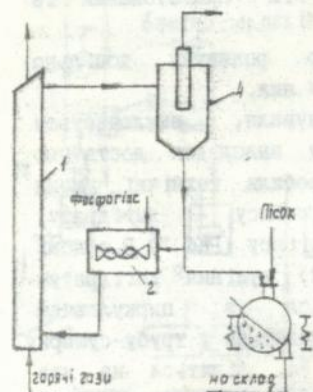


Рис. 7. Ретурна схема одержання β-в'язучого поліпшеної якості: 1 - труба-сушарка; 2 - змішувач; 3 - млин; 4 - циклон

Результати наших дослідів, показують, що розмелювання з піском істотно покращує якість в'язучого; знижується водоспоживання і підвищуються міцнісні характеристики виробів. Оптимальне співвідношення компонентів знаходиться в межах від 1 до 0,15-0,30. На нашу думку, позитивний вплив розмелювання в'язучого з піском пов'язаний із зростанням швидкостей процесу створення гідроксидів кальцію, що є основною в'язучою формою

повторній дегідратації цього компонента проходить ретроградація засвоєних форм P_2O_5 у тризаміщені сполуки. Швидкість цього процесу, як показують досліди інших авторів, збільшується при зменшенні вмісту P_2O_5 , підвищенні температури і тривалості обробки. У нас якраз і забезпечуються такі умови; тривалість процесу зростає за рахунок перебування матеріалу у змішувачі.

будівельних матеріалів та структуроутворення каменю.

ПАР, вміст яких у продукті досягає 0,014-0,025 %, є уповільнювачами процесу гідратації напівводного гіпсу. В результаті їх пластифікуючої дії знижується водопотреба при замішуванні, що приводить у відповідності до наших даних до зменшення пористості, ущільнення виробів; міцність та водостійкість каменю зростає.

Всі запропоновані заходи забезпечили міцність зразків каменю на стискування до 5-6 МПа. Додаткові переваги нового способу одержання випалювального в'язучого: понижені витрати (на 20-50%) легідратованого фосфогіпсу та зменшення вмісту в камені водорозчинного фтору (до 100 мг/кг).

Ми запропонували технологічну схему виробництва будівельного каменю, яка включає такі ділянки: сушіння шихти, розмелювання легідратованого фосфогіпсу, подрібнення бою силікатного виробництва, приготування бетону, формування та сушіння каменю. Міцність виробів досягала 1,8-2,8 МПа. Технологічний режим виявили за експериментальними даними та розробленими нами технічними умовами "Каміння бетонне стінове на фосфогіпсовому в'язучому", які відпрацьовували в умовах заводу силікатної цегли.

На дослідному заводі ДНДІБМ фосфогіпс, сформований нами в присутності ПАР, перероблювали в автоклавах гідротермальним методом у кислому та лужному середовищах. Утворювалась легкофльтруєча пульпа, тверда фаза якої являла собою суміш повдгогексагональних призматичних кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Після відділення від рідкої фази, сушіння і додаткового помелу на вібромліні одержали в'язуче, що відповідає марці 250 з підвищеною водостійкістю.

У зв'язку з цим ми запропонували безвідходну технологію переробки апатитового концентрату у фосфорну кислоту і високоміцні α -в'язучі. Розрахунки показали, що застосування ПАР на стадії одержання ЕЖК дозволяє виключити появу стічних вод у комплексній технології. Споживання "свіжої" води у два рази менше сумарної її витрати в обох виробництвах.

Розглянули також ряд непрямих методів раціонального використання сірковмісних ресурсів. Непряме ресурсозбереження ефективне у сфері створення і застосування повільнодіючих гранульованих і суспензованих рідких комплексних добрив. Важливою перевагою їх є вегетативно-синхронна подача поживних речовин. За нашими даними, технологічний процес одержання комплексних добрив

передбачає використання стандартних туків, N-P -фосфогіпсу, твердої і рідкої фракції гною. Це забезпечує знезараження гною, ефективне використання компонентів, економія ресурсів сірки.

Розглянули кінетику розчинення гранули пролонгованої дії. Знайдено рівняння, що виражає зв'язок між кількістю розчиненої мінеральної речовини, видом її, товщиною і дифузійним проникненням оболонки, часом розчинення. Одержані залежності дозволили описувати ті ділянки кінетичних кривих, де зберігається пропорційна залежність між швидкістю і часом розчинення гранул.

Розробили принципову схему одержання органо-мінерального компонента для формування твердих зовнішніх оболонок гранул добрив (до 40-60 % загальної маси). Додавка 10-15 % фосфаташвідрату сульфату кальцію не тільки збільшує міцність гранул, але й знизжує енергозатрати на підсушування напівпродукту.

Розробили нові конструкції апаратів для формування гранул комплексних добрив. Показали, що капсулування шарів доцільно здійснювати в апараті з плівковим розподільником рідини (див. рис. 8). Розріджений потік гранул, що поступає із бункера 12, пробиває зсередини за допомогою розкидача 9 куполоподібну рідинну плівку (наприклад, розчин полістиролу в хлороформі), яка витікає через зазор 7. Якість покриття перевірена у процесі гідрофобізації насіння кукурудзи (впровадження О.І. Краєвського); його поверхня покривається повністю рівномірною плівкою товщиною на зрізі 0,07-0,10 мм.

Запропоновано нову технологію одержання суспензованих рідких комплексних добрив. За базу прийняли схему, що розроблена фірмою Ferguson. Ця схема орієнтується на використання свіжої води, оскільки бентоніти як стабілізатори суспензії чутливі до домішок і електролітів у воді. Нами показано, що замість свіжої води можна використовувати рідкі відходи тваринництва. Знайшли склад і послідовність подачі компонентів, які дають можливість одержання стабільної суспензії (вміст N -12 %, P_2O_5 -12 %, K_2O -12 %): стічна вода, моноамонійфосфат, аміачна вода, хлорид калію, фосфогіпс, карбамід. Термін стабільності суспензії - до 30 діб, процент просвітлення - менше 10 %. Крупні кристали не утворюються.

Знайдена оптимальна кількість фосфогіпсу, що необхідна для одержання стійкої суспензії. Тверді завісі стоків (більше 6 % їх практично не осаджується) виявили стабілізуючу дію.

У п'ятому розділі розглянули результати оцінок ефективності розроблених технологій. Конкурентоспроможність нових методів

виявили на основі розрахунків народногосподарських втрат та прибутків, що виникають від їх впровадження. Лише ці фактори виявляють, чи є виправданими зусилля підприємств, спрямовані на комплексне використання ресурсів.

У розділі зроблена спроба структурування всього комплексу завдань, що виникають, узагальнення методів їх вирішення. Показано, що оптимальне технологічне рішення можливе лише в рамках комплексу проблем, що розглядаються як єдина група народногоспо-

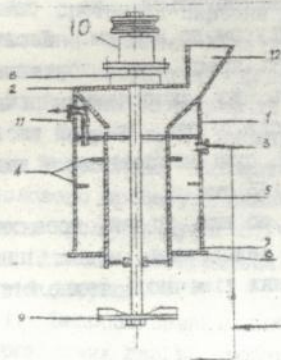


Рис.8. Апарат з плівковим розпилювачем рідини для капсулування гранул:
1 - корпус; 2 - кришка; 3 - патрубок; 4 - кільце; 5 - циліндр; 6 - диск; 7 - кільцевий ззор; 8,10 - регулювальний пристрій; 9 - розкидач гранул; 11 - приймальна камера; 12 - бункер

дарських завдань. Тому вибір альтернативних технологічних варіантів здійснювали за допомогою критерію підвищення продуктивності праці $\Delta \Pi_{II}$:

$$\Delta \Pi_{II} = \frac{(D_1 + \Delta U_1) - (C_1 - E_H \cdot K_1)}{Ч_{\text{баз}} - \Delta Ч_{11} + \Delta Ч_{21}} - \Pi_{\text{баз}} \cdot \quad / 40 /$$

де D_1 - річний прибуток від поліпшення виробничих результатів; ΔU_1 - скорочення економічного збитку від забруднення середовища; C_1, K_1 - експлуатаційні та капітальні витрати на організацію безвідходного виробництва; $Ч_{\text{баз}}$ - базисна чисельність промислово-виробничого персоналу; $\Delta Ч_{11}, \Delta Ч_{21}$ - збільшення та приріст робочої сили, що викликані реконструкцією; $\Pi_{\text{баз}}$ - базисна продуктивність праці.

Зроблена спроба пов'язати цей критерій із конструкторсько-технологічними та еколого-економічними характеристиками розроблених процесів. Ураховані топологія і складові ефективності схем та багаторівневість їх організації аж до масштабів територіально-виробничого комплексу.

Розроблена також методика з визначення обсягу випуску і асортименту нових продуктів із відходів. Оцінили розміри прибутку, оці-

економічних збитків навколишньому середовищу, капітальних та експлуатаційних вкладень на організацію заходів з комплексного використання сировини.

Для умов СВО "Хімпром" визначити таку структуру використання вторинних сірковмісних ресурсів (в % від загальної їх кількості): пілогозоочистка (7-10%), переробка на сульфатну кислоту і вапно (40 %-45 %), одержання комплексних добрив (5-7 %), виробництво будівельних каменів (40-50 %).

Продукти, що виробляються, використовуються на самому підприємстві або в прилеглому регіоні радіусом до 300 км. Досягаються прибуток та підвищення продуктивності праці, що дорівнюють 12-13 %. Заміна сірки відходами приводить до скорочення річних викидів:кислих стоків -на 702 тис. м³,окисів сірки - на 1-8 тис.т, твердих відходів - на 1,2 млн. т, що в сумі відповідає відвернутим витратам природної сірки масою 164-165 тис.т.

Введені результати свідчать про те, що для цієї проектних досліджень можуть бути розроблені майже задовільні моделі, які будуються на основі закономірностей сучасних хімічної технології, економіки та промислової екології.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У дисертації викладені результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів, що застосовуються у сучасних виробництвах, де утворюються і підлягають технологічній переробці вторинні сульфат-іоновмісні ресурси.Розроблені теорії і моделі їх кінетичного та технологічного розрахунків, які дозволяють синтезувати надійну техніку і схеми та забезпечують знешкодження і утилізацію відходів, регенерацію і рециркуляцію сульфатної кислоти, використання мінімуму споживання природної сірки. Комплексний підхід проявляється в збалансованому використанні розроблених технологічних схем, застосуванні різних сірковмісних ресурсів та відходів інших виробництв, поліпшенні споживацьких і екологічних характеристик продуктів, що випускаються, оптимізації асортименту і обсягу їх випуску. Застосування продуктів, що одержують, сприяє досягненню прибутку, розвитку виробничих сил та охороні природи.Коротко результати можна сформулювати таким чином:

1. Показана перспективність розробки, дослідження та впровадження процесів переробки вторинних сульфат-іоновмісних ресурсів, що застосовуються у виробництві фосфорних добрив та

двоокису титану, з одержанням залізозмісних пігментів і коагулянтів, окисів сірки, фосфогіпсу, фосфогіпсових в'язучих, меліорантів та каменів, комплексних добрив.

2. Розроблений новий метод очистки кисневмісних газів від окисів сірки, який відрізняється тим, що обробку газів, які відходять, проводять при температурі 320-360 К водним розчином суміші сульфатів заліза. Проведено розрахунково-експериментальне дослідження кінетики цього процесу, який проходить у дво- та три-фазній системі. Вивчена кінетика окремих реакцій окислення-відновлення заліза. Кінетичними дослідженнями підтверджена справедливості висунутих фізичних уявлень про механізм процесу.

3. Вивчена кінетика та технологія процесу вилучення окисів сірки та пилу Pb_2 з прожарювальних газів виробництва двоокису титану. Розроблена математична модель та методика розрахунку промислового процесу. Показано, що схема дозволяє використовувати купорос, кислоти та лужні стічні води того ж виробництва, переробляти суспензії, що утворюються. Розробка впроваджена на Сумській суконній фабриці.

4. Запропоновані нові конструкції апаратів для очистки прожарювальних газів розчинами сульфатів заліза, що працюють у режимі розвинутої вільної турбулентності і відрізняються тим, що з метою інтенсифікації масообміну та усунення випадання твердої фази обладнані обертовими об'ємними розпилювачами. Знайдено, що в апараті нової конструкції в 3-4 рази знижуються кількості зрешуючого розчину та енергозатрати на розпилення рідини.

5. Розроблений новий метод одержання сульфату заліза $FeSO_4$ із відходів виробництва двоокису титану, який відрізняється тим, що розчин сульфату заліза $FeSO_4$ окислюється викидними газами, які містять кисень та окиси сірки. Показано, що у розчині стійко накопичується Fe^{3+} . Коагулянти на цій основі задовольняють вимоги технології очистки стічних вод міст Харкова, Сум та Москви.

6. Розроблений новий метод одержання термостійких залізотитанових пігментів, який відрізняється тим, що за матеріали для їх одержання використовують гази, які відходять, і суспензії, що утворюються в процесі пілогоазоочистки прожарювальних газів. Фарби, що містять ці пігменти, задовольняють вимоги лакофарбової та паперової промисловостей.

7. Запропонована узагальнена модель кінетики процесу термічного розщеплення сульфатної кислоти та її похідних. Доведено, що на цій основі буде створена модель технологічного

процесу, яка дозволяє визначити час протікання лімітуючого ступеня в залежності від конструкційних та технологічних змінних. Теоретичні результати підтверджуються експериментальними дослідженнями кінетики процесу розщеплення відходів виробництва акрилових сполук. Результати досліджень впроваджені в НДІДіФ та застосовані при розробці схем з утилізації розбавлених сульфатних кислот.

8. Досліджений новий спосіб одержання екстракційної фосфорної кислоти, який відрізняється тим, що сульфатнокислотне розщеплення фосфатної сировини впроваджується з домішками регулятора кристалізації фосфогіпсу, що одержується безпосередньо в цеху ВК на основі висококиплячих фракцій алкілбензолів і супроводжується зміною габітусу кристалів гіпсу. Показано, що це значно скорочує споживання енергії, сульфатної кислоти, фтору і фосфору, зменшує у фосфогіпсі вміст загальної вологи, водорозчинних сполук фосфору і фтору. Процес впроваджений у виробництві (Суми, Вірменськ, Рівне).

9. Розроблена ресурсозберігаюча технологія одержання і застосування мелорантів з новими властивостями, яка відрізняється тим, що у фосфогіпс перед його дегідратацією вводять домішки моно- і діалкілфенілсульфонатів. Знайдено, що у промисловій трубі-сушарці одержують мелорант 1 сорту з підвищеною настипною вагою 0,85-1,10 т/м³.

10. Випробувана технологія виробництва фосфогіпсового α-в'язучого. Встановлено (ВНДІЕМ), що одержується високоміцний продукт з підвищеною водостійкістю. Подана схема суцільного безстічного виробництва ВК і автоклавного в'язучого.

11. Запропонована і вивчена нова технологія виробництва β-в'язучого, яка відрізняється тим, що перед сушінням до вихідного фосфогіпсу додавають зневоднений фосфогіпс, а дегідратований продукт розмелюють з піском. Показано, що у цьому випадку можливе одержання високоякісного в'язучого без спеціальної відмивки і нейтралізації фосфогіпсу. Розроблені технічні умови на одержання в'язучого з регулятором кристалізації фосфогіпсу.

12. Запропонована технологія одержання каменю із нового в'язучого та відходів заводу силікатної цегли. Знайдено, що міцність виробів досягає 1,8-2,8 МПа. Розроблені технічні умови на виробництво каміння бетонного на фосфогіпсовому в'язучому.

13. Запропоновані технології одержання гранульованих та суспензованих комплексних добрив із фосфогіпсу, туків та гною. Вивчена кінетика формування та розчинення гранул комплексних добрив. Запропоновані машини та апарати для їх виготовлення. Наведена

нова технологія рекультивації ґрунтів за допомогою фосфогіпсу. Показано, що впровадження цих засобів приводить до скорочення втрат сульфатної кислоти на одержання мінеральних добрив.

14. Запропоновані методика та економіко-математичні моделі для розрахунку і оцінки народногосподарської ефективності нових заходів з комплексного використання вторинних сульфат-іоновмісних ресурсів. Показана можливість застосування цих моделей для розробки ресурсозберігаючого виробництва та визначення оптимального варіанта технологічної переробки відходів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИСЛАДЕНИЙ
В НАСТУПНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЯХ

1. Звягинцев Г.Л. Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением: Монография /Под ред.акад.В.И.Атрощенко.-Х.:Вища шк., 1974. - С.4-27.
- 2.Звягинцев Г.Л. Промышленная экология и технология утилизации отходов: Монография -Х. : Вища шк. ХГУ, 1986.- 144 с.
- 3.Звягинцев Г.Л., Ломакина Г.Г., Зайцева В.Г. Эффективный коагулянт. Гор. хоз-во Украины. - 1981. - Т 4. - С. 16.
4. Карпович Э.А., Звягинцев Г.Л. Об использовании поверхностно-активных веществ при промышленном получении экстракционной фосфорной кислоты. Хим. пром-сть. - 1981. - № 7. - С. 540.
5. Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В., Карпович Э.А. Кинетика абсорбции при утилизации отходов производства минеральных пигментов."Изв. вузов. Химия и хим. технология".- 1982. - Т. 25, вып.3. - С. 79.
- 6.Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В., Карпович Э.А. и др. Выбор структуры и метода расчета абсорбционного узла для очистки газов прокалочных печей."Изв.вузов. Химия и хим. технология". - 1982. - Т. 25, вып. 1. - С. 114-117.
7. Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В., Атрощенко В.И. и др. Промышленные испытания процесса улавливания диоксида серы растворами железного купороса. Хим. пром-сть. - 1983. - № 9. - С. 31-34.
8. Звягинцев Г.Л. Промышленное исследование процесса абсорбции окислов серы железосодержащими сточными водами. Хим. пром-сть. - 1984. - № 9. - С. 34-35.
9. Корчагин И.М., Звягинцев Г.Л., Золотарев А.Е., Саенко Н.Д. Сравнительная оценка установок по переработке гидролизной кислоты. Автоматизация, моделирование и аппаратурное оформление

- процессов : Тр. НИИУФ. - 1985. - Вып. 248. - С. 38-45.
10. Корчагин Н.М., Звягинцев Г.Л., Золотарев Е.Д. и др. Народнo-хозяйственная эффективность установок для регенерации вспомогательных реагентов из отходов. Там же. - С. 146-152.
11. Кононенко Н.П., Вакал С.В., Звягинцев Г.Л. и др. Расчет фракционного состава минеральных удобрений, формируемых на тарельчатых грануляторах. "Изв. вузов. Химия и хим.технология". - 1985. - Т. 28, вып. 11. - С. 119-121.
12. Звягинцев Г.Л. Периодическая зависимость токсических свойств элементов от заряда ядра их атома. "Изв.вузов. Химия и хим.технология". - 1985. - Т.28, вып.3 - С. 119-119.
13. Звягинцев Г.Л., Корчагин Н.М., Ломакина Г.Г. Получение из промышленных отходов предприятий железосодержащих коагулянтов. Химия и технология воды. - 1986. - Т. 8. № 5. - С. 91.
14. Звягинцев Г.Л. Дослідження і розробка технології комплексного використання вторинних сульфат-іоновмісних ресурсів України // Вісник Сумського державного університету.-Суми: СумДУ, 1994, № 1.
15. А.с. № 743708 СССР, МКИ³ В 01 Д 53/18. Массообменный аппарат / Г.Л.Звягинцев и др. -Опубл. БИ № 24, 1980.
16. А.с. № 713828 СССР, МКИ³ С 01 В 25/22. Способ получения фосфорной кислоты и дигидрата сульфата кальция / Г.Л.Звягинцев и др. -Опубл. БИ № 5, 1980.
17. А.с. № 880973 СССР, МКИ³ С 01 В 25/255. Способ получения фосфорной кислоты и дигидрата сульфата кальция / Г.Л.Звягинцев и др. -Опубл. БИ № 42, 1981.
18. А.с. № 802338 СССР, МКИ³ С 09 Б 1/22. Способ получения железотитановых пигментов / Г.Л.Звягинцев и др.-Опубл. БИ № 5, 1981.
19. А.с.889060 СССР, МКИ³ В 01 Д 47/10. Массообменный аппарат /Г.Л.Звягинцев и др.- Опубл. БИ № 46, 1981.
20. А.с. № 929671 СССР, МКИ³ С 09 Б 1/36. Способ получения железотитановых пигментов / Г.Л.Звягинцев и др. - Опубл. БИ № 19, 1982.
21. А.с. № 966016 СССР, МКИ³ С 01 Б 49/14. Способ получения сульфата железа (III) / Г.Л.Звягинцев и др. - Опубл. БИ № 38 1982.
22. А.с. № 1011140 СССР, МКИ³ В 01 Д 3/20. Пленочный распределитель жидкости /Г.Л.Звягинцев и др.- Опубл. БИ № 14, 1983.-N 14.- С. 16.
23. А.с. № 1108709 СССР, МКИ³ С 01 В 25/22. Способ получения фосфорной кислоты / Г.Л.Звягинцев и др. - Изд. с гриф. ДСП, 1984. -
24. А.с. № 1456357, МКИ³ С 01 Б 11/46. Способ получения фосфогибса / Г.Л.Звягинцев и др.- Опубл. БИ № 5, 1987.

25. А.с. №1362494, МКИ⁴ А 01 В 01, J 2/14. Тарельчатый гранулятор / Г.Л.Звягинцев и др. - Оpubл. БИ № 48, 1987.
26. А.с. № 1376965 СССР, МКИ⁴ А 01 В 79/00, 79/02. Способ рекультивации нарушенных земель / Г.Л.Звягинцев и др. - Оpubл. БИ № 8, 1988.
27. А.с. № 1592281 СССР МКИ³ С 01 F 11/46. Способ получения гипсового вяжущего из фосфогипса / Г.Л.Звягинцев и др. - Оpubл. БИ № 34, 1990.
28. А.с. № 1605957 СССР, МКИ⁴ А 01 В 79/00, 79/02. Способ рекультивации нарушенных земель / Г.Л. Звягинцев и др. - Оpubл. БИ № 42, 1990.
29. А.с. № 1723066, МКИ³ С 04 В 11/02, С 01 F 11/46. Способ получения гипсового вяжущего из фосфогипса / Г.Л. Звягинцев и др. - Оpubл. БИ № 12, 1992.
30. Звягинцев Г.Л. Эффективность жидкостного восстановления Fe в процессах сероочистки отбросных газов. Пути совершенствования, интенсификации и повышения надежности аппаратов в основной химии // Материалы 11 Всесоюз. научно-техн. совещ. - Сумг, 1982. - Ч.2. - С. 243-246.
31. Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В. Системный подход к исследованию оборудования газоочистных установок с ориентацией на оптимизацию решения. Современные машины и аппараты химических производств // Тез. докл. Всесоюз. научн. конф. - Чирчик, 1983. - Ч.8.
32. Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В. О методе исследования реакторов с помощью их представительных элементов // Тез. докл. 8 Всесоюз. конф. по хим. реакторам, 1983. - Чимкент, 1983. С.292.
33. Звягинцев Г.Л. О моделировании, технико-экономической оптимизации иерархической системы для очистки отработанных газов в производстве двуокиси титана. Современные машины и аппараты химических производств // Материалы 11 Всесоюз. конф. - Чимкент, 1980. - Т.1. - С.177.
34. Звягинцев Г.Л., Стрельцов В.В., Сбруев Н.Г. Информационное обеспечение и оптимизация безотходной технологии производства двуокиси титана // Материалы X11 Всесоюз. научно-техн. конф. по техн. неорг. в-в и мин. удобр. - Чимкент, 1981. - Т.1. - С.567.
35. Звягинцев Г.Л. Техничко-экономическая оценка эффективности химической техники и решение экологических задач. Современные машины и аппараты химических производств // Материалы 1У Всесоюз. конф. - Чимкент, 1987.
36. Звягинцев Г.Л., Саенко Н.Д., Чубур В.В. и др. Кинетический анализ процесса термического разложения компонентов отработанной

серной кислоты. Утилизация жидких серноокислотных отходов // Тез.докл. Всесоюзн. совещ. - Пермь, 1984.

37. Звягинцев Г.Л. Методы анализа эффективности и пути интенсификации процесса в промышленной экологии // Тез.докл. VII Всесоюзн. конф. по техн. неорг. в-в и мин. удобр. - Дзержинск, 1985.

Zvyagintzev G.L. The investigation and developing the technologies of complex processing the secondary sulfurcontaining raw materials into purpase products.

The thesis is the manuscript and is represented for searching the scientific degrec of Doktor of Technical sciences majoring in specialization № 051701 - the technology of non - organic substances, Kharkov State Politechnical University, amarkov, 1995.

There was performed a complex of calculation, theoretical, analytical and experimental investigations of thermal dissociation processes of exhast sulphuric acid, of temper gas sulphur cleaning ou solutions of ferro-sulphates, of extractional phosphorus acid and of phospho-gypsum production with regulator of 1st crystalization in order to receive iron-containing pigments and coagulants, sulphur oxides, complex fertilligers, phospho-gypsum meliorants, binding and building stones.

Scientific novelty of investigation results and technological solutions, received on their base, has been confirmed by Authors Certificates. Some processes were applied in industry with real economic effect.

Звягинцев Г.Л. Исследование и разработка технологии комплексной переработки вторичных серосодержащих ресурсов в целевые продукты.

Диссертация является рукописью и подана на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1995.

Выполнен комплекс расчетно-теоретических и экспериментальных исследований процессов термолитиза серной кислоты, сероочистки газов растворами сульфатов железа, производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфогипса в присутствии регулятора его кристаллизации с получением железосодержащих пигментов и коагулянтов, оксидов серы, комплексных удобрений, фосфогипсовых меллиорантов, вяжущих и строительных камней.

Научная новизна результатов исследований и принятых на их основе технологических решений подтверждены авторскими свидетельствами на изобретения. Некоторые процессы внедрены в производство с реальным экономическим эффектом.

К Л Ю Ч О В І С Л О В А

Вторинні сульфат-іоновмісні ресурси, термічне розщеплення відрецьованої сульфатної кислоти, хемосорбція оксидів сірки сульфатами заліза, регулятор кристалізації фосфогіпсу.

Р.В.Григор'єв

Підп. до друку 6.02.95 Формат 60x34 1/16.

Папір друк. Друк офсетний.

Умов. - друк. аркушів - 2. Тираж 120.

Заказ № 74 . Безкоштовно.

"Ризоцентр" СумДУ. 244007, Суми, вул.Римського-Корсакова,2

456066

