

硝酸铈铵生产“无废工艺”设计

邓建国

(四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘要:分析了传统硝酸铈铵工业生产过程的废气、废水、废渣及粉尘对人体和周围环境的影响。运用“无废工艺”原理,对某厂 400 t/a 硝酸铈铵生产工艺进行设计,合理进行工艺布局,该工艺中水资源实现闭路循环,无废气外排,废料也得到综合利用,具有良好的经济效益和社会效益。

关键词:无废工艺;硝酸铈铵;污染;环境

中图分类号:TQ113.7

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)05-0067-03

Design of non-waste technology in ammonium ceric nitrate production

DENG Jian-guo

(Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The effects of exhaust gas, waste water, waste residue and dust generated by the conventional ammonium ceric nitrate production process on human body and the surrounding environment are analyzed. The principle of non-waste technology is applied in the technological design and process layout in a factory with the ammonium ceric nitrate production capacity of 400 t/a. The new process enables water resources to circulate within a closed circuit, and it has no discharge of exhaust gas released to the outside and comprehensive utilization of waste residue materialized, as a result, it will bring about both economic benefits and social benefits.

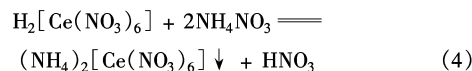
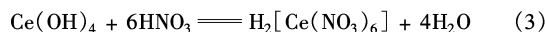
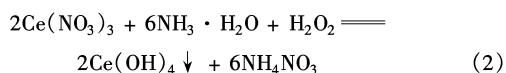
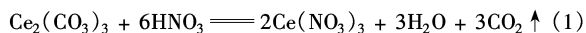
Key words: non-waste technology; ammonium ceric nitrate; pollution; environment

“无废工艺”是一类新的生产方法,在这类方法中,所有的原料和能源在原料资源—生产—消费—二次原料资源的循环中得到最合理和综合的利用,同时对环境的任何作用都不致破坏它的正常功能^[1]。从物质转化的角度出发,以原料的综合利用为中心,考察原料开发—产品设计—生产—消费—回收二次资源的全过程,实现物料在各个可能层次上的闭合循环。

基于工业生产的最优模式——“无废工艺”生产模式,结合稀土化工生产实际情况,笔者在设计某厂 400 t/a 高纯硝酸铈铵(CAN)工艺过程中运用了“无废工艺”生产模式,取得了良好的经济效益和环境效益,该模式在稀土化工工艺设计中具有广泛应用价值。

1 传统工艺模式下硝酸铈铵工业生产对环境的危害

在传统工艺模式中,硝酸铈铵的一般合成工艺反应方程式如下^[2]:



由以上反应方程式可看出,在传统工艺中,合成氢氧化铈时产生硝酸铵废液;在热的浓硝酸溶解前驱体氢氧化铈时产生硝酸雾和氮氧化物;同时产生副产物氧气、水和二氧化碳,因此,在工业生产中,该工艺方法存在资源消耗大、生产成本低、环境污染严重、作业条件差等缺点。

在传统工艺模式下,CAN 工业生产对环境的污染源主要体现在废气污染、废水污染和废渣污染等几方面。这些污染对环境的危害主要体现在以下几个方面。

1.1 废气污染的危害

CAN 工厂废气污染物一般产生于碳酸铈硝酸溶解、氢氧化铈(IV)制备和氢氧化铈(IV)硝酸溶解、硝酸铈铵结晶合成等生产环节中。根据调查,CAN 工厂中某些主要设备及作业点的有害气体浓度很高,具体数值见表 1。如此大的废气污染物,对人员健康、产品质量和设备正常运行都将造成严重危害。

表 1 主要生产作业点的废气浓度

序号	发生过程	废气质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
1	碳酸铈酸溶	3000 ~ 3200
2	氢氧化铈(IV)制备	5000
3	氢氧化铈(IV)酸溶	2500 ~ 3000
4	硝酸铈铵结晶合成	6000 ~ 6500

1.2 水污染的危害

在传统工艺模式下, CAN 厂每生产 1 t 纯硝酸铈铵消耗 60 ~ 70 t。在生产过程中产生夹杂各种杂质的工业废水。一般来说, CAN 厂排出的污水含有大量的氨氮、硝酸根离子、铵离子、硝酸铵废液等污染物质。据包头有关部门统计^[3], 包头地区各家稀土企业每年产生的各类废水约 1 000 万 t。废水中的含氮质量浓度约为 5 g/L, 超出国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的氨氮二级排放标准(25 mg/L)近 200 倍。这些废水大部分未经有效治理而排放, 一方面使污染源中的生物难以生存; 另一方面, 若人类饮用了这种水或者食用了该水中的生物或者此水灌溉的农作物, 极有可能患上各种疾病^[4]。

1.3 废渣及粉尘污染的危害

在稀土硝酸铈铵传统工艺生产过程中产生废渣主要是硝酸铵和少量的不溶渣。硝酸铵往往用水稀释后与水一同混排; 而含有其他稀土及 Si、Fe、Pb、Al、Ca 等杂质废渣任意堆放。

CAN 生产过程中往往有大量硝酸铵产生, 主要产生在 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 制备工序和 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 结晶工序, 产生的硝酸铵应浓缩回收利用, 否则易造成水体污染, 而在碳酸铈硝酸溶解过程中产生的不溶废渣呈酸性, pH 为 4.0 ~ 4.5, 而且总 α 放射性活度为 6.26×10^5 Bq/kg, 总 β 放射性活度为 5.39×10^4 Bq/kg, 超过国家标准 (7.4×10^4 Bq/kg), 属于低放射性废渣。按国家规定应建渣库回收封存, 以免造成二次扩散, 对环境造成污染^[5]。另外, 在稀土硝酸铈铵干燥过程中产生含铈离子粉尘, 铈离子可促进心肌细胞老化。作业人员长期接触稀土粉尘不但能引起细支气管、肺泡和肺间质的组织学反应, 还能使接触者发生尘肺^[6]。

2 在 CAN 工艺设计中实现“无废工艺”

基于以上分析, 笔者在进行某厂产能 400 t/a 高纯度 CAN 生产工艺设计过程中, 将“无废工艺”理念应用到该厂的设计中, 将环境保护和资源的循环利用

融入到该厂工艺设计的每一个环节中。

2.1 水资源综合利用

在设计过程中, 考虑到该厂生产过程中比较容易实现的物料闭路循环是组织闭路用水循环, 最终达到无废水排放的目标。根据“无废工艺”的概念, 合理的工业用水原则应该是: 供水、用水、净水一体化; 利用经过适当处理的生产废水、厂区地表水作为生产用水的水源, 减少生产用水, 一水多用、分质串用, 净水的目的不为“排”而为用。在此原则的基础上将厂内废水按该方法进行处理: 氢氧化铈氧化时产生的冷却废水和硝酸溶解及晶体合成中所用蒸汽冷凝后形成的废水分别引出, 然后与厂区地表水汇合进入多级沉降池中, 经处理的水源再次回用于清洗车间地面、设备以及用于反应釜夹套中作冷却水使用, 其工艺流程如图 1 所示。

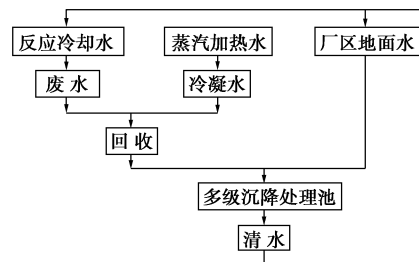


图 1 CAN 生产过程水资源综合利用

2.2 废气处理及利用

在工艺设计过程中, 遵循“无废工艺”原则, 在废气的防止方面: ①生产过程中所有反应于负压(-0.8 MPa)条件下在反应釜中进行操作, 从而杜绝了反应釜内气体外逸; ②严格按照物料衡算结果添加各反应原料, 如硝酸铵的添加量即为理论量; ③采用特殊工艺进行物料添加, 如氢氧化铈(IV)氧化

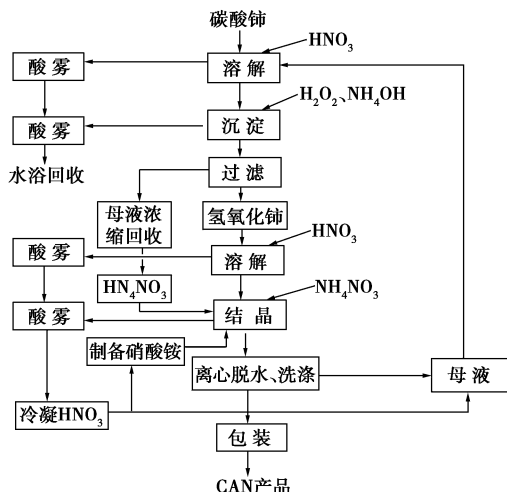


图 2 CAN 生产工艺流程

制备过程中,首先在低温下加入硝酸铈(Ⅲ),而后一次性加入双氧水,再采用喷淋工艺加入氨水;④对于在反应中产生的废气经钛列管冷却器冷凝回收,最终将各处收集的废气经浓缩处理后再次加入配料中使用。其生产工艺流程如图2所示。

2.3 废料转化利用

CAN生产过程中,原料经过加工后全部转化为产品而不产出废料,这种工艺不普遍,更常见的是随着产品的生产而产生一定数量的废料。鉴于此,在设计过程中选用了先进的工艺技术与设备。一方面提高了产品的质量,减少了各类污染物的产生。另一方面又可为废弃物的综合利用奠定基础。在CAN蒸发浓缩过程形成的带酸蒸汽,采取负压浓缩配置钛管冷却器,使带酸蒸汽得到冷凝回收,回收的稀酸液用于碳酸铈的溶解;而 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 合成中产生的 NH_4NO_3 废料先收集,经浓缩后再与补充的 NH_4NO_3 一同用于硝酸铈铵的结晶合成中,其工艺如图如2所示。

2.4 合理利用工艺布局

除上述介绍在CAN设计过程中对废气、废水、废渣及粉尘的局部处理方法外,该厂在进行厂房的整体设计布局时,运用“无废工艺”原理,结合常年风向、地表水、周围环境以及工艺流程等情况进行全面综合分析。将工厂办公大楼、研究室置于厂前区上风向,生产车间置于工厂下风向。同时,在工厂内种植抗污树种,充分发挥园林植物在吸收有毒气体、阻滞粉尘、减消噪声等方面的综合功能,协调工业生产与环境的关系,工厂内绿化带面积占总面积的40%。

3 结论

采用“无废工艺”对某厂400 t/a硝酸铈铵生产

线进行工艺设计并经使用,该项目产生的微量 CO_2 、 O_2 等废气经吸收净化处理后,污染物的排放浓度均大大低于国家排放标准中规定的标准限值,对周围大气环境无明显污染影响,可见整个生产线的废气浓度明显降低了。根据前述分析可得出如下结论:

(1)积极倡导“无废工艺”生产模式在化工工艺设计中的应用。由“少废”工艺逐步向“无废工艺”转化,并加以推广,使之产生更广泛的社会效益和经济效益。

(2)该生产线使用“无废工艺”工业生产模式后,无论是工作环境和厂区周边生态环境比传统工业生产模式都有了显著的改善。

(3)“无废工艺”在CAN工厂的设计和中的应用保证了产品的高纯度(稀土氧化物总量 $\text{TREO} > 99.99\%$,浊度 $\text{NTU} \leq 0.8$),为企业创造了良好的经济和社会效应。

(4)“无废工艺”可全面提高稀土深加工企业的环境管理水平,使资源的可持续利用、人类的可持续发展变为现实。

参考文献

- [1] 席德立. 工业发展的新模式: 无废工艺[M]//环境科学. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [2] 钟学明. 硝酸铈铵绿色化学工艺与传统工艺的对比[J]. 江西化工, 2005(3): 79-81.
- [3] 白丽娜. 包头市稀土产业发展中的环境污染问题和治理整顿[J]. 稀土信息, 2000(11): 15-17.
- [4] 王国珍. 我国稀土采选冶炼环境污染及对减少污染的建议[J]. 四川稀土, 2006(3): 2-8.
- [5] 林河成. 稀土氧化物生产的工业实践[J]. 湿法冶金, 2000, 19(1): 35-40.
- [6] 肖纪美, 霍明远. 中国稀土理论与应用研究[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. ■

2008 全国精馏技术交流与展示大会

精馏是石油化工、有机化工、精细化工、制药、化纤等行业生产过程中最重要的单元之一,是产品分离、提纯的重要手段,在生产中对产品的质量、生产效率、能耗等具有举足轻重的影响。为提升现有生产技术,促进化工行业节能降耗、扩能生产及科技进步,中国化工信息中心和中国石油和化工勘察设计协会化学工程设计专业委员会决定于2008年6月联合举办“2008年全国精馏技术交流与展示大会”。会议期间将邀请权威专家介绍国内外精馏技术发展现状、发展方向、精馏过程强化手段、国产化大型精馏技术面临的机遇与挑战、精馏塔的扩能改造成功案例等,并邀请设计院及在该领域领先的跨国公司做相关的报告,同时将展示一批极具推广价值的新技术、新设备。本次会议将采取专题报告+小型展览+征文+专利汇编相结合的形式,以促进

与会代表之间进行充分的交流及洽谈。其中征文通过终审后将在2008年《现代化工》增刊(中文核心期刊)上正式发表。欢迎国内外精馏技术的研发机构、有关设计院、精馏设备制造企业、精馏技术和设备应用企业等单位的代表踊跃投稿并参会。详见《现代化工》网站。

会议目前正在招商中,有意参与会议合作的单位请尽快联系!

联系方式:中国化工信息中心《现代化工》编辑部
联系地址:北京安外小关街53号化信大厦B座(100029)
联系人:杨瑞影
电话:010-64444095,64444090
投稿邮箱:yangry@cheminfo.gov.cn
网址:http://www.xdhg.com.cn