

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
по учебной дисциплине вариативной части
профессионального цикла

“ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ”

СОДЕРЖАНИЕ

с.

Введение

- 1 Очистка газовых выбросов от диоксида серы
 - 1.1 Известковый и известняковый методы очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.2 Аммиачные методы очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.2.1 Описание технологической схемы комбинированного аммиачного метода очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.2.2 Описание технологической схемы аммиачно – фосфорнокислотного метода очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.2.3 Описание технологической схемы аммиачно - сернокислотного метода очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.3 Сухие марганцевые методы очистки газовых выбросов от SO_2
 - 1.3.1 Описание технологической схемы процесса «ДАР - марганец»
 - 1.3.2 Описание «марганцевого процесса» для очистки газа от SO_2
 - 1.4 Каталитические (контактные) методы очистки газов от SO_2
 - 1.4.1 Контактный метод поглощения диоксида серы на ванадиевом катализаторе
 - 1.4.2 Контактный метод с получением сульфата аммония
- 2 Очистка газовых выбросов от сероводорода и сероорганических соединений
 - 2.1 Краткая характеристика веществ
 - 2.2 Железо-содовый метод очистки газовых выбросов от сероводорода
 - 2.3 Щелочно-гидрохиноновый метод очистки газовых выбросов от сероводорода
 - 2.4 Очистка газовых выбросов от сероводорода активированным углем
 - 2.5 Сероочистка газовых выбросов с помощью цеолитов
 - 2.6 Сероочистка поглотителями на основе оксида цинка
- 3 Извлечение диоксида углерода из газовых смесей

- 3.1 Краткая характеристика диоксида углерода
- 3.2 Поглощение диоксида углерода водой
- 3.3 Поглощение растворами щелочей
- 3.4 Поглощение растворами карбонатов
- 3.5 Поглощение CO_2 органическими поглотителями
 - 3.5.1 Процесс МЭА - ГИАП
 - 3.5.2 Извлечение диоксида углерода из газов металлургии
 - 3.5.3 Процесс «Ректизол»
 - 3.5.4 Низкотемпературная очистка колошниковых газов ацетоном
- 3.6 Специальные методы очистки газовых выбросов от CO_2
 - 3.6.1 Электрохимический метод («сульфатный цикл»)
 - 3.6.2 Вымораживание диоксида углерода
- 3.7 Использование твердых поглотителей
- 4 Очистка газовых выбросов от оксида азота
 - 4.1 Краткая характеристика оксидов азота
 - 4.2 Физико-химические основы методов очистки газовых выбросов от оксидов азота
 - 4.3 Методы каталитического восстановления оксидов азота при производстве разбавленной азотной кислоты
 - 4.3.1 Каталитическое восстановление оксидов азота с использованием метана (высокотемпературный метод)
 - 4.3.2 Селективное низкотемпературное восстановление оксидов азота
 - 4.4 Селективное восстановление оксидов азота ТЭС
 - 4.5 Термическое восстановление оксидов азота
 - 4.5.1 Термическое восстановление оксидов азота в производстве щавелевой кислоты
 - 4.5.2 Термическое восстановление оксидов азота в производстве адипиновой кислоты
 - 4.5.3 Гомогенное восстановление оксидов азота
 - 4.6 Очистка оксидов азота силикагелем («Висконсинский процесс»)
 - 4.7 Селективное поглощение оксидов азота торфом
- 5 Очистка газовых выбросов от оксида углерода

- 5.1 Краткая характеристика оксида углерода (СО)
- 5.2 Хемосорбционное поглощение оксида углерода
- 5.3 Способы дожигания оксида углерода
- 5.4 Методы гидрирования оксида углерода (процесс метанирования)
- 6 Загрязнение атмосферы транспортом, использующим двигатели внутреннего сгорания
- 7 Очистка газовых выбросов от галогенов и их соединений
 - 7.1 Краткая характеристика галогенов и их соединений
 - 7.2 Очистка газовых выбросов от соединений фтора
 - 7.2.1 Классификация способов очистки
 - 7.2.2 Очистка от соединений фтора в производстве суперфосфата
 - 7.3 Очистка газовых выбросов от соединений хлора
 - 7.3.1 Классификация способов очистки
 - 7.3.2 Очистка отходящих газов от хлора в производстве хлорной извести
 - 7.3.3 Очистка отходящих газов от HCl в производстве соляной кислоты
 - 7.4 Очистка газовых выбросов от паров брома
 - 7.5 Очистка газовых выбросов от паров йода
 - 7.5.1 Адсорбция АУ паров йода и йодистого водорода
- 8 Очистка газовых выбросов от паров ртути
 - 8.1 Вредное воздействие ртути. ПДК
 - 8.2 Источники выделения ртути в атмосферу
 - 8.3 Способы очистки отходящих газов от паров ртути
 - 8.3.1 Кислотно-пиролюзитный метод
 - 8.3.2 Манганатовый метод
 - 8.3.3 Очистка хлорной известью
 - 8.3.4 Очистка при помощи хлора
 - 8.3.5 Сухой пиролюзитный метод
 - 8.3.6 Очистка активированным углем
 - 8.4 Демеркуризация помещений, загрязненных ртутью

Рекомендуемая литература

ВВЕДЕНИЕ

Негативное воздействие на природную среду в промышленно развитых регионах достигло глобальных размеров вплоть до экологических катастроф в отдельных регионах (сброс Румынией аммиака, цианидов в русло реки Дунай, война в Югославии с применением урановых снарядов, война в Чечне с пожарами нефтяных скважин, Чернобыльская авария на АЭС). Неблагоприятная экологическая ситуация создается в районе извержения вулканов, лесных пожаров, горения торфяных болот и других природных явлений, которые издавна регулярно происходят на земном шаре.

Наибольший урон природной среде Земли был нанесен в двадцатом веке в связи с бурным развитием промышленной деятельности. На одного жителя Земли добывается до 25 тонн минеральных ресурсов Земли. При этом 10-20% перерабатывается в товарный продукт, а остальное возвращается в природную среду в виде выбросов, сбросов, отходов.

В результате антропогенной деятельности по развитию промышленного комплекса выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух планеты по многим ингредиентам во много раз превысили допустимый уровень.

За год сжигается около 9 млрд. тонн газообразного, жидкого и твердого топлива. При этом в атмосферу поступает 15 млрд. тонн диоксида углерода (CO_2).

Выбросы пыли, золы и других взвешенных веществ составляют 2,5 млрд. т/год.

Выбросы других загрязняющих веществ составляют (млн. тонн/год):

- диоксид серы (SO_2) – 300 млн. тонн, в том числе 150 млн. тонн антропогенного происхождения;

- оксидов азота ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) – 65 млн. Тонн, в том числе 50 млн. тонн антропогенного происхождения;

- оксид углерода (CO) – 300 млн. тонн, практически весь антропогенного происхождения.

Достигли значительных количеств выбросы канцерогенных веществ, в том числе бензпирена $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$. Бензпирен образуется при сжигании топлива и содержится в выбросах тепловых электростанций, двигателей внутреннего сгорания автотранспортных средств.

Из 77 металлов периодической системы 52 вовлечены в среду промышленной деятельности. Среди них, такие как свинец, ртуть, кадмий, никель, хром и другие.

Выбросы свинца составляют 0,55 млн. тонн, в том числе 0,5 млн. тонн/год антропогенного происхождения (ДВС).

Значительные количества ртути выбрасываются в атмосферу при сжигании угля на ТЭС. 1 тонна угля содержит 50-500 мг. ртути. В топках ТЭС сжигается до 10 тыс. тонн/сутки угля.

Кроме этого в выбросах химических, металлургических предприятий присутствуют: сероводород, аммиак, фтористый водород и другие соединения галогенов, фенол, формальдегид и другие высокотоксичные загрязняющие вещества.

Поэтому создание экологически чистых технологий является главной проблемой настоящего времени.

Источники образования загрязняющих веществ.

Энергетика – тепловые электростанции. Выработка 1 млн. кВт-час электроэнергии на тепловой электростанции работающей на угле, сопровождается выбросом в атмосферный воздух 10 тонн золы, 15 тонн диоксида серы, 3 тонн оксидов азота.

Металлургия – черная металлургия. При выплавке 1 млн. тонн стали выбрасывается в атмосферный воздух 100 тыс. тонн пыли, 30 тыс. тонн диоксида углерода, 8 тыс. тонн диоксида серы, 3 тыс. тонн оксидов азота, 1 тыс. тонн сероводорода, 50 тонн цианистого водорода, 40 тонн хлористого водорода. Кроме этого образуется и размещается 30 тыс. тонн шламов, 800 тыс. тонн шлаков.

Химическая промышленность – при производстве 1000 тонн серной кислоты нитрозным способом в атмосферный воздух выбрасывается 20 тонн оксидов азота и 10 тонн диоксида серы.

Значительное количество приходится на передвижные источники. В выхлопе ДВС содержится около 200 компонентов, в том числе оксид углерода, оксиды азота, сероводород, сажа, бензпирен.

1 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Всего в мире в атмосферу выбрасывается 100-150 млн. тонн диоксида серы антропогенного происхождения.

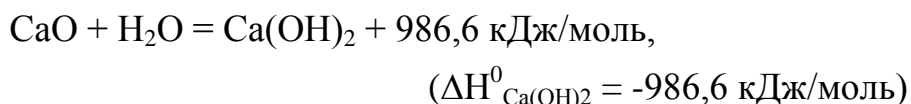
Наибольшее количество выбросов SO_2 приходится на черную и цветную металлургию, тепловую энергетику, угольную промышленность (горение терриконов).

1.1 Известковый и известняковый методы очистки газовых выбросов от SO_2 .

Область применения – тепловая энергетика, металлургия.

Характеристика поглотителя. В известковом методе используется суспензия извести CaO с концентрацией 100-150 г/л (растворимость CaO при 0°C 0,13 г на 100 г воды; при 80°C – 0,66 г/100 г воды) или известковое молоко с концентрацией 150-200 г/л раствора (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 0°C 0,176 г на 100 г воды; при 20°C – 0,16 г/ 100 г воды; при 80°C – 0,092 г/ 100 г воды).

Следует учитывать химическое взаимодействие:



Учитывая малую растворимость CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии (растворе) содержатся преимущественно в твердой фазе ($T \div Ж \approx 1 \div 15$).

В известняковом методе используется суспензия известняка (мела, доломита, мергеля), в состав которых входит CaCO_3 , содержание которого в пересчете на CaO колеблется в интервале 43-18% мас. (в меле содержится 96% мас. CaCO_3 , 2% мас. MgCO_3 и 2% мас. H_2O). Карбонат кальция нерастворим, концентрация суспензии 100-150 г/л. В природном известняке, доломите, мергеле кроме карбоната кальция (CaO и CO_2) содержатся:

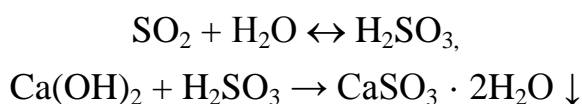
- природный известняк (% мас.): CaO – 42,61; CO₂ – 41,58; MgO – 7,90; K₂O – 0,33; Na₂O – 0,05; Al₂O₃ – 0,83; Fe₂O₃, FeO – 0,54; TiO – 0,06; MnO – 0,05; SiO₂ – 5,11; P₂O₅ – 0,04; S – 0,09; SO₃ – 0,05; Cl₂ – 0,02; H₂O – 0,76;

- доломит (CaCO₃ · MgCO₃) содержит (% мас.): CaO – 30,4; MgO – 21,7; CO₂ – 47,9;

- мергель (осадочная горная порода глинисто-карбонатного состава) содержит (% мас.): CaO – 18,18-50,44; MgO – 0,26-1,95; Al₂O₃ – 1,52-9,92; Fe₂O₃ – 0,44-3,30; SiO₂ – 8,02-53,32; SO₃ – 0,05-0,75.

Приготовление известкового или известнякового раствора (суспензии) производится в специальных емкостях с мешалками. Известняк необходимо измельчить до частиц размером 0,1 мм и меньше.

Физико-химические основы методов. При поглощении SO₂ суспензией извести (известковым молоком) протекают химические реакции:

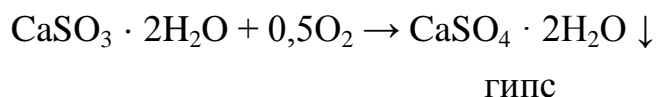


Температура дымовых газов до 160°C.

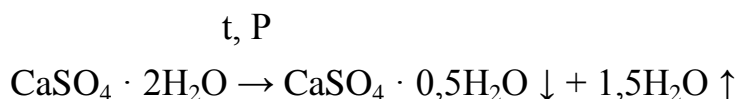
При избытке диоксида серы:



При наличии кислорода в очищаемом газе:



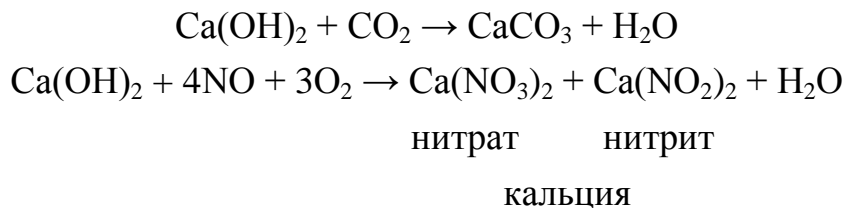
Растворимость гипса при 20°C составляет 0,206 г/100 г воды. Если кристаллы гипса выделить фильтрованием насыщенной суспензии, а затем подвергнуть термической обработке при температуре 125-150°C, образуется гипсовое вяжущее:



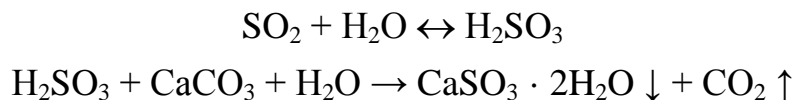
Для системы $\text{SO}_2 - \text{CaSO}_3 - \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 3.58 - 1.87 \cdot \lg C_{\text{SO}_2} + 2.24 \cdot 10^{-2} T - \frac{1960}{T}.$$

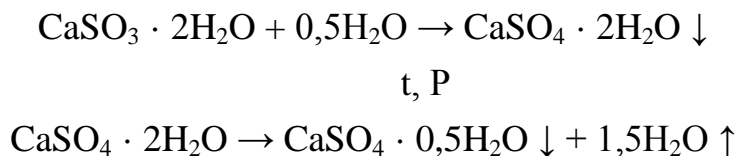
Побочные реакции:



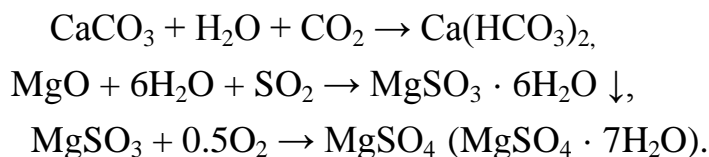
При поглощении SO_2 суспензией известняка протекают химические реакции:



При окислении сульфита кальция в сульфат и получении гипсового вяжущего $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$:



Побочные реакции:



Для более полной отработки поглощительной суспензии следует замкнуть цикл орошения абсорбера. Более полное использование поглотителя будет достигнуто при двухступенчатой очистке с противотоком газа и суспензии. Часть насыщенной кристаллогидратами $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ суспензии следует выводить из цикла орошения абсорбера первой ступени, пополняя цикл орошения второй ступени абсорбции SO_2 свежей поглотительной суспензией.

Описание технологической схемы известнякового метода очистки от SO_2 дымовых газов ТЭС.

Дымовые газы ТЭС, работающей на каменном угле (содержание серы в угле Донбасса 1,9-3,5% мас.; Львовско-Волынского бассейна – 3,3-5,0% мас.; Горловского бассейна – 0,3-1,1% мас.; Карагандинского бассейна – 0,7-0,8% мас.; Кузнецкого бассейна – 0,2-0,8% мас.), имеют состав (% об.):

SO_2 – 0,25-0,4;

CO_2 – 12,1;

N_2 – 73,8;

O_2 – 5,1;

H_2O – 8,6;

NO_x – 650 мг/нм³;

Золы – 2-2,5 г/нм³.

Объем дымовых газов от одного котла 1,15 млн. нм³/ч.

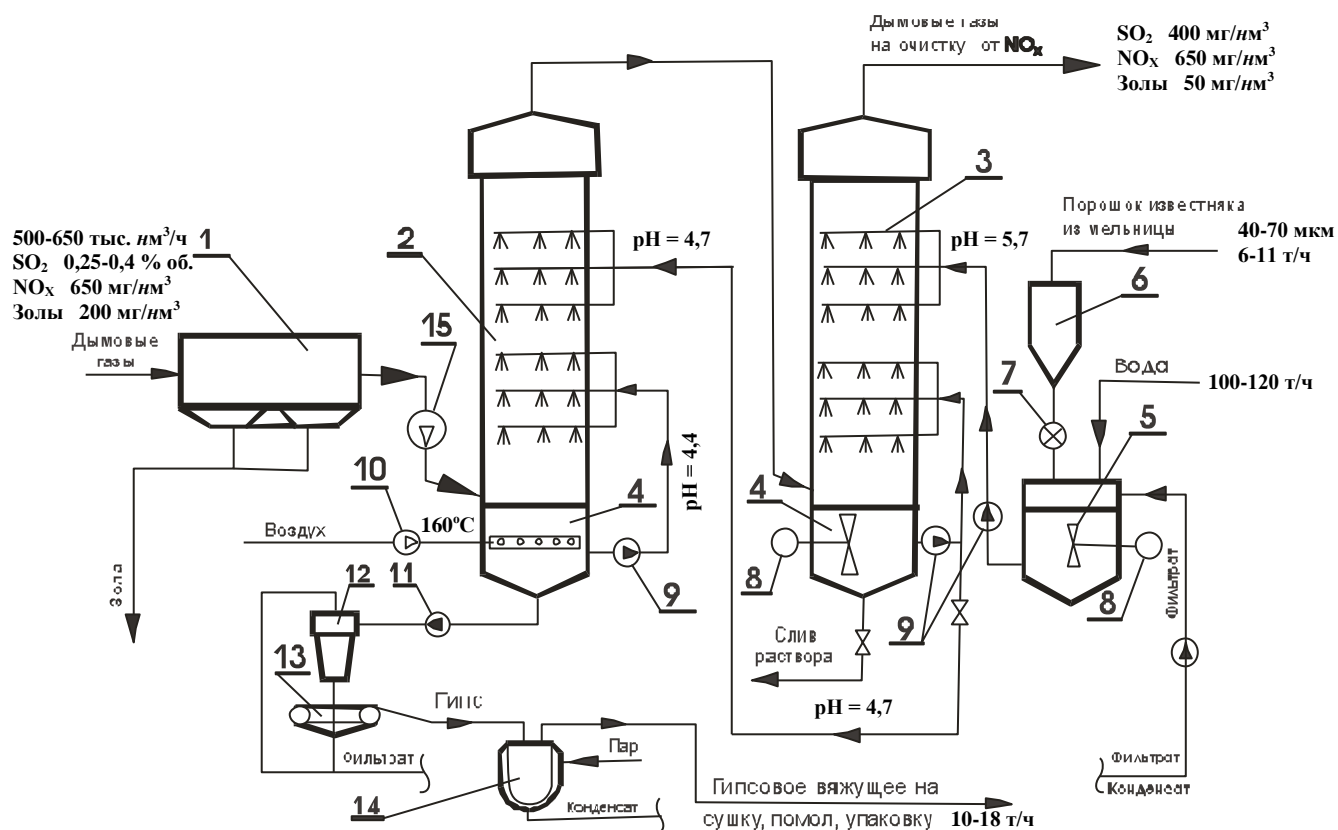
Для очистки дымовых газов от одного котла ТЭС необходимо установить две параллельно работающие системы сероочистки производительностью 500-650 тыс. нм³/ч очищаемых дымовых газов.

На рисунке 1.1 приведена технологическая схема очистки дымовых газов тепловой электростанции по аналогии с используемыми в Германии, США, России.

Очистка дымовых газов от взвешенных веществ (золы) производится в электрофильтре 1. Далее газы, содержащие 0,25-0,40% об. SO_2 , не более 200 мг/нм³ золы и 650 мг/нм³ оксидов азота, дымососом 15 направляются в полый форсуночный абсорбер 2 первой ступени очистки. Температура газов на входе в абсорбер равна 100-160°C. Далее газы очищаются в абсорбере второй ступени 3. Общая степень очистки от SO_2 составляет 90-98%. При этом содержание золы в дымовых газах снижается до 50 мг/нм³, SO_2 – до 400 мг/нм³, температура газов – до 50-56°C. Частично уменьшится концентрация оксидов азота (до 600 мг/м³) за счет частичной растворимости NO_2 .

Выбор конструкции абсорберов определен выбором в качестве поглотителя суспензии известняка и образование нерастворимых продуктов реакций – кристаллогидратов сульфита и сульфата кальция $CaSO_3 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Количество подаваемой суспензии в каждой ступени очистки составляет 10 тыс. м³/ч. В каждой ступени абсорбции SO_2 с помощью циркуляционных насосов 9 осуществляется рециркуляция части суспензии. Забор суспензии производится из сборников абсорберов второй и первой ступени. При этом используется

многоярусное орошение абсорберов с пополнением цикла орошения абсорбера второй ступени свежей поглотительной суспензией из сборника 5. Поддерживается значение pH свежей суспензии, подаваемой в абсорбер 3 $\text{pH} = 5,7$, $\text{pH} = 4,7$ в сборнике абсорбера; в абсорбере 2 $\text{pH} = 4,7$ в верхних ярусах орошения, $\text{pH} = 4,4$ в сборнике абсорбера первой ступени. Часть отработанной суспензии, содержащей $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и неотработанный известняк, циркуляционным насосом передается на орошение абсорбера 2.



1 – электрофильтр (рукавный фильтр); 2, 3 – абсорберы форсуночные первой и второй ступеней очистки; 4 – сборник суспензии абсорбера; 5 – сборник для приготовления свежей суспензии; 6 – сборник порошка известняка; 7 – дозатор известняка; 8 – мешалка с электроприводом; 9 – циркуляционные насосы; 10 – воздуходувка; 11 – насос подачи отработанной суспензии; 12 – гидроциклон; 13 – ленточный вакуум-фильтр; 14 – автоклав; 15 – дымосос.

Рисунок 1.1 – Схема известнякового (известкового) метода очистки дымовых газов тепловой электростанции от диоксида серы с получением гипсового вяжущего

В абсорбере первой ступени происходит полная отработка и окисление образовавшегося при этом сульфита кальция в сульфат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) за счет кислорода воздуха, нагнетаемого в сборник абсорбера 2 воздуходувкой 10.

Часть насыщенной сульфатом кальция суспензии выводится из сборника абсорбера 2 с помощью насоса 11 (в количестве, эквивалентном поглощенному диоксиду серы) подается в гидроциклон 12. Здесь происходит разделение суспензии на пульпу и фильтрат. Сгущенная пульпа с $T : Ж \approx 1:2$ направляется на вакуум-фильтр 13, на поверхности которого остаются кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (двухводный гипс). Гипс загружается в автоклав 14, где происходит его обезвоживание до $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (гипсового вяжущего).

Гипсовое вяжущее после сушки в сушильном барабане, помола в шаровой мельнице, направляется на упаковку или на производство гипсокартона, что может оказаться рентабельным. Всего образуется 10-18 тонн/ч конечного продукта.

Для приготовления свежей суспензии известняка используется предварительно приготовленная из кускового известняка известняковая мука с размером частиц 40-70 мкм. Из бункера 6 в сборник 5 для приготовления свежей суспензии, известковая мука подается дозатором 7. Расход известковой муки 6-11 т/ч. Для приготовления суспензии используется свежая техническая вода, а также возврат фильтрата и конденсат, всего 100-120 тонн/ч.

По аналогичной технологии можно очищать газы черной и цветной металлургии. При этом в качестве хемосорбента можно использовать суспензию извести или известковое молоко.

1.2 Аммиачные методы очистки газовых выбросов от диоксида серы

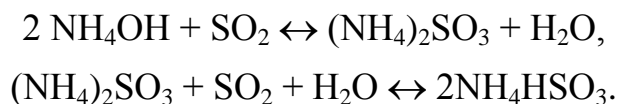
Область применения: химическая промышленность, тепловая энергетика, черная металлургия.

Характеристика поглотителя: исходный поглотитель – 5-28% водный раствор аммиака, в циклах абсорбция SO_2 – термическая регенерация NH_4HSO_3 используется сульфит-бисульфитный раствор аммония с концентрацией сульфита аммония при абсорбции SO_2 20-25% мас. pH поглотительного раствора 5,0-5,4.

Физико-химические основы методов. При приготовлении водного раствора аммиака образуется аммиачная вода:



При абсорбции (хемосорбции) диоксида серы раствором аммиака протекают химические реакции с образованием сульфит – бисульфитного раствора аммония:



pH раствора снижается с 5,4 до 4,1.

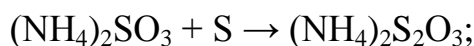
Для уменьшения потерь аммиака за счет разложения NH_4OH и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ абсорбцию SO_2 следует проводить при температуре не более 35°C .

Побочные реакции при абсорбции:

– при наличии кислорода в дымовых газах:

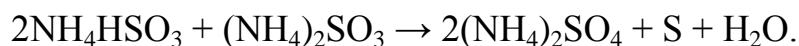


– при наличии серы в сульфит-бисульфатном растворе:



То есть, образуются сульфат и тиосульфат аммония.

При повышенной температуре возможна реакция:



Таким образом, при абсорбции диоксида серы водным раствором аммиака или сульфитом аммония в сульфит-бисульфитном растворе могут содержаться сульфат и тиосульфат аммония, сера, которые не поглощают SO_2 и, следовательно, уменьшают поглотительную способность раствора.

Аммиачные методы различают по способу регенерации раствора. Кислотные методы заключаются в разложении бисульфита аммония кислотой, с образованием аммонийной соли – удобрения и высококонцентрированного газа SO_2 . наибольший интерес представляет **аммиачно-фосфорнокислотный метод**:



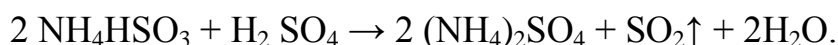
в связи с тем, что получают сложное, азотнофосфорное удобрение.

В аммиачно-азотнокислотном методе:



Получают высококачественное азотное удобрение в виде кристаллического нитрата аммония.

Аммиачно-сернокислотный метод:



Наименее привлекателен, так как сульфат аммония имеет самое низкое содержание азота и содержит балласт в виде сульфат-иона SO_4^{2-} (то есть при использовании такого удобрения происходит подкисление почвы).

Во всех кислотных методах следует отделять высококонцентрированный диоксид серы (содержание SO_2 в парогазовой смеси 15-30% об.), который может быть переработан в товарный продукт (сжатый газ SO_2 , серная кислота).

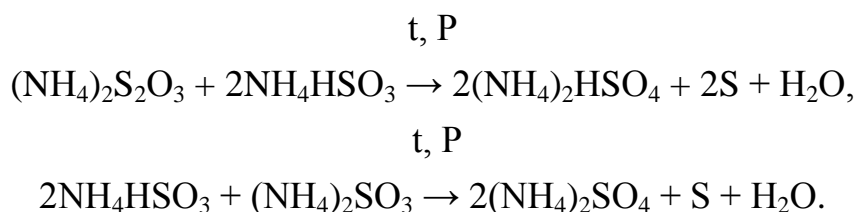
Кислотные методы неэкономичны с точки зрения расхода аммиака на поглощение SO_2 из газовых выбросов, так как с полученными при кислотной регенерации аммонийными солями, расходуется аммиак. Окупаемость кислотных методов может быть за счет товарных продуктов – удобрений, диоксида серы.

Наименьший расход аммиака, только на пополнение потерь с очищенным газом, наблюдается в **аммиачно-циклическом методе** при термической регенерации бисульфита аммония:



температура разложения бисульфита аммония 90°C , достигается подачей в теплообменник регенератора водяного пара.

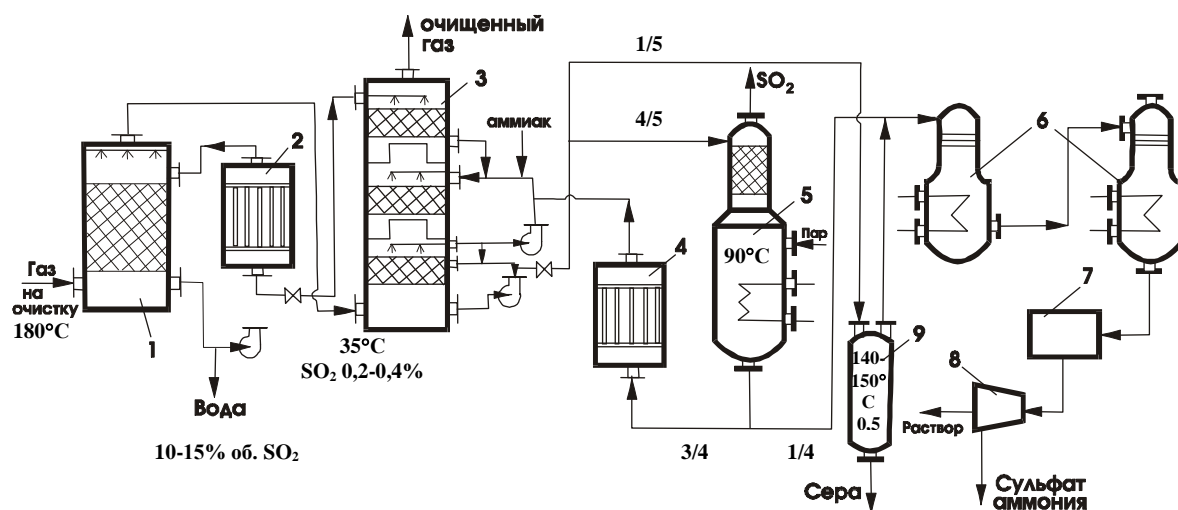
Во всех вышеприведенных аммиачных методах не решается проблема накопления в поглотительном сульфит-бисульфитном растворе тиосульфата и сульфата аммония. Решением является **аммиачно-автоклавный метод** разложения солей в автоклаве при температуре $140-150^\circ\text{C}$ и давлении $0,5 \text{ МПа}$ в кислой среде (добавление $\text{H}_2 \text{SO}_4$):



Поэтому следует сочетать аммиачно-циклический и аммиачно-автоклавный методы в варианте *комбинированного аммиачного метода* очистки газовых выбросов от диоксида серы.

1.2.1 Описание технологической схемы комбинированного аммиачного метода очистки газовых выбросов от SO₂

Технологическая схема метода приведена на рисунке 1.2.



1 – скруббер; 2, 4 – холодильники; 3 – поглотительная башня; 5 – отгонная колонна; 6 – выпарные аппараты; 7 – кристаллизатор; 8 – центрифуга.

Рисунок 1.2 – Схема аммиачно-комбинированного метода очистки газов от SO₂

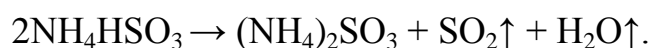
На очистку подаются газы, содержащие 0,2-0,4% объема SO₂. Если это дымовые газы теплоэлектростанций, то они имеют температуру 180-220°C и содержат пыль, поэтому газы предварительно обеспыливают в электрофильтрах или циклонах и подают на охлаждение в холодный скруббер – это насадочный аппарат,

охлаждаемый водой. При контакте горячих газов с водой их температура понижается до 30-35°C. Вода нагревается, при этом в ней растворяется 10-15% диоксида серы от общего количества и вода подкисляется за счёт образования сернистой кислоты. Горячую воду необходимо охладить и опять использовать в холодном скруббере. Для охлаждения воды используют градирни, оросительные или воздушные холодильники. Часть подкисленной воды подаётся на орошение поглотительной башни – абсорбера диоксида серы.

Охлаждённый дымовой газ подаётся из холодного скруббера в многоярусную поглотительную башню, где осуществляется очистка от SO_2 с 0,2-0,4% об. SO_2 до 0,02-0,04% об. (степень очистки $\approx 90\%$). Поглощение диоксида в абсорбере ведётся в три ступени: 1-ая и 2-ая ступень (по ходу газа) орошается по замкнутой циркуляционной схеме каждая. Поглотительный раствор многократно орошает насадку, циркулируя с помощью насоса. Часть раствора перетекает с верхней ступени в нижнюю, при этом регенерированный раствор подаётся на орошение 2-ой ступени. 3-я ступень очистки орошается подкисленной водой из цикла холодного скруббера и, пройдя насадку, смешивается с раствором 2-го цикла. Между ступенями расположены тарелки с колпачками, через которые газ перетекает из нижней части в верхнюю часть аппарата. В нижней части абсорбера расположен сборник – куб. В кубовой части собирается насыщенный раствор, содержащий наибольшее количество бисульфита NH_4HSO_3 .

Насыщенный раствор непрерывно направляется на регенерацию.

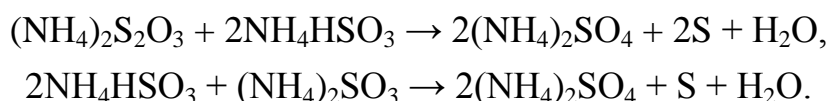
Регенерация осуществляется по комбинированному варианту: 4/5 насыщенного раствора направляют в отгонную колонну для термической регенерации:



Верхняя часть отгонной колонны имеет насадку – дефлегматор, нижняя часть – подогреватель. Насыщенный раствор, содержащий NH_4HSO_3 , попадая на змеевики подогревателя, нагревается до температуры 90°C и разлагается. Образовавшаяся при этом парогазовая смесь, состоящая из диоксида серы и водяных паров, восходящим потоком проходят насадку, орошаемую насыщенным раствором. Таким образом, раствор подогревается за счет тепла ПГС, здесь улавливается аммиак, который может образоваться при разложении аммонийных солей в нагревателе. Таким

образом, предотвращаются потери аммиака. В нижней части отгонной колонны собирается регенерированный раствор, содержащий сульфит аммония. Из верхней части колонны выводится парогазовая смесь, содержащая до 30% SO₂.

1/5 часть насыщенного раствора, минуя термическую регенерацию, направляются в автоклав, где при температуре 140-150°C и давлении 0,5 МПа происходит процесс разложения тиосульфата аммония:



Автоклавный процесс проводится периодически и содержит следующие стадии: загрузка, плавление, отстаивание, слив серы на кристаллизацию, передача жидкой фазы на переработку.

После регенерации большая часть регенерированного раствора передается в цикл орошения абсорбера, а 1/4 часть регенерированного раствора направляется на выпарку с целью выделения из раствора (NH₄)₂SO₄. На выпарку направляется и жидкая фаза из автоклава. В выпарных аппаратах за счет испарения воды образуется насыщенный раствор, содержащий (NH₄)₂SO₄ и другие компоненты. Этот раствор направляется в кристаллизатор, где при охлаждении водой образуются кристаллы сульфата аммония. Получившаяся суспензия направляется в центрифугу, из которой жидкая фаза направляется в цикл абсорбции, а влажные кристаллы сульфата аммония – на сушку и упаковку. В итоге получают продукт, содержащий 92-95% (NH₄)₂SO₄, 2-3% (NH₄)₂SO₃, 0,5-1,0% NH₄HSO₃, 4-5% H₂O. Его необходимо подвергнуть окислительной сушке горячим потоком воздуха с целью получения кристаллического продукта, удовлетворяющего требованиям ГОСТа.

Недостатки метода: высокая энергоемкость, сложность технологии.

1.2.2 Описание технологической схемы аммиачно-фосфорнокислотного метода очистки газовых выбросов от SO₂

В этом методе разложение сульфит-бисульфитного раствора аммония проводится с использованием ортофосфорной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



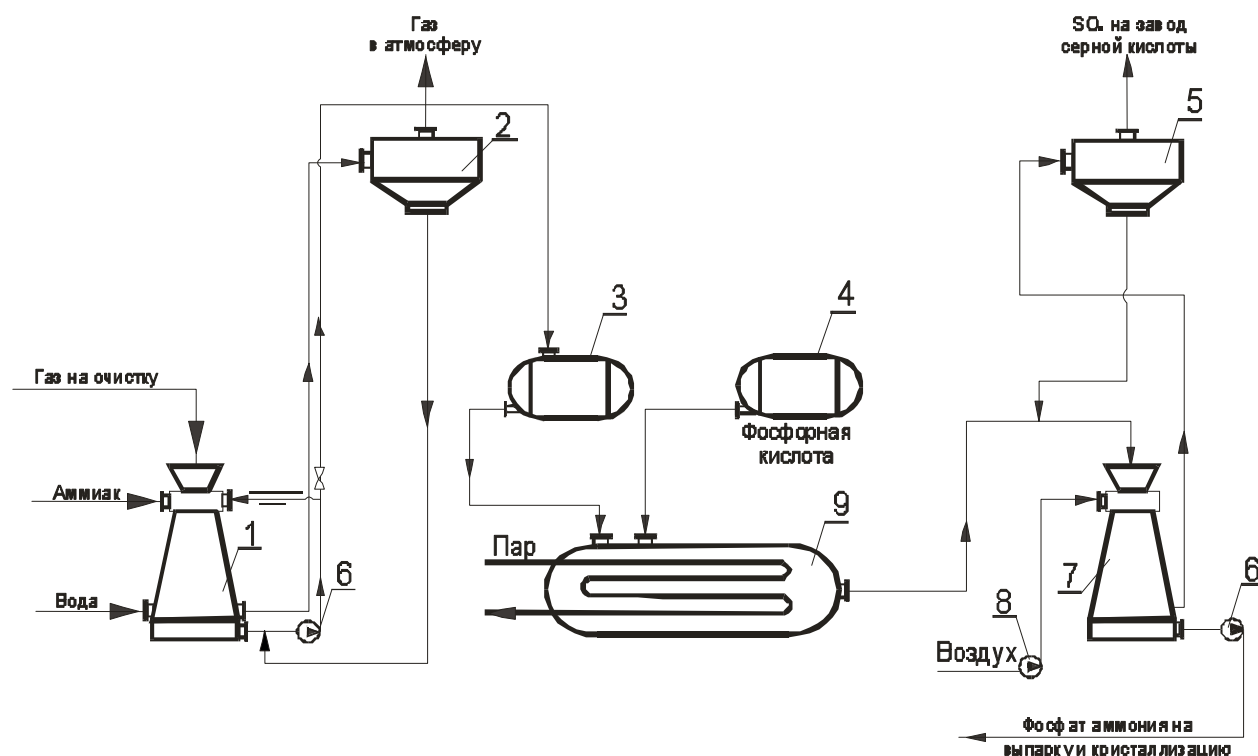
ПГС



ПГС

В результате этого метода образуется парогазовая смесь (водяные пары и SO_2), содержащая до 30% SO_2 , который может быть далее переработан в серную кислоту; а также фосфорные удобрения (ортофосфат аммония), ценность которого заключается в наличии в нем азота и фосфора.

Технологическая схема метода приведена на рисунке 1.3.



1 – абсорбер Вентури; 2, 5 – каплеуловители; 3 – сборник; 4 – емкость; 6 – насос; 7 – десорбер Вентури; 8 – воздуходувка; 9 – реактор разложения.

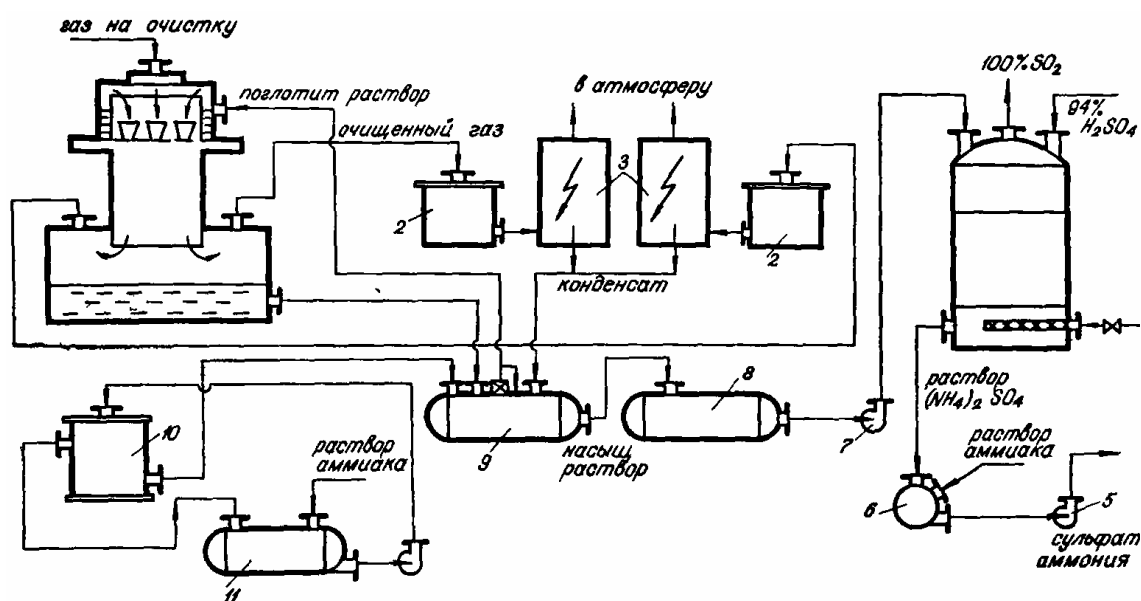
Рисунок 1.3 – Схема аммиачно-фосфорнокислотного метода очистки газов от SO_2

Отходящие газы, содержащие до 0,3% SO_2 , поступаю в скруббер Вентури 1. В горловину скруббера подаются циркулирующий раствор сульфит-бисульфита аммония и газообразный аммиак. Очищенный от сернистого ангидрида газ проходит каплеуловитель 2 и через трубу выбрасывается в атмосферу. Часть циркулирующего

раствора непрерывно поступает в сборник 3, откуда направляется в реактор разложения 9, снабженный мешалкой и подогревом. Сюда же из емкости 4 подается фосфорная кислота. Продукты разложения, содержащие сернистый ангидрид и фосфат аммония, направляются в трубу Вентури – десорбер 7, куда вдувается сжатый воздух. Десорбируемый сернистый ангидрид проходит каплеотделитель 5 и используется далее для переработки в серную кислоту. Фосфат аммония насосом 6 также направляется на дальнейшую переработку (выпарка, кристаллизация, центрифугирование, упаковка).

1.2.3 Описание технологической схемы аммиачно-сернокислотного метода очистки газовых выбросов от SO_2

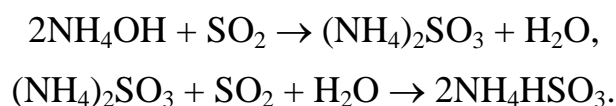
Технологическая схема приведена на рисунке 1.4.



1 – АРТ; 2 – каплеотбойники; 3 – электрофильтры; 4 – колонна разложения; 5, 7 – насосы; 6 – сборник сульфата аммония; 8, 9, 11 – емкости; 10 – сборник аммиачной воды.

Рисунок 1.4 – Схема аммиачно-сернокислотного метода очистки газов от SO_2 с использованием АРТ

Как и в других аммиачных методах в качестве поглотителя первоначально используется водный раствор аммиака (аммиачная вода), которая по мере взаимодействия SO_2 переходит в сульфит аммония, который также способен взаимодействовать с диоксидом серы. Особенностью данной схемы является использование аппарата распылительного типа (АРТ). Аппарат состоит из трёх частей: верхней – распылительной, средней – абсорбционной и нижней сепарационной зоны. Газ на очистку поступает сверху, туда же подводится поглотительный раствор. Здесь газ направляется в конусообразные окна, которые проходит с увеличением скорости до 20-25 м/с. На уровне этих окон находится поверхность поглотительного раствора, поэтому газ за счёт эффекта инжекции подхватывает часть раствора и дробит его на мелкие капли. Всё это происходит в распылительной зоне аппарата. Далее газожидкостная смесь направляется в абсорбционную зону, где поглотительный раствор взаимодействует с диоксидом серы и насыщается сульфитом и бисульфитом аммония:



Для отделения жидкой фазы от газовой предназначена сепарационная зона аппарата. Она в диаметре значительно больше абсорбционной зоны, вследствие этого происходит уменьшение скорости движения газожидкостной смеси и под действием силы тяжести и инерционных сил крупные капли раствора осаждаются в нижней части аппарата, а газ с унесёнными мелкими каплями направляется в каплеотбойник и электрофильтр, где происходит окончательная очистка газа от жидкости. Поглотительный раствор через аппарат распылительного типа циркулирует многократно через усреднительную ёмкость 9, где поддерживается $\text{pH} = 5,6$ сульфит-бисульфитного поглотительного раствора за счёт добавления свежей аммиачной воды и периодического отвода насыщенного раствора. Сюда направляются конденсаты из каплеотбойника и электрофильтра. Когда концентрация солей в растворе достигает 500-600 г/л, часть раствора направляется на регенерацию через промежуточный сборник 8. Раствор на регенерацию подают в колонну разложения, имеющую насадочную и подогревательную части. Насадка орошается раствором сверху, туда же поступает 94 % раствор H_2SO_4 и большая часть раствора регенерируется на насадочной части аппарата:



раствор стекает в нижнюю часть обогреваемой камеры аппарата, где за счет тепла завершается процесс регенерации:



ПГС содержащая 15-30% об. SO_2 , выводится из верхней части аппарата и направляется на переработку. После регенерации в растворе содержится сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ этот раствор перекачивают в сборник и дополнительно укрепляют аммиачной водой, после этого раствор направляется на переработку в кристаллический сульфат аммония.

Степень очистки газовой смеси от диоксида серы – не менее 90% при концентрации SO_2 на входе от 0,01-0,03% об. К недостаткам этого метода относят большие затраты на отгонку SO_2 , а к достоинствам относят получение удобрения.

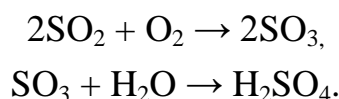
1.3 Сухие марганцевые методы очистки газовых выбросов от SO_2

Область применения: очистка горячих дымовых газов ТЭС, металлургических предприятий.

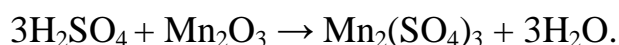
Характеристика поглотителя. В качестве поглотителя используют гранулированные или порошкообразные оксиды марганца (Mn_2O_3 , MnO_2). Технология приготовления поглотителя заключается в следующем: к соли двухвалентного марганца добавляют щелочной раствор или аммиачную воду, и в осадке получают двухвалентный гидроксид марганца, который путём окисления кислородом воздуха переводят в гидроксиды с более высокой степенью окисления, в твёрдой фазе. После выделения, сушки и размола твёрдой фазы получают поглотитель.

Физико-химические основы процесса. Гранулированный или порошкообразный поглотитель, содержащий трехвалентный или четырехвалентный оксид марганца, взаимодействует с диоксидом серы с образованием сульфата марганца в порах поглотителя.

Рассмотрим механизм поглощения по стадиям. Вначале газообразные диоксид серы и кислород из газовой фазы диффундируют совместно с водяным паром к адсорбенту, сорбируются адсорбентом и накапливаются в порах адсорбента. При наличии кислорода в порах адсорбента протекают реакции:



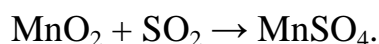
Серная кислота взаимодействует с адсорбентом:



Сульфат марганца (III) взаимодействует по механизму окислительно-восстановительной реакции с диоксидом серы:

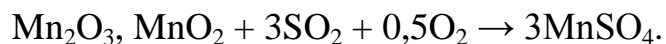


Диоксид марганца, входящий в состав поглотителя также участвует в процессе адсорбции:

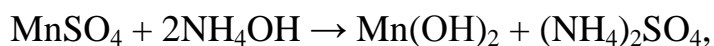


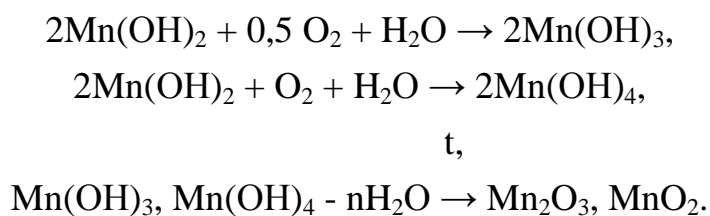
Таким образом, в порах поглотителя накапливается сульфат марганца (II).

При описании технологической схемы с целью упрощения можно применять суммарное уравнение:



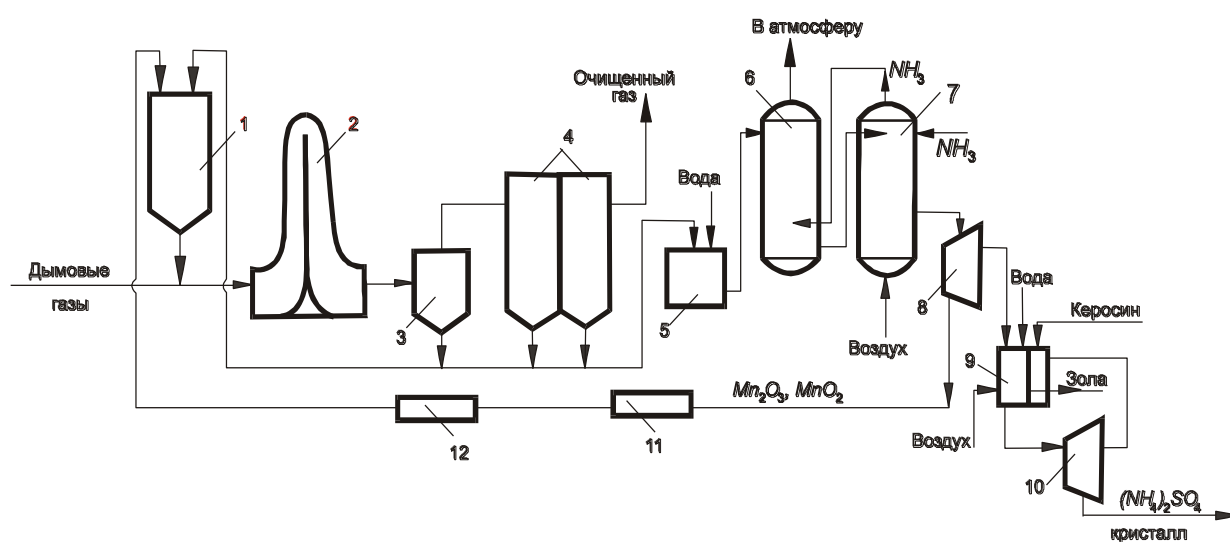
Для регенерации насыщенный адсорбент смешивают с водой, в результате чего сульфат марганца вымывается из пор. Образующуюся суспензию, содержащую раствор сульфата марганца обрабатывают щелочным раствором в присутствии воздуха. В результате этого образуются оксиды марганца, которые вновь используются для поглощения диоксида серы:





1.3.1 Описание технологической схемы процесса «ДАР-марганец»

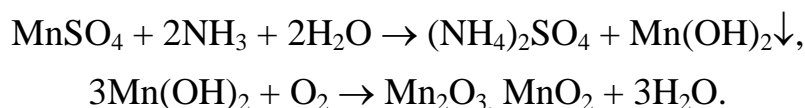
Схема приведена на рисунке 1.5.



1 – бункер; 2 – адсорбер; 3 – батарейный циклон; 4 – электрофильтр; 5 – мешалка; 6 – отмывочная колонна; 7 – окислительная колонна; 8, 10 – центрифуги; 9 – флотатор; 11 – сушилка; 12 – мельница.

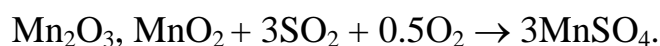
Рисунок 1.5 – Процесс извлечения SO₂ из дымовых газов «ДАР-марганец»

Метод рекомендован для очистки горячих дымовых газов, разработан в Японии. В качестве поглотителя используют порошкообразные оксиды марганца, которые получают из сульфата марганца и аммиачной воды по следующей схеме:



После отделения твердой фазы, ее сушат и размалывают до порошка с размером частиц 40 мкм. Этот поглотитель загружают в бункер, откуда он подается в дымовые газы на входе в адсорбер в количестве 120-250 г/м³. Газы движутся со скоростью 13 м/с и подхватывают пылеобразный поглотитель.

Эта смесь направляется в адсорбер специальной конструкции, где есть перегородки предназначенные для увеличения длины пути газопылевой смеси с целью обеспечения необходимого для поглощения SO₂ времени контактирования. При поглощении диоксида серы происходят процессы, описываемые суммарной реакцией:



Сульфат марганца накапливается в порах поглотителя. На выходе из адсорбера адсорбент отделяется от газового потока с помощью циклонов и электрофильтров. Большая часть поглотителя после этого возвращается в бункер (⁴/₅), а меньшая (¹/₅) – подаётся на регенерацию. В мешалке путём смешения с водой образуется смесь в виде пульпы, содержащей в твёрдой фазе оксиды марганца, а в жидкой фазе – раствор сульфата марганца MnSO₄, вымытого из пор поглотителя. Пульпу направляют в отмывную и окислительную колонны. В окислительную колонну подают NH₃ и воздух, здесь происходит реакция:



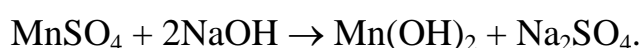
Для предотвращения потерь аммиака, который в окислительную колонну

подаётся с небольшим избытком, предназначена отмывная колонна, в которую направляют аммиачно-воздушную смесь из окислительной колонны. Орошается отмывная колонна сверху пульпой и водой. Пульпа в отмывной колонне частично насыщается NH_4OH , затем направляется в окислительную колонну и подвергается регенерации. Вышедшая из окислительной колонны пульпа с помощью центрифуги 8 делится на две фазы: твёрдая фаза содержит оксиды марганца, после их сушки и размола они возвращаются в цикл поглощения диоксида серы. Жидкая фаза содержит раствор сульфата аммония. для отделения золы из раствора сульфата аммония применяется флотатор, после чего в центрифуге 10 отделяется кристаллический сульфат аммония.

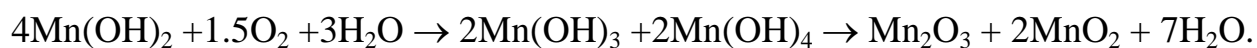
Преимущества метода – это возможность очистки горячих дымовых газов. К недостаткам метода относятся значительный расход аммиака и сложность схемы в части регенерации поглотителя и отделения пыли от газового потока

1.3.2 Описание «марганцевого процесса» для очистки газа от SO_2

Разработан данный метод в США для очистки дымовых газов ТЭС. В качестве поглотителя используется гранулированный адсорбент, содержащий оксиды марганца. Его получают смешением раствора сульфата марганца со щелочью:



Для окисления оксида марганца в полученную суспензию добавляют кислород в виде воздуха:

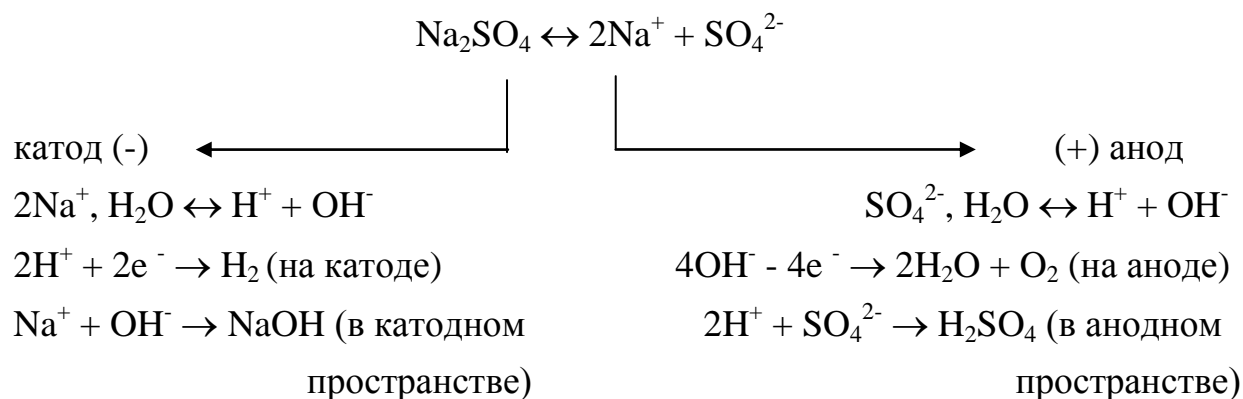


Далее суспензию разделяют на две фазы: пастообразную массу оксида марганца и водный раствор сульфата натрия. Пастообразную массу направляют в таблетировочную машину, таблетки направляют на сушку. В результате получают гранулы диаметром 4–5 мм и высотой 5–7 мм.

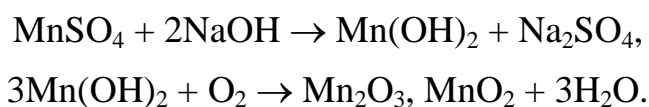
Особенностью метода является использование электролиза водного раствора

сульфата натрия для получения раствора NaOH, который используется для регенерации сульфата марганца.

В электролизере разлагается раствор сульфата натрия по схеме:

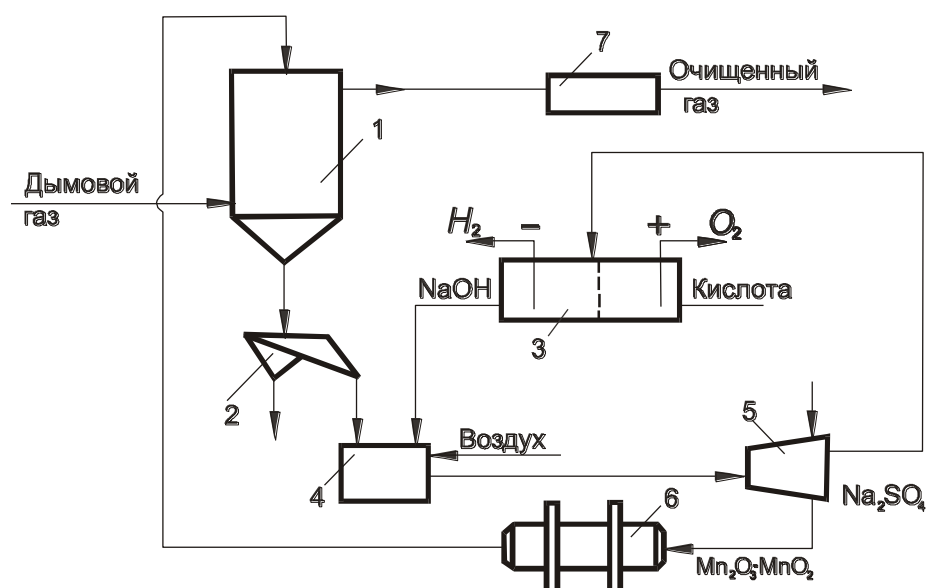


При регенерации:



Таким образом, оксиды марганца используются многократно для поглощения диоксида серы в адсорбере. Раствор NaOH, полученный в электролизёре, используется для регенерации отработанного адсорбента. Водород, кислород, серная кислота являются товарными продуктами.

Технологическая схема «марганцевого процесса» приведена на рисунке 1.6.



1 – адсорбер; 2 – механическое сито; 3 – электролизер; 4 – емкость; 5 – центрифуга; 6 – сушилка; 7 – пылеочистной аппарат.

Рисунок 1.6 – Схема «марганцевого процесса» очистки газов от SO₂

В адсорбер снизу подаётся горячий дымовой газ с температурой 130-330°C, содержащий 0,1–0,5 % SO₂. Сверху из бункера с помощью дозатора поступает гранулированный адсорбент. Зёрна адсорбента контактируют с очищаемым газом и адсорбируют SO₂, который содержится в дымовых газах, с образованием MnSO₄.

Сульфат марганца накапливается в порах поглотителя. Гранулы поглотителя могут быть повторно использованы без регенерации до достижения степени насыщения диоксидом серы 25–27 % от массы поглотителя. Насыщенный адсорбент направляется в ёмкость с мешалкой для регенерации. Сюда подаётся раствор щёлочи из электролизёра и необходимое количество воздуха для окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}, Mn^{4+}$. Образовавшаяся суспензия направляется в центрифугу для разделения на твёрдую и жидкую фазы. Твёрдая фаза в виде пасты, содержащая оксиды марганца, направляется в сушильный барабан, где сушится топочными газами, получаемыми за счёт сжигания топлива в специальной топке. За счёт вращения барабана образуется дроблёный гранулированный поглотитель. Вследствие истирания адсорбента в адсорбере очищенный от SO₂ газ направлять в пылеочистной аппарат (рукавный фильтр). Жидкая фаза в виде 18-процентного раствора Na₂SO₄ направляется в электролизер для разложения с помощью постоянного электрического тока (напряжение U = 4-8 В и сила тока I = 100-1000 А). Степень очистки – 99%.

Недостатки данного метода – значительный расход энергии на работу электролизёра, поэтому этот метод рекомендован только для ТЭС.

1.4 Каталитические (контактные) методы очистки газов от SO₂

Эти методы основаны на каталитическом окислении SO₂ в SO₃ с последующей переработкой SO₃ в товарный продукт (H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ и т.д.). В качестве катализаторов могут быть использованы металлы платиновой группы, но они обладают высокой стоимостью и в настоящее время используются катализаторы

окисления на основе V_2O_5 (содержание V_2O_5 – от 6 до 15%), остальное – пористые носители на основе Al_2O_3 , глины, керамики, других материалов. Кроме этого окисление может осуществляться на влажном слое активированного угля с получением серной кислоты в качестве товарного продукта. Известен также процесс окисления по механизму гомогенного катализа с использованием в качестве катализатора газообразного оксида азота.

Физико-химические основы процесса. Гетерогенный катализ является сложным физико-химическим процессом:

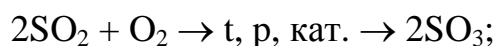
- внешняя диффузия, т.е. перенос молекул SO_2 и NO_2 к поверхности катализатора;
- сорбция молекул SO_2 , NO_2 пористым катализатором;
- активация молекул, попавших на активные центры катализатора, или ослабление химической связи в молекулах взаимодействующих веществ за счёт взаимодействия с активным центром катализатора;
- химическая реакция между активированными молекулами на поверхности катализатора;
- сорбция продуктов реакции;
- десорбция продуктов реакции, т.е. ослабление связей между активными центрами и продуктами реакции за счёт температуры, давления;
- обратная диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора газовую фазу.

Очистка горячих дымовых газов ведётся при температуре 430-450°C в контактных аппаратах с несколькими слоями катализатора. Послойное расположение катализатора с толщиной слоя 500–800 мм используется во избежание перегрева катализатора и обеспечения нормального газораспределения.

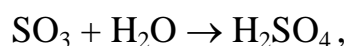
Содержание V_2O_5 в катализаторе незначительно, при этом катализатор находится в гранулированном или таблетированном виде, при его изготовлении используется пористый носитель в смеси с V_2O_5 .

Химические основы методов контактного окисления заключаются в следующем:

1-ая стадия контактного окисления:



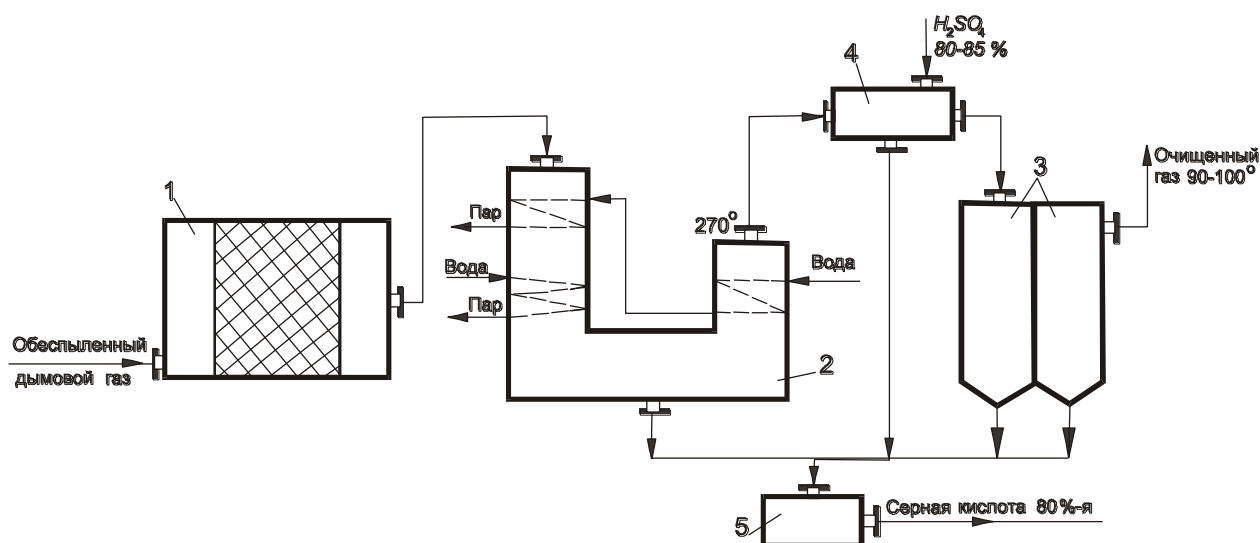
2-ая стадия – переработка SO_3 в товарный продукт поглощением SO_3 концентрированной серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты или сульфата аммония при добавлении к продуктам окисления аммиака:



Встречается несколько разновидностей методов контактной очистки газов от SO_2 .

1.4.1 Контактный метод поглощения диоксида серы на ванадиевом катализаторе

Данный метод рекомендуется для очистки дымовых газов котлоагрегатов, содержащих 0,5% об. SO_2 . Технологическая схема приведена на рисунке 1.7.



1 – контактный аппарат; 2 – экономайзер; 3 – электрофильтр; 4 – абсорбер; 5 – сборник.

Рисунок 1.7 – Схема очистки газов от SO_2 на ванадиевом катализаторе (процесс «Пенелек»)

Вначале дымовые газы обеспыливаются с помощью электрофильтров. Очищенный газ далее направляется в реактор, температура в реакторе должна быть $430\text{--}450^\circ\text{C}$. В реакторе на ванадиевом катализаторе протекает экзотермический процесс контактного окисления SO_2 в SO_3 , в итоге образуется парогазовая смесь, содержащая небольшое количество SO_2 и SO_3 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 и O_2 . Парогазовая смесь охлаждается в экономайзере до 230°C и направляется на абсорбцию. Охлаждение может быть произведено с помощью воздушного холодильника АВО. В абсорбере, который орошается 80-типроцентный раствором серной кислоты, происходит извлечение SO_3 из парогазовой смеси. Кислота немного укрепляется, но так как в парогазовой смеси есть водяные пары, которые тоже будут поглощены этой кислотой, она будет практически оставаться 80-процентной. Часть этой кислоты, эквивалентная количеству поглощенного SO_2 , через сборник выводится как товарный продукт, а остальное используется для орошения абсорбера. Из абсорбера будет выходить очищенная от оксидов серы парогазовая смесь, но она будет загрязнена туманом серной кислоты, поэтому перед сбрасыванием в атмосферу очищенные дымовые газы направляются в волокнистый фильтр для очистки от тумана серной кислоты.

Недостатком этой схемы является коррозия аппаратуры и сложность извлечения тумана серной кислоты.

1.4.2 Контактный метод с получением сульфата аммония

Вариант разработан в Японии для очистки дымовых газов ТЭС. По технологии превращения SO_2 в SO_3 данный метод аналогичен ранее рассмотренному методу. Газовая смесь, выходящая из контактного аппарата, после охлаждения поступает в реактор-смеситель, куда подается аммиак. Во время контактирования образуется сульфат аммония в виде аэрозоля или тонких

кристаллов, которые затем отделяют от газовой фазы.

Проблемой данного метода является очистка дымовых газов от аэрозоля или кристаллов сульфата аммония, для этого используют электрофильтры. Степень очистки должна быть высокой, уловленные при этом кристаллы ещё не являются товарным продуктом, их надо гранулировать.

2 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1 Краткая характеристика веществ

Сероводород (H_2S) – вещество с неприятным запахом, сильный токсичный яд. При его концентрации 1 мг/л развивается мгновенное отравление – судороги, потеря сознания, остановка дыхания, смерть. ПДК – 10 мг/м³. Для населения ПДК_{М.Р.} – 0,008 мг/м³, ПДК_{С.С.} – 0,008 мг/м³.

Сероводород является химически активным соединением серы. Взаимодействуя с водой, образует сероводородную кислоту. Соли сульфиды (FeS , CuS), которые образуются при взаимодействии сероводорода с металлами. Поэтому сероводород вызывает значительную коррозию металлов. Кроме этого, сероводород угнетающе действует на растения. Для многих катализаторов H_2S опасен как катализаторный яд, поэтому газовые смеси очищают от сероводорода.

К сероорганическим соединениям относятся:

- CS_2 – сероуглерод, это легко испаряемая жидкость, используется как растворитель, горит, взрывается, как и сероводород, имеет неприятный запах. ПДК_{Р.З.} – 10 мг/м³, ПДК_{М.Р.} – 0,03 мг/м³, ПДК_{С.С.} – 0,005 мг/м³.
- COS – сероокись углерода. Запаха не имеет, в отличие от других соединений, не токсична, ПДК не установлено.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ – тиофен. Это бесцветная жидкость с низкой температурой кипения. ПДК_{Р.З.} – 20 мг/м³, ПДК_{М.Р.} – 0,6 мг/м³, ПДК_{С.С.} – не установлено.
- RSH – меркаптаны (CH_3SH – метилмеркаптан) имеют характерный запах. Этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ добавляется к природному газу при его транспортировке по газопроводам как индикатор утечки природного газа.
- RSR – тиоэфиры – применяются как растворители.

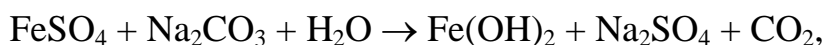
Источники выделения сероводорода и сераорганических соединений.

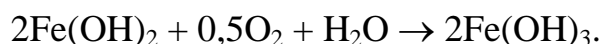
Источниками выделения сероводорода и сераорганических соединений являются процессы коксования и полуккоксования (в коксовом газе содержится 15–22 г/м³ H_2S). При добыче природного газа сероводород выделяется в значительном количестве, т.к. в природном газе содержится от 5–20% H_2S . Сераорганические соединения используются в производство вискозного волокна, которое получают путём химической обработки целлюлозы сероуглеродом: на 1 тонну расходуется 300–400 кг CS_2 , при этом значительная её часть попадает в вентиляционный воздух (воздух аспирационных систем).

2.2 Железо-содовый метод очистки газовых выбросов от сероводорода

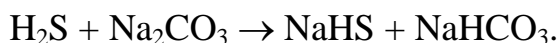
Область применения: очистка воздуха аспирационных систем и газовых выбросов промышленных предприятий от сероводорода.

В качестве поглотителя используется железо-содовый раствор в виде суспензии, содержащей гидроксид трёхвалентного железа. Для приготовления раствора берут 18-ти процентный раствор сульфата железа FeSO_4 и 10-ти процентный раствор соды Na_2CO_3 . После их смешивания и продувки воздухом получается суспензия гидроксида железа:

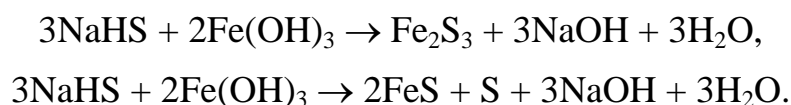




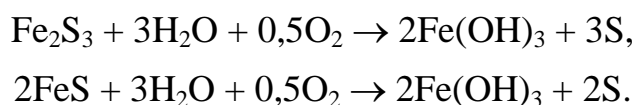
Физико-химические основы метода. При поглощении сероводорода вначале образуются кислые соли, бисульфид и бикарбонат за счёт реакции:



Бисульфид натрия затем взаимодействует с гидроксидом трёхвалентного железа с образованием сульфидов железа:

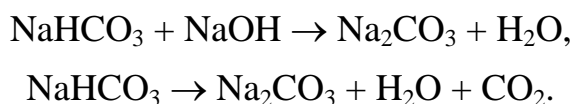


Таким образом, в поглотительном растворе накапливаются сульфиды железа и сера. Для регенерации поглотительного раствора необходимо его продувать воздухом, в результате чего происходит окисление сульфидов с выделением серы:

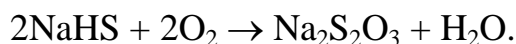


Если в очищаемом газе есть кислород, то эти реакции протекают уже на стадии поглощения сероводорода по механизму авторегенерации. В итоге в поглотительном растворе накапливается сера. Продувку кислородом осуществляют в специальных аппаратах с целью окончательной регенерации и флотации серы.

Также протекают реакции:



К побочным реакциям можно отнести реакцию образования тиосульфата:



Эта реакция связана с частичными потерями поглотительной суспензии. По рассмотренному механизму 70% H_2S превращается в серу, а 30% - в тиосульфат

Рисунок 2.1 – Схема железо-содового метода очистки воздуха от сероводорода

Регенератор представляет собой аппарат колонного типа с верхней расширенной частью. В нижнюю часть регенератора через гидрозатвор компрессором подаётся воздух. Пузырьки воздуха, барботируя через раствор, флотируют серу в поверхностную часть аппарата. Серная пена, собравшаяся там, перетекает в пенный карман, откуда направляется на переработку. Переработка заключается в обезвоживании с помощью вакуум-фильтра, где образуется серная паста, и в автоклавном плавлении пасты. После прекращения процесса плавления в автоклаве раствор расслаивается и расплавленная сера, находящаяся в нижней части автоклава, сливается в изложницы. Маточный раствор из автоклава и вакуум-фильтра возвращается в цикл абсорбции. Очищенный от сероводорода воздух поступает в промывную камеру, орошаемую водой. При этом часть воды передаётся в цикл орошения абсорбционной камеры. Для создания разрежения в аппарате тягло-дутьевое устройство устанавливается после аппарата.

2.3 Щелочно-гидрохиноновый метод очистки газовых выбросов от сероводорода.

Область применения: очистка аспирационных выбросов в производстве вискозы, целлофана.

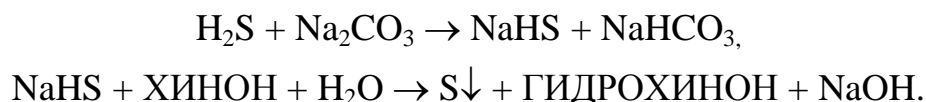
В качестве исходного поглотителя используется содово-гидрохиноновый раствор. Поглотительный раствор содержит 10 г/л соды Na_2CO_3 , 1 г/л гидрохинона.

Физико-химические основы метода. Гидрохинон (п-диоксибензол $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) растворяется в воде, является сильным восстановителем, окисляется на воздухе. При окислении образуется хингидрон $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ и затем хинон (бензохинон) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ или $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$. Хинон легко восстанавливается в гидрохинон.

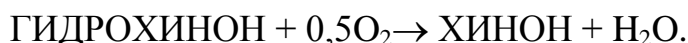
Сода взаимодействует с сероводородом, в результате чего образуются кислые соли – бисульфид и бикарбонат натрия.

В отличие от ранее рассмотренного способа здесь бисульфид окисляется хиноном. Хинон играет роль переносчика кислорода и катализатора процесса. Хинон переходит из активной окислительной формы в восстановительную

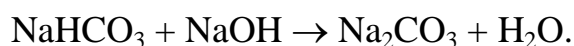
пассивную форму – гидрохинон:



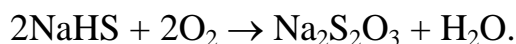
Гидрохинон используется в качестве компонента для приготовления раствора в малых количествах. Регенерация гидрохинона производится путём окисления кислородом воздуха:



Бикарбонат натрия взаимодействует со щелочью, образовавшейся при взаимодействии бисульфата натрия с хиноном:



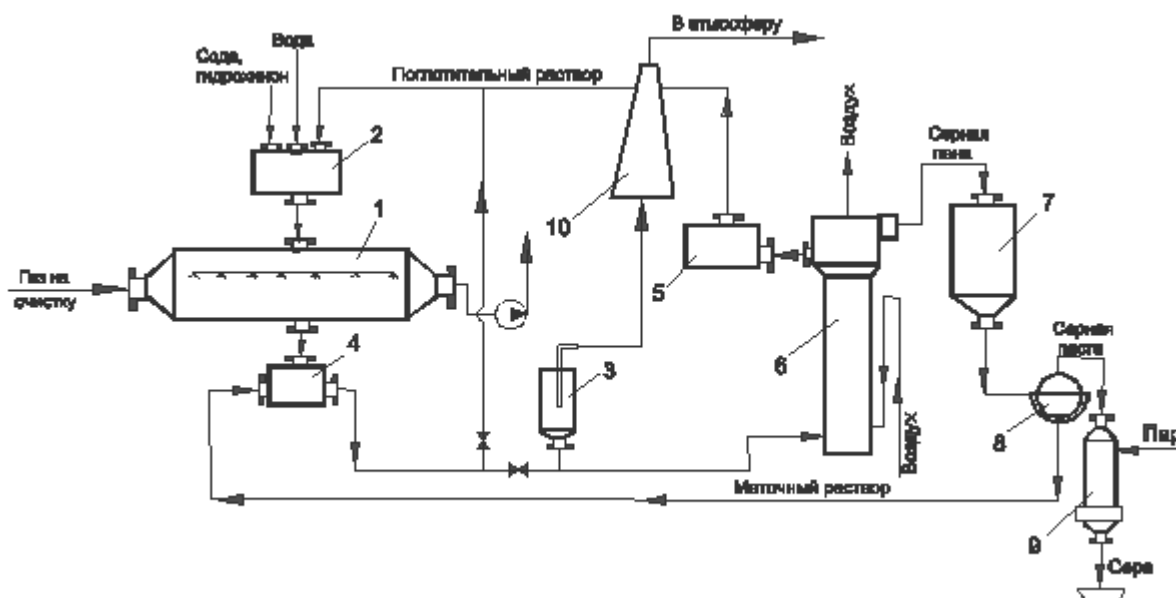
Побочная реакция протекает с образованием тиосульфата натрия:



В процессе сорбции, регенерации и побочных реакций в поглотительном растворе накапливается сера и тиосульфат натрия. Содержание серы составляет от 3–5 г/л, тиосульфата - до 200 г/л. Насыщенный раствор подлежит регенерации с целью флотации из него серы.

Описание технологической схемы щелочно-гидрохинонового метода. В аппаратном оформлении схема подобна железо-содовому методу и характеризуется следующими показателями: количество воздуха на очистку – 240 тыс. м³/ч, температура процесса – 20–30°C, разрежение - 2–3 тыс. Па, степень улавливания сероводорода – 90%.

Схема приведена на рисунке 2.2.



1 – абсорбер; 2 – коллектор; 3 – брызгоулавливатель; 3 – резервуар; 5 – сборник регенерированного раствора; 6 – регенераторы; 7 – пеносборник; 8 – вакуум-фильтр; 9 – автоклав; 10 – дымовая труба.

Рисунок 2.2 – Схема щелочно-гидрохинонового метода очистки воздуха от H_2S .

В абсорбере газы очищают от H_2S щелочно-гидрохиноновым раствором, содержащим 10 г/л соды, 1 г/л гидрохинона. В растворе должно быть не более 200 г/л тиосульфата натрия и 5 г/л серы.

Диаметр абсорбера 7,1 м, длина около 18 м, скорость движения газов в нем 1,6 м/с, а время пребывания газа в абсорбере 11 с (объем абсорбера 590 м^3).

Вдоль абсорбера с двух сторон установлено по 8 оросительных секций. В каждой секции орошения имеются два ряда разбрызгивающих форсунок, расположенных в шахматном порядке, - в каждом ряду по 9 форсунок (18 на секции); всего в камере установлено по 144 форсунки с каждой стороны. При таком расположении форсунок образуется плотная и равномерная завеса из брызг раствора.

Поглотительный раствор поступает к форсункам из коллектора и разбрызгивается внутри абсорбера в виде встречных вееров в плоскостях, перпендикулярных направлению движения очищаемого газа.

Расход поглотительного раствора составляет около 10,7 л на 1 м^3 очищаемого газа.

Очищаемый воздух проходит в абсорбере через завесы брызг поглотительного раствора и поступает в двухсекционный брызгоуловитель. Затем газы через

конфузор по всасывающему газоходу поступают в технологические вентиляторы и далее через трубу выбрасываются в атмосферу. Процессы абсорбции и регенерации протекают при 20-30°C и небольшом разрежении в системе (2000-3000 Па), создаваемом хвостовыми вентиляторами. Для компенсации потерь и поддержания концентраций реагентов в систему абсорбции непрерывно подается свежий 10 %-ный раствор соды, 42%-ный раствор NaOH и щелочной раствор гидрохинона. Отработанный поглотительный раствор стекает в циркуляционный резервуар, расположенный под камерой, и далее циркуляционным насосом через фильтровальные сетки подается в регенераторы (четыре регенератора объемом по 115 м³).

В регенераторах насыщенный раствор поднимается снизу вверх, через него барботирует сжатый воздух. При этом происходит окисление гидрохинона до хинона и флотация выделившейся серы, которая в виде пены собирается на поверхности раствора в верхней части регенератора. Одновременно здесь же происходит окисление части бисульфита до тиосульфата. Сжатый воздух к регенераторам подводится по трубе, высота которой равна высоте регенератора, образующийся гидрозатвор служит для предотвращения попадания рабочего раствора в линию сжатого воздуха при внезапном снижении в ней давления.

Серная пена по мере накопления переливается в пенный карман, откуда самотеком сливается в пеносборник, где поддерживается во взвешенном состоянии с помощью мешалки, а далее поступает на фильтрацию в вакуум-фильтр. Регенерированный раствор через сборник поступает в коллектор абсорбционной камеры.

Фильтрация серной пены осуществляется периодически один раз в смену по мере накопления серной пены в пеносборнике до суточного запаса. Серная паста с вакуум-фильтра снимается ножом и через течку поступает в автоклав. Здесь серная паста плавится острым и глухим паром. По окончании плавки подачу пара прекращают и дают сере отстояться. При отстаивании в автоклаве образуется два слоя: нижний – сера, верхний – примеси и паровой конденсат. Сера выдавливается из автоклава паром в сборник расплавленной серы, а затем разливается в изложницы, где застывает в виде слитков.

Ниже приведены основные технико-экономические показатели работы типовой установки по очистке вентиляционных газов от сероводорода щелочно-гидрохиноновым способом:

Количество вентиляционных газов (воздуха), поступающих на очистку, м ³ /ч.....	240000
Содержание в газах сероводорода, г/м ³	
до очистки.....	0,185
после очистки.....	0,02
Степень очистки от сероводорода, %.....	90
Состав поглотительного раствора, г/л	
гидрохинон.....	1
карбонат натрия.....	10
гипосульфит натрия.....	200
Количество циркулирующего поглотительного раствора в системе, м ³ /ч.....	2560
Расход воздуха на регенерацию, м ³ /ч.....	1060
Количество серной пасты, загружаемой в автоклав на одну операцию, кг.....	1100-1300
Продолжительность плавки, ч.....	1
Количество получаемой серы	
кг/ч.....	25
т/год.....	210
кг/1000 м ³ газа.....	0,1
Количество сероводорода, кг/ч	
поглощенного.....	39,6
окисленного до гипосульфита.....	9,9

В таблице 2.1 даны расходные коэффициенты процесса очистки вентиляционных газов от сероводорода щелочно-гидрохиноновым методом.

Таблица 2.1 – Расходные коэффициенты очистки

Статьи расхода	Расход		Расходные коэффициенты на 1000 м ³ очищаемого газа
	В 1 ч	В 1 год	

Сырьё:			
NaOH технический жидкий 42%-ный (ГОСТ 2263-59), кг	11,5	96600	0,048
Гидрохинон технический (ГОСТ 2549-60, марка Б), кг	0,13	1090	0,00054
Сода кальцинированная, 95%-ная техническая (ГОСТ 5100-64), кг	12,5	105000	0,052
Энергия:			
Вода речная (производственная), м ³			
средний расход	1,2	10000	0,005
максимальный	48		
Вода умягченная, м ³			
средний расход	1,2	10000	0,005
максимальный	18		
Пар насыщенный, кг			
средний расход	40	304000	0,166
Электроэнергия, тыс. кВт · ч	1,26	10572	0,0052

2.4 Очистка газовых выбросов от сероводорода активированным углем

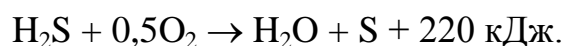
Краткая характеристика активированных углей. Активированный уголь (АУ) является адсорбентом с губчатой пористой структурой. Внутри АУ присутствуют каналы-поры. Сырьём для получения АУ являются торф, уголь, древесина, отходы кожевенной промышленности, скорлупа орехов, косточки плодов, кости животных.

Технология получения активированного угля заключается в термической обработке сырья без доступа воздуха. При этом образуется уголь-сырец с крупнопористой структурой. Для увеличения количества мелких пор, а, соответственно, увеличения доли пор в АУ, уголь-сырец активируют путём окисления газами, а также обработки химическими реагентами. В результате достигается микропористая структура. По назначению АУ классифицируются на:

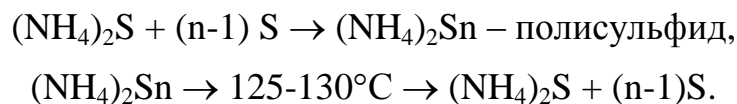
- газové (СКТ, АГ-2, АГ-3, КАУ, ТАУ, БАУ);
- рекуперационные (АРТ, АР-3);
- осветляющие (ОС, ОУК, АГС-4).

По размеру и форме частиц активированные угли бывают гранулированные и порошкообразные. Гранулированные АУ делят на пять фракций в интервале 0,15–4,7 мм, порошкообразные АУ имеют частицы размером меньше 0,15 мм. АУ гидрофобны и горючи. Они не разрушаются водой и могут быть использованы для очистки увлажненных газов. Горение АУ начинается при температуре 250°C и выше. Особенно опасным является в этом отношении использование АУ в стационарном слое.

Физико-химические основы метода. Поглощение соединений серы активированным углем основано физической адсорбцией соединений и последующим их взаимодействием в порах АУ. Сероводород в порах угля взаимодействует с кислородом. АУ насыщается серой:



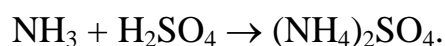
Регенерация АУ осуществляется путем отмывки серы из пор угля раствором сульфида аммония и термическим разложением полисульфида:



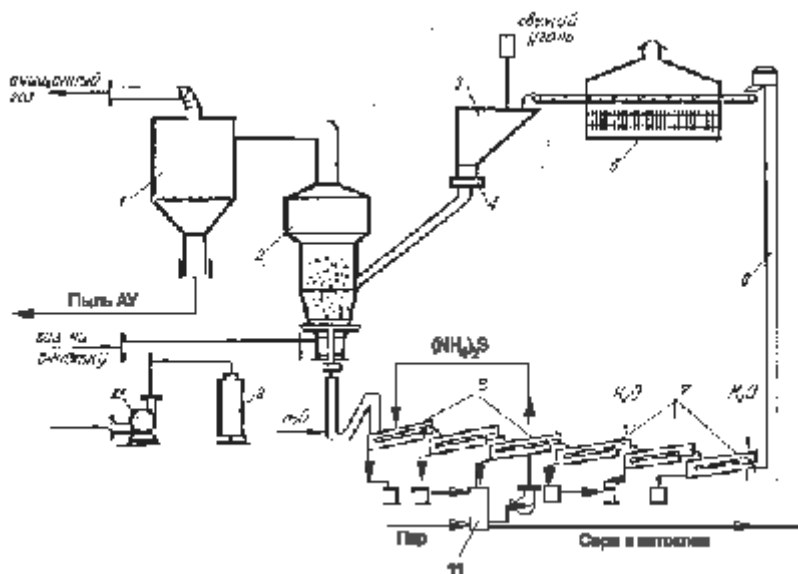
В порах АУ протекает также побочная реакция образования серной кислоты:



При этом выделяется большое количество тепла и АУ разогревается. Поэтому серную кислоту целесообразно нейтрализовать:



Описание технологической схемы. Схема приведена на рисунке 2.3.



1 – пылеулавливатель; 2 – очистной аппарат; 3 – бункер; 4 – питатель; 5 – сушильная установка; 6 – элеватор; 7 – отделение промывки; 8 – отделение экстракции серы; 9 – баллон NH_3 ; 10 – воздуходувка; 11 – регенератор полисульфида.

Рисунок 2.3 – Схема очистки газа от H_2S в кипящем слое АУ

Очищаемый газ направляется в дутьевую коробку адсорбера. К нему добавляется небольшое количество аммиака из баллона. Далее газ проходит отверстия в перфорированной решётке в дутьевой коробке, при этом создаётся большая скорость движения струи газа, АУ поступает в адсорбер сверху, падает в эти струи и начинает «витать», таким образом, создается зона «кипения» и обеспечивается необходимое время контакта между адсорбентом и очищаемым газом, что, в свою очередь, способствует эффективности очистки. В центре перфорированной решётки имеются отверстия, куда попадают некоторые частицы, насыщенные серой и осуществляется выгрузка АУ из аппарата. Далее насыщенный серой АУ поступает на систему ленточных транспортёров, где орошается раствором сульфида аммония (отделение экстракции серы). При взаимодействии с серой образуется раствор полисульфида аммония, который собирают в сборник и нагревают острым паром. После оттаивания раствор сульфида аммония отделяется путём декантации (медленное сливание), а более тяжёлая часть, насыщенная

коллоидной серой, загружается в автоклав. После плавления получают товарную серу. После промывки водой в отделении промывки, регенерированный влажный АУ элеватором подаётся в сушильную установку, а после сушки загружается в бункер, из которого подаётся в адсорбер кипящего слоя.

Преимущества метода:

- непрерывность процесса очистки;
- возможность автоматизации;
- степень очистки – 99%;
- возможность очистки газов с высоким содержанием H_2S (10 – 12 г/м³).

Недостаток метода заключается в потере АУ в результате его истирания.

2.5 Сероочистка газовых выбросов с помощью цеолитов

Краткая характеристика цеолитов. Цеолиты являются алюмосиликатами $Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ природного или искусственного происхождения, имеющие регулярную пористую структуру с малыми и большими адсорбционными полостями.

Адсорбционные полости имеют входные окна и соединены друг с другом проходными каналами, через которые могут проходить только те молекулы, диаметр которых меньше диаметра входного окна. Поэтому цеолиты ещё называют молекулярными ситами. Цеолиты подразделяются на три марки: А, Х, Y.

- Тип А: диаметр входного окна $d_0 - 3-4 \text{ \AA}$;
 диаметр внутренней полости $d_{вн} - 11,4 \text{ \AA}$;
 Соотношение $SiO_2:Al_2O_3 \leq 2$ (разрушается в кислой среде).
- Тип Х: $d_0 - 8-9 \text{ \AA}$;
 $d_{вн} - 11,9 \text{ \AA}$;
 $SiO_2:Al_2O_3 = 2,3-3,2$ (более кислотостойкие).
- Тип Y: структура подобна типу Х;
 $SiO_2:Al_2O_3 = 3,3-6,0$ (повышенная кислотность).

В промышленности используются пять марок синтетических цеолитов.

Классификация СССР	КА	NaA	CaA	CaX	NaX
--------------------	----	-----	-----	-----	-----

Классификация США	3А	4А	5А	10Х	13Х
$d_0, \text{Å}$	3	4	5	8	9

Цеолит КА – хороший осушитель, хорошо поглощает воду.

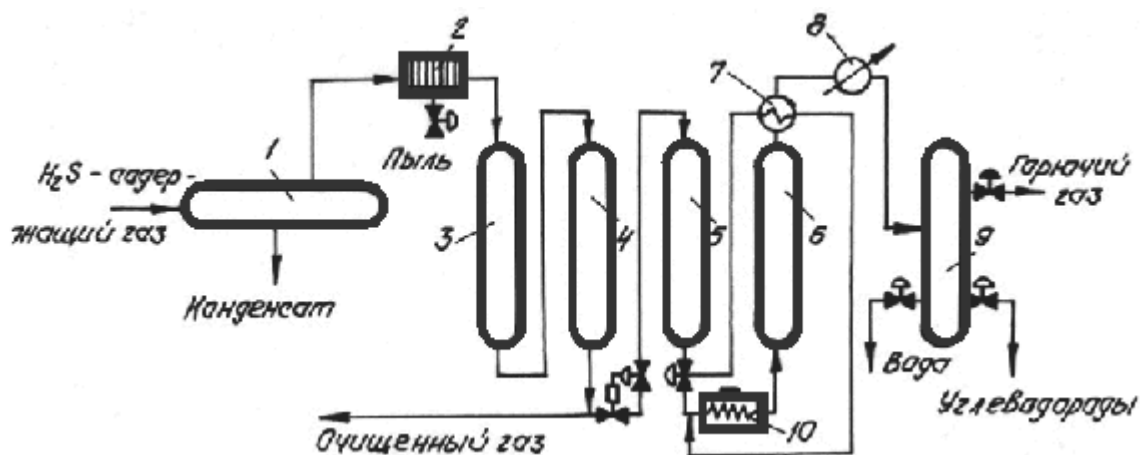
Цеолит NaА – адсорбирует H_2S , CS_2 , CO_2 , NH_3 , этан, этилен, метан.

Цеолит СаА – адсорбирует углеводороды, спирты, меркаптаны.

Получение цеолитов. Вначале выращивают мелкие кристаллы размером 1–15 мкм, к ним добавляют 15–20%-ный раствор пластичной каолиновой или бентонитовой глины в качестве связующего. В таблетировочной машине получают гранулы требуемого размера, сушат их при 120–150°C, подвергают прокатке в печах при температуре 575–650°C и получают гранулы размером 2–4 мм – их используют как адсорбент.

Описание технологической схемы сероочистки природного газа цеолитами. Схема приведена на рисунке 2.4.

Установка состоит из четырёх адсорберов, поочерёдно находящихся на стадиях адсорбции сераорганических соединений и H_2S , регенерации и охлаждения цеолитов. Наилучшими адсорбционными свойствами обладают цеолиты типа СаА. Если в газе содержатся сераорганические соединения, целесообразно применять цеолиты типа NaХ. Сырой природный газ проходит сепаратор, фильтр от пыли и поступает на сероочистку в первые два адсорбера. Часть очищаемого газа используется для охлаждения цеолита в третьем адсорбере, после чего газ нагревается до температуры 300–350°C в теплообменнике и подогревателе и используется для регенерации цеолита в четвёртом адсорбере. Из парогазовой смеси, образующейся в процессе десорбции, в сепараторе отделяется конденсат (влага+жидкие углеводороды), после чего газ перерабатывается с целью извлечения соединений серы, из которых затем получают твёрдую серу или серную кислоту.



1,9 – сепараторы; 2 – фильтр; 3, 4, 5, 6 – адсорберы; 7 – теплообменник; 8 – холодильник; 10 – нагреватель.

Рисунок 2.4 – Схема установки для сероочистки природного газа цеолитами

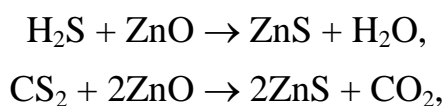
Производительность установки – 150–300 тыс. м³ в сутки. Остаточное содержание H₂S – 2 мг/м³.

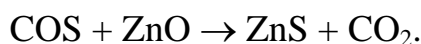
2.6 Сероочистка поглотителями на основе оксида цинка

Поглотители на основе оксида цинка используются для очистки природного газа от сероводорода в агрегатах синтеза аммиака. Поглотитель ГИАП–10 – таблетки, шарики на основе активной формы ZnO применяют при температуре 400–450°C. Объемная скорость 1500 ч⁻¹. Сероемкость – не менее 28% (массовых).

Поглотитель ГИАП – 10–2 содержит 80% ZnO и 10% CuO, работает при температуре 250–300°C, чувствительный к перегреву. Таблетки диаметром 5 мм, высотой 3,5–5,0 мм.

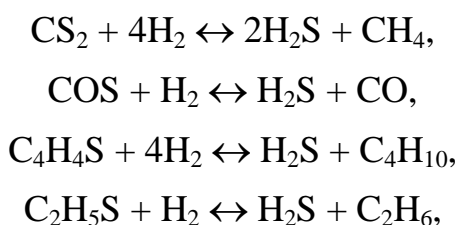
Физико-химические основы сероочистки. Активным компонентом поглотителя является оксид цинка:



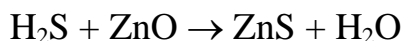


В агрегате синтеза аммиака эти реакции протекают при температуре 400–500°C и под давлением 3,0 МПа. Отработанный поглотитель можно регенерировать при температуре 500–550°C окислением сульфидов. Обычно отработанный поглотитель не регенерируют и после достижения предельной сероёмкости выгружают из аппарата и заменяют свежим. Учитывая небольшую концентрацию сероводорода в очищаемом газе, срок службы поглотителя составляет 2–3 года

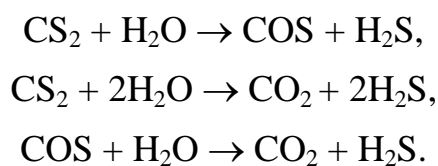
Для увеличения степени сероочистки сероорганические соединения предварительно гидрируют на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 370°C и давлении:



а затем ведется очистка от сероводорода:

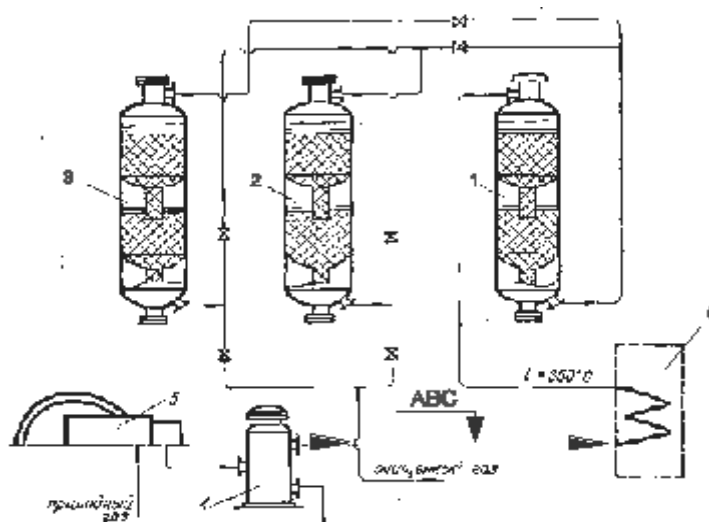


Можно сероорганические соединения конвертировать парами воды:



Эти реакции протекают при температуре 300–400°C, при давлении на алюмокобальтмолибденовом катализаторе.

Описание схемы сероочистки природного газа в крупнотоннажном агрегате синтеза аммиака. Схема приведена на рисунке 2.5.



1 – реактор гидрирования; 2, 3 – адсорберы; 4 – сепаратор; 5 – компрессор; 6 – огневой подогреватель.

Рисунок 2.5 – Схема очистки природного газа от сероорганических соединений

Очистке подвергается природный газ, содержащий до 35 мг/м^3 соединений серы. После очистки не более $0,5 \text{ мг/м}^3$ серы (технологическая очистка от серосодержащих каталитических ядов в агрегатах синтеза аммиака.)

Природный газ компримируют до 3 МПа, смешивают с азото-водородной смесью, содержащей H_2 . Смесью, подогревают до температуры 370°C в змеевиковых огневых подогревателях, и направляют в узел гидрирования, где сероорганические взаимодействуют с водородом. После этого газ, содержащий H_2S , очищается от сероводорода в адсорберах поглотителем ГИАП-10 или ГИАП-10-2 на основе оксида цинка. Предусмотрена параллельная и последовательная работа адсорберов сероводорода.

Аналогичным образом может производиться, но при меньшем давлении процесса гидрирования – до 0,5 МПа, санитарная очистка газовых выбросов от сероорганических соединений и сероводорода.

3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

3.1 Краткая характеристика диоксида углерода

Диоксид углерода (СО₂, углекислый газ, двуокись углерода, углекислота) – это кислотный оксид, который способен ограниченно растворяться в воде и хорошо взаимодействует со щелочами, растворами солей, обладающими щелочными свойствами, (карбонаты натрия и калия), органическими соединениями, содержащими гидроксильные группы (этаноламины) и при пониженной температуре и повышенном давлении хорошо растворяется в спиртах (метанол), в ацетоне и других органических растворителях. Особенности СО₂ является способность сублимироваться при температуре минус 78°С, способность сжижаться при повышении давления до 5,65 МПа, при температуре 20°С.

Диоксид углерода не поддерживает горения и дыхания и в случае его накопления в атмосферном воздухе может наступить удушье из-за снижения концентрации кислорода менее 17% объёмных в воздухе и действия углекислого газа на организм. Концентрация СО₂ более 5% является опасной, а при концентрации более 10 % - мгновенная смерть из-за остановки дыхания. В воздухе, который выдыхает человек, содержится диоксида углерода в количестве 25 л на человека в час, поэтому в “замкнутых” помещениях происходит снижение концентрации кислорода и увеличение концентрации диоксида углерода. В таких помещениях необходимо осуществлять регенерацию воздуха, поглощать СО₂ и вырабатывать кислород.

С продуктами сгорания в атмосферу поступает значительное количество диоксида углерода, что за последнее столетие привело к повышению концентрации СО₂ в атмосферном воздухе с 0,027% до 0,033% объёмных. Дальнейшее увеличение концентрации может привести к проявлению “парникового эффекта” и изменению климата Земли.

Диоксид углерода в значительных количествах используется в качестве химического сырья при получении солей угольной кислоты, соды и поташа, для получения удобрения – мочевины по уравнению реакции:

t, кат.



В настоящее время стоит проблема извлечения диоксида углерода из дымовых газов. ПДК на СО₂ отсутствует т.к. диоксид углерода не относится к классу токсичных соединений, но в условиях производственных и жилых помещений

нежелательно иметь превышение концентрации 0,6–0,7%, т.к. длительное пребывание при высоких концентрациях CO_2 вызывает утомляемость, головные боли и нежелательные изменения в организме человека.

Источники выделения диоксида углерода. Дымовые газы процессов сжигания топлива (содержание CO_2 в дымовых газах 7–15%). Ежегодно в атмосферу за счёт сжигания всех видов топлива поступает 15 миллиардов тонн диоксида углерода. Процессы брожения связаны с образованием газовых выбросов, содержащих до 40% CO_2 . При обжиге известняка содержание CO_2 в отходящих газах до 35%, при производстве соды – 4–12% об.

3.2 Поглощение диоксида углерода водой

Поглощение диоксида углерода водой связано с его растворимостью в воде. Растворимость понижается с повышением температуры:

Температура, °С	0	10	20	25	40	60
Растворимость CO_2 , %	0,333	-	0,169	-	0,097	0,058
Растворимость CO_2 , объёмные части	171	119	88	75,7	-	36

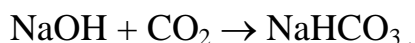
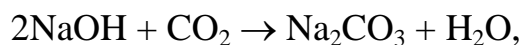
Растворимость CO_2 в воде повышается с увеличением давления:

P, МПа.	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Растворимость nm^3/m^3 воды	3,97	7,81	11,5	14,8	20,6

На практике очистка водой используется как предварительная очистка и её целесообразно проводить в интервале температур 5–15°С при повышенном давлении 1.0–3.0 МПа. Расход воды на орошение – 0,1 m^3/nm^3 очищаемого газа, плотность орошения – 150–200 m^3 воды на m^2 поверхности аппарата в час. Степень очистки невысока – приблизительно 70–80%. В случае использования давления целесообразно проводить регенерацию CO_2 путём понижения давления поглотительного раствора в специальных аппаратах – регенераторах.

3.3 Поглощение растворами щелочей (NaOH, KOH)

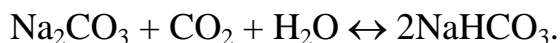
Метод основан на взаимодействии щелочей с диоксидом углерода



Очистка водными растворами щелочей рациональна как вариант конечной очистки незначительных объёмов газа с невысоким содержанием CO_2 . В других случаях выбор метода определяют технико-экономические показатели и необходимо отдавать предпочтение методам с регенерацией поглотителя.

3.4 Поглощение диоксида углерода растворами карбонатов

На практике большое применение получили способы очистки газовых смесей от диоксида углерода растворами карбонатов – соды (Na_2CO_3) и поташа (K_2CO_3) обладающими щелочными свойствами в результате гидролиза:



При выборе поглотителя необходимо учитывать возможность образования малорастворимых соединений и растворимость исходных веществ. Например, в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ растворимость Na_2CO_3 при 40°C составляет 33,2 г/100 г раствора, а в системе $\text{KHCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ растворимость K_2CO_3 - 53,9 г/100 г раствора. Поэтому предпочтение следует отдавать раствору поташа.

Движущая сила процесса определяется разностью между парциальным давлением диоксида углерода в газовой смеси и упругостью CO_2 над раствором, например, упругость CO_2 над поглотительным раствором, при температуре 40°C и концентрации раствора 0,5 моль/л, составляет: над раствором Na_2CO_3 - 11 мм рт. ст., а над раствором K_2CO_3 – 4,6 мм рт. ст. Следовательно предпочтение необходимо отдавать поташному раствору.

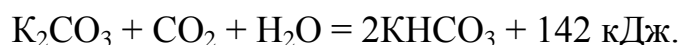
Для увеличения движущей силы процесса большое влияние имеет давление, так как с его ростом наблюдается увеличение парциального давления CO_2 в газовой смеси. Поэтому целесообразно использовать очистку от диоксида углерода

растворами карбонатов при повышенном давлении и повышенной температуре (увеличение температуры способствует увеличению концентрации поглотительного раствора за счет увеличения растворимости).

Методы поташной обработки нашли применение при очистке конвертированного газа в агрегате синтеза аммиака (процесс “Карсол”), где очистка ведётся раствором карбона калия, имеющим концентрацию 25–28%, под давлением 2,7 МПа и при температуре 65–100°C. Регенерация поглотительного раствора осуществляется путём его нагревания и снижения давления.

Растворы поташа могут быть использованы для извлечения диоксида углерода из дымовых газов при сжигании топлива (в условиях ТЭС, районных отопительных котельных, в условиях крупных предприятий). Полученный при этом диоксид углерода может быть использован в качестве сырья или для получения различных продуктов или для создания инертной среды при электродуговой сварке и резке металлов.

Физико–химические основы. Карбонат калия, как и некоторые другие соли угольной кислоты, способен обратимо взаимодействовать с диоксидом углерода:



Процесс поглощения диоксида углерода происходит при температуре 25–100°C. В промышленности существует два способа очистки от CO₂ поташом:

- абсорбция при температуре 25–40°C и атмосферном давлении;
- очистка горячим раствором поташа (температура 65–103°C) под давлением до 3 МПа..

Предпочтение стоит отдать второму способу, поскольку для поглощения углекислого газа используется более концентрированный раствор поташа (до 40%).

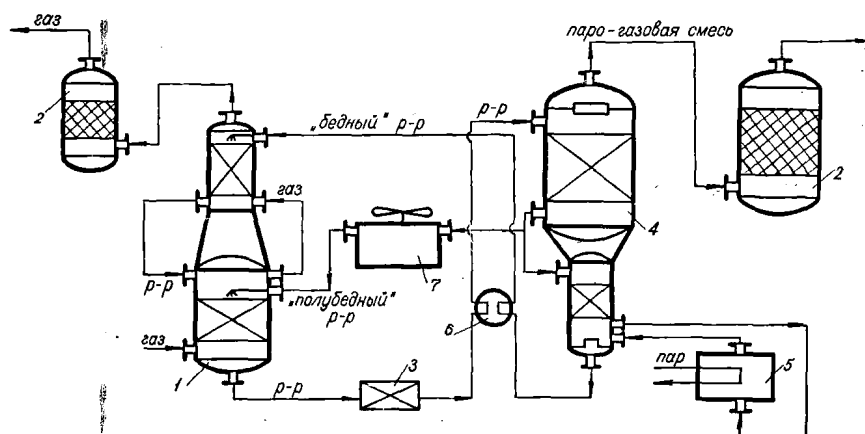
Однако при этом следует помнить, что при нагревании увеличивается равновесная упругость диоксида углерода над раствором. Поэтому очистку горячим раствором поташа целесообразно сочетать с повышением давления в системе.

Установлено, что скорость абсорбции диоксида углерода раствором карбоната калия лимитируется химической реакцией, а не диффузией. Поэтому в состав раствора вводят добавки, увеличивающие коэффициент абсорбции (соединения селена, теллура, мышьяка, этаноламины).

При температуре около 115°C и пониженном давлении происходит

разложение бикарбоната калия. Поэтому для регенерации раствора используется тепловая десорбция.

Описание технологической схемы. Наиболее отработанной в промышленности является очистка технологического газа от CO_2 в агрегатах синтеза аммиака большой мощности. Схема очистки (процесс «Карсол») отличается хорошими технико-экономическими показателями (низкий расход тепла, малые затраты на теплообменные поверхности). Технологическая схема приведена на рисунке 3.1.



1 – двухкорпусный абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – гидравлическая турбина; 4 – двухкорпусный регенератор; 5 – кипятильник регенератора; 6 – теплообменник; 7 – водяной холодильник с пропеллером.

Рисунок 3.1 - Схема очистки от CO_2 раствором поташа, активированным диэтиленамином (процесс «Карсол»)

В качестве поглотителя используют раствор следующего состава: 25-28% K_2CO_3 – абсорбент; 1,9% диэтиламина-активатор; 0,4% V_2O_5 -ингибитор коррозии. Абсорбция осуществляется под давлением 1,9-2,7 МПа по двухпоточной схеме в насадочном абсорбере 1. Первый поток раствора (80% всего раствора), имеющий температуру 100-103⁰С, подается на орошение нижнего корпуса абсорбера. При этом содержание CO_2 в газе снижается с 17% (об.) до 1,7% (об.). Второй поток раствора, имеющий температуру 65-70⁰С, подается на орошение верхнего корпуса абсорбера, где происходит доочистка газа от диоксида углерода. Концентрация CO_2 снижается до 0,1-0,15% (об.). Второй поток раствора перетекает в нижний корпус.

Насыщенный раствор, имеющий температуру 106-110⁰С, выводится из нижней (кубовой) части абсорбера. При этом раствор проходит гидравлическую турбину 3 (рекуперирована энергия давления раствора) и теплообменник 6. Далее раствор направляется в регенератор 4. Регенерацию ведут по схеме с разделением потоков регенерированного раствора. Вначале весь раствор подаётся на орошение верхнего корпуса регенератора. Раствор стекает вниз по насадке и подогревается парогазовой смесью, поступающей из нижней части регенератора. При этом происходит частичное разложение бикарбоната калия и образуется груборегенерированный раствор. 80% этого раствора направляют через воздушный холодильник 7 на орошение нижнего корпуса абсорбера 1. Остальной раствор в нижнем корпусе регенератора 4 и кипятильнике 5 регенерируется при более высокой температуре (в кубе регенератора поддерживается давление 0,07 МПа и температура не более 119⁰С) и образовавшийся при этом тонкорегенерированный (“бедный”) раствор после охлаждения используется для орошения верхнего корпуса абсорбера 1. Из верхней части регенератора 4 отводится парогазовая смесь, содержащая диоксид углерода и водяной пар.

Таким образом, с помощью раствора поташа можно осуществить тщательную очистку газа от диоксида углерода.

На Донецком заводе химических реактивов эксплуатировалась установка (рисунок 3.2) по извлечению диоксида углерода из дымовых газов парокотельного цеха горячим раствором поташа с температурой 70-75⁰С при давлении 0,14 МПа. Горячий дымовой газ вначале направляется в холодный скруббер, где охлаждается водой от 150-220⁰С до 45-55⁰С. Охлаждённый дымовой газ, содержащий 7-9% (об.) СО₂, воздуходувкой нагнетается в тарельчатый абсорбер, орошаемый раствором, содержащим 100 г/л К₂СО₃ и 95 г/л КНСО₃. Абсорбер содержит 30 колпачковых тарелок. Карбонат-бикарбонатный раствор стекает по тарелкам. Очищаемый газ подаётся снизу. В результате взаимодействия диоксида углерода с карбонатом калия содержание СО₂ в дымовом газе снижается до 2-2,5% (об.), а поглотительный раствор обогащается бикарбонатом калия (состав насыщенного раствора 35 г/л К₂СО₃ и 190 г/л КНСО₃). Насыщенный углекислым газом раствор направляется на регенерацию в десорбер. При этом раствор вначале поступает в кожухотрубные теплообменники-подогреватели. В них раствор подогревается до температуры 90-95⁰С за счёт тепла парогазовой смеси, выходящей из десорберов, и тепла регенерированного раствора. Подогретый раствором орошается насадка

регенератора, затем раствор поступает в кипятильник десорбера, где при температуре 115-120⁰С происходит кипение насыщенного раствора, сопровождающееся разложением бикарбоната калия. Парогазовая смесь выводится из десорбера и направляется на охлаждение. Выделенный при этом диоксид углерода используется для нужд ДЗХР.

3.5 Поглощение CO₂ органическими поглотителями

В качестве органических поглотителей диоксида углерода используются этаноламины, метанол, ацетон. Чаще всего в основу процесса положен принцип физической абсорбции (метанол, ацетон).

В качестве хемосорбентов диоксида углерода могут быть использованы водные растворы этаноламинов (моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин).

МЭА $\text{ОНСН}_2 - \text{СН}_2 - \text{NH}_2$ – токсичен, горит, наиболее летуч, температура кипения 171⁰С, ПДК = 30 мг/м³, давление пара – 1,55 мм рт. ст. (при температуре 38⁰С).

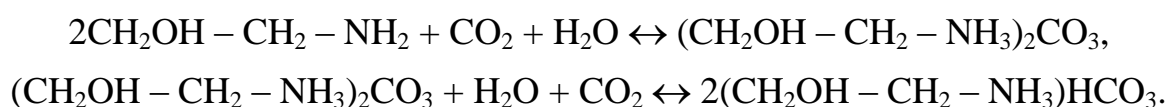
ДЭА $(\text{ОНСН}_2 - \text{СН}_2)_2\text{NH}$ – давление пара – 0,005 мм рт. ст. (при температуре 35⁰С).

ТЭА $(\text{ОНСН}_2 - \text{СН}_2)_3\text{N}$ – менее летуч.

Присутствие гидроксильных групп определяет щелочные свойства этаноламинов и способность взаимодействовать с диоксидом углерода. Наибольшей поглотительной способностью обладает МЭА, однако из-за более высокой летучести (давление пара больше) возможно загрязнение очищенного газа парами МЭА, поэтому на практике используют смеси этаноламинов и других веществ.

Этаноламины – регенерируемые поглотители.

Химизм процесса:



Этаноламины хорошо растворимы в воде (максимальная концентрация – 50%), однако вызывают коррозию металлов, поэтому для ограничения коррозии на установках очистки применяют 10–20-процентные растворы этаноламинов. Этот способ нашёл применение для очистки конвертированного газа от CO₂ в

крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака (процесс МЭА-ГИАП), а также дымовых газов доменных печей. Диоксид углерода, полученный в процессе регенерации поглотителя в условиях металлургического предприятия, используется для сушки литейных форм, приготовления защитных средств против окисления металлов, в т.ч. при сварочных работах.

При наличии кислорода этаноламины полимеризуются и выходят из строя. Поэтому требуется пополнение цикла поглощения свежим раствором этаноламина, а образующаяся в процессе полимеризации “смолка” должна быть нейтрализована.

В качестве органических растворителей диоксида углерода используют метанол, пропиленкарбонат, ацетон и другие органические соединения. Наибольшее практическое применение нашли метанол (процесс «Ректизол») и ацетон (процессы, разработанные для чёрной металлургии Донецким филиалом ВНИПИЧЭО, ныне УкрНТЭК). Особенности метода физической абсорбции органическими растворителями является необходимость применения высоких давлений и низких температур (-30 ... - 40°C).

3.5.1 Процесс МЭА–ГИАП

Схема приведена на рисунке 3.3.

Используется в крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака. На очистку поступает 205 тыс. м³/ч конвертируемого газа (Н, N, CO₂, CO). Содержание CO₂ составляет 16–18%. Поглощение диоксида углерода осуществляется в абсорбере с ситчатыми тарелками 20-ти процентным раствором МЭА под давлением 2,7 МПа. Орошение абсорбера производится двумя потоками: первая ступень абсорбции (нижний корпус абсорбера) орошается груборегенерированным раствором, в котором содержание диоксида углерода, химически связанного в соли, составляет 0,3–0,35 моль CO₂ на моль МЭА. Концентрация диоксида углерода уменьшается с 18% до 1–2%. Далее газ проходит через колпачки глухой тарелки на вторую ступень абсорбции – в верхний корпус абсорбера, здесь орошение производится тонко регенерированным раствором, содержащим 0,1 моль CO₂ на один моль МЭА и осуществляется тонкая очистка до полного удаления диоксида углерода.

В регенераторе, который представляет собой два корпуса с ситчатыми тарелками (первая и вторая ступени регенерации) и выносной или встроенный подогреватель, раствор движется сверху вниз, перетекая с тарелки на тарелку по переточным устройствам, а навстречу движется нагретая до температуры 125°C парогазовая смесь ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), образующаяся в подогревателе и процессе регенерации поглотителя на предыдущих тарелках. Между верхним и нижним корпусом расположена глухая тарелка, на которой в верхнем корпусе скапливается груборегенерированный раствор. 50% этого раствора выводится из регенератора через теплообменник и холодильник и с температурой 40°C подаётся на орошение первой ступени абсорбции. Остальные 50% груборегенерированного раствора перетекают в нижний корпус регенератора, отделённый от кубовой части глухой тарелкой. Раствор накапливается на этой тарелке и направляется в подогреватель, где при температуре 125–127°C разлагается практически полностью за счёт подогрева глухим паром. Образовавшаяся парогазожидкостная смесь направляется в кубовую часть, где происходит сепарация жидкости и отделение парогазовой смеси. ПГС через колпачки глухой тарелки движется вверх через две ступени регенерации и выполняет роль теплоносителя, а тонкорегенерированный раствор с температурой 120–125°C направляется в теплообменник, затем в холодильник и используется для орошения второй ступени абсорбции.

Эта схема, благодаря разделению потоков раствора и высоким степеням карбонизации раствора, характеризуется хорошими технико-экономическими показателями и конкурирует с процессом «Карсол».

3.5.2 Извлечение диоксида углерода из газов металлургии

Из колошникового (доменного) газа может быть получен восстановительный газ путем очистки доменного газа от диоксида углерода. Очистка колошникового газа от CO_2 является новым перспективным направлением в проблеме утилизации вторичных горючих энергоресурсов металлургического завода.

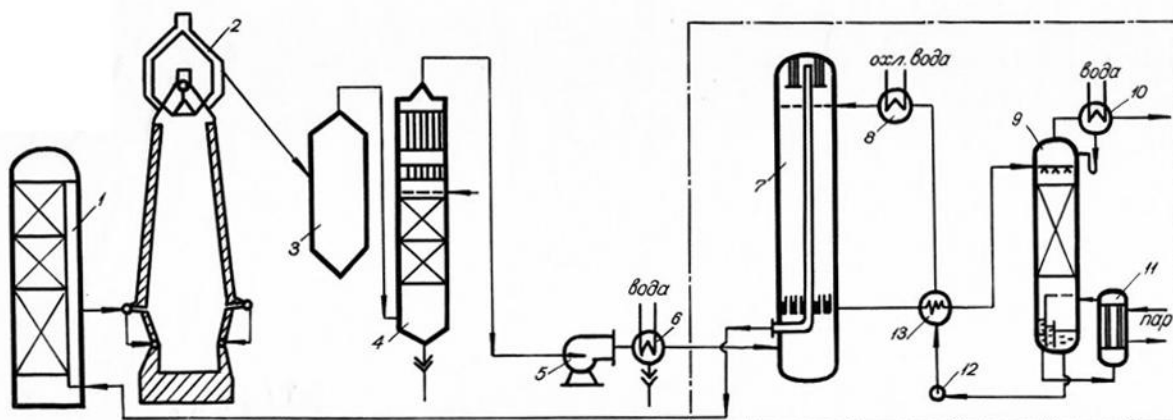
В черной металлургии проводятся работы по снижению удельного расхода кокса в доменном производстве. Это достигается путем вдувания восстановительных газов, нагретых до 1200°C, и кислорода в форменную зону доменных печей. При этом расход кокса сокращается на 30% и увеличивается производительность доменной печи на 10–12% по сравнению с работой печи на

природном газе и обогащенном до 30% воздушном дутье.

При выборе способа извлечения диоксида углерода следует учесть, что давление сжатых колошниковых газов не превышает 0,6 МПа. Высокая экономическая эффективность многих способов, используемых в химической промышленности (поташный способ, процесс «Ректизол»), достигнута в условиях более высоких давлений (1,8-2,7 МПа). При этом технологической очистке подвергается газы, находящиеся под высоким давлением, поэтому затраты на компримирование не входят в стоимость очистки газа.

Анализ показывает, что в условиях черной металлургии приемлемым может оказаться способ моноэтаноламиновой очистки. Привлекают также внимание работы по применению ацетона в качестве сорбента.

Рассмотрим описание одноступенчатой моноэтаноламиновой очистки газа в цикле колошникового газа, которая представлена на рисунке 3.4.



1 – газонагреватель; 2 – доменная печь; 3 – инерционный осадитель; 4 – тонкая пылеочистка; 5 – газодувка; 6 – концевой охладитель газа; 7 – абсорбер; 8 – холодильник; 9 – десорбер; 10 – конденсатор; 11 – кипятильник; 12 – циркуляционный насос; 13 – рекуперативный теплообменник.

Рисунок 3.4 - Цикл восстановительного газа с очисткой от диоксида углерода раствором моноэтаноламина

Колошниковые газы, содержащие (% об): CO_2 – 11,2, CO – 31,2, CH_4 – 0,21, H_2

– 2.99, N_2 – 54.4 и имеющие давление 0,33 МПа, после грубой и тонкой очистки от пыли в аппаратах 3,4 и охлаждения до температуры 20-30°C сжимаются до 0,53 МПа в газодувке и поступают на очистку в абсорбер 7, орошаемый 15-20% раствором МЭА.

Здесь концентрация диоксида углерода снижается до 1-2% (об.). После прохождения сепаратора брызг в верхней части абсорбера очищенный газ направляется через газонагреватель 1 в доменную печь 2 на сжигание в качестве высококалорийного топлива.

Насыщенный раствор МЭА, нагретый за счет теплоты абсорбции до 40-65°C, направляется в кожухотрубный теплообменник-13, где температура раствора повышается до 90-105°C, и затем поступает в регенератор (десорбер) 9. В процессе регенерации раствор, стекая сверху вниз по насадке колонны, нагревается восходящим током парогазовой смеси. Необходимое для регенерации раствора тепло выделяется при конденсации пара, который образуется в выносном кипятильнике 11. В качестве теплоносителя в кипятильнике используется энергетический пар низких параметров (отборный пар турбин, пар испарительного охлаждения и от котлов-утилизаторов). Парогазовая смесь, насыщенная диоксидом углерода, с температурой 97-105°C поступает в конденсатор 10 (или скруббер-охладитель), где водяной пар конденсируется, а диоксид углерода охлаждается до 30-35°C и выбрасывается в атмосферу или утилизируется в других производствах. Конденсат в виде флегмы отводится на орошение трех- четырех верхних тарелок регенератора. Количеством подаваемой флегмы регулируется баланс воды в системе

Основным недостатком схемы является высокий расход пара на регенерацию раствора, доля которого в стоимости очищенного газа достигает 60%. В Донецком филиале ВНИИПИчерметэнергоочистка проводились работы по улучшению энерготехнологических показателей данного способа приготовления восстановительного газа.

3.5.3 Процесс «Ректизол»

В последнее время достаточно широкое развитие получил процесс очистки технологических газов от диоксида углерода способом физической абсорбции при низких температурах. Процессы основываются на том, что диоксида углерода и другие примеси технологических и конвертированных газов хорошо растворяются в

органических полярных растворителях при низких температурах и повышенных давлениях и легко удаляются из них при снижении давления.

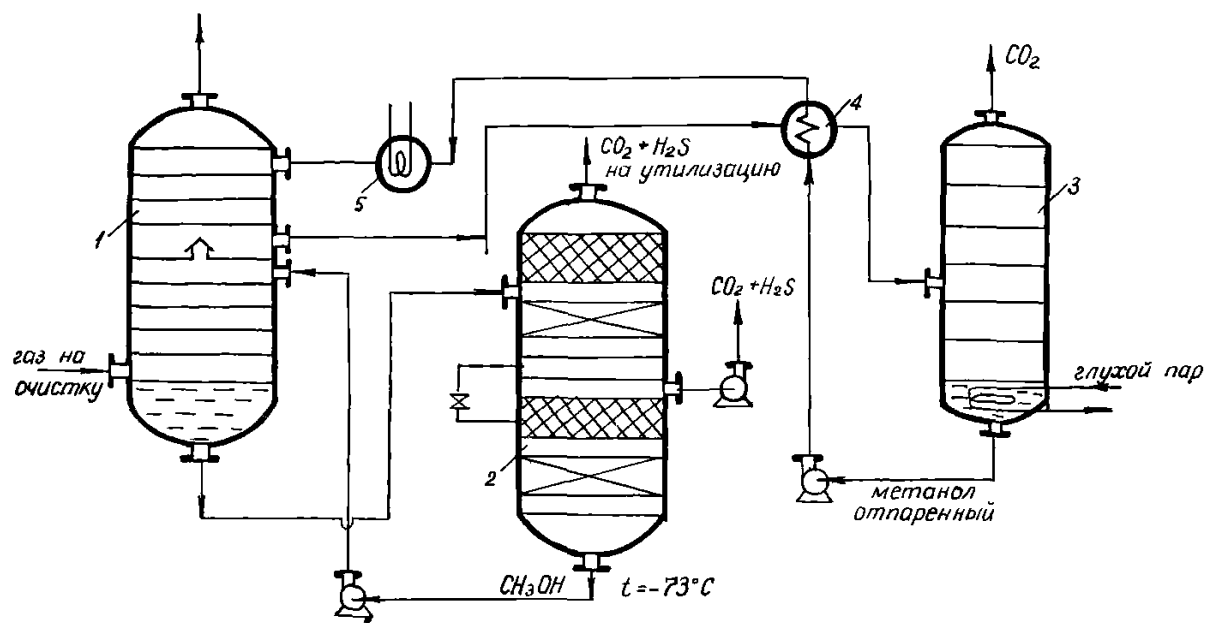
Широкое распространение получил метод очистки, где в качестве растворителя применяется метанол (процесс «Ректизол»).

Зависимость растворимости диоксида углерода в метаноле от температуры при давлении 0,1 МПа приведена ниже:

Температура, °С	0	-20	-40	-60	-80
Растворимость, лCO ₂ /л CH ₃ OH	7	12	25	60	100

На практике извлечение CO₂ метанолом осуществляют под давлением 0,5–1,5 МПа и при температуре 40–80°С.

Описание технологической схемы. Схема приведена на рисунке 3.5.



1 – двухступенчатый абсорбер; 2 – двухступенчатый регенератор; 3 – отпарная колонна; 4 – теплообменник; 5 – холодильник.

Рисунок 3.5 – Схема процесса «Ректизол» – низкотемпературной очистки газовых смесей от CO₂ и H₂S, CS₂

Газ на очистку поступает в двухступенчатый абсорбер, где под давлением 2

МПа и низкой температуре улавливаются CO_2 и другие примеси. Первая (по газу) ступень абсорбера орошается метанолом с температурой -37°C , здесь удаляется большая часть CO_2 и практически весь CS_2 . За счёт выделения тепла температура насыщенного раствора на выходе повышается до -29°C . С этой температурой раствор подаётся на регенерацию. Регенерация ведётся в двухступенчатом регенераторе путём снижения давления с 2 МПа до 0,1 МПа в первой ступени и с 0,1 МПа до 0,02 МПа во второй ступени. При этом из раствора удаляются CO_2 , H_2S и другие примеси в виде ПГС, а температура уменьшается с -20°C до -34°C в первой ступени регенерации и далее до -73°C во второй ступени. Этот раствор можно назвать груборегенерированным, который используется для орошения первой ступени абсорбции. Орошение второй ступени абсорбции производится тщательно регенерированным метанолом при температуре -62°C . Здесь происходит окончательное улавливание CO_2 . Регенерация раствора второй ступени абсорбции осуществляется путём нагревания в отпарной колонне. В нижней части колонны имеется встроенный кипятильник, с помощью которого нагревается раствор. Насыщенный раствор перед отпарной колонной подогревается в теплообменнике. При кипячении метанола из него выделяется CO_2 и другие примеси в виде ПГС. Парогазовая смесь, проходя тарелки отпарной колонны, орошаемые раствором, поступившим на регенерацию, выполняет роль греющей среды. Горячий регенерированный раствор выводят с температурой $+65^\circ\text{C}$, его охлаждают до -62°C в теплообменнике и аммиачном холодильнике, через которые проходит этот раствор перед поступлением на вторую ступень абсорбции. ПГС отводится из отпарной колонны в верхней части аппарата с температурой $50 - 60^\circ\text{C}$.

Основными преимуществами методов низкотемпературной абсорбции являются:

- низкие удельные расходы циркулирующего растворителя в связи с высокой поглотительной способностью его при повышенных давлениях и низких температурах;
- значительное снижение удельного расхода энергии, так как насыщенный растворитель охлаждается вследствие снижения давления на ступени регенерации;
- возможность применения обычных углеводородистых сталей для изготовления технологического оборудования в связи с неагрессивностью применяемых растворителей;

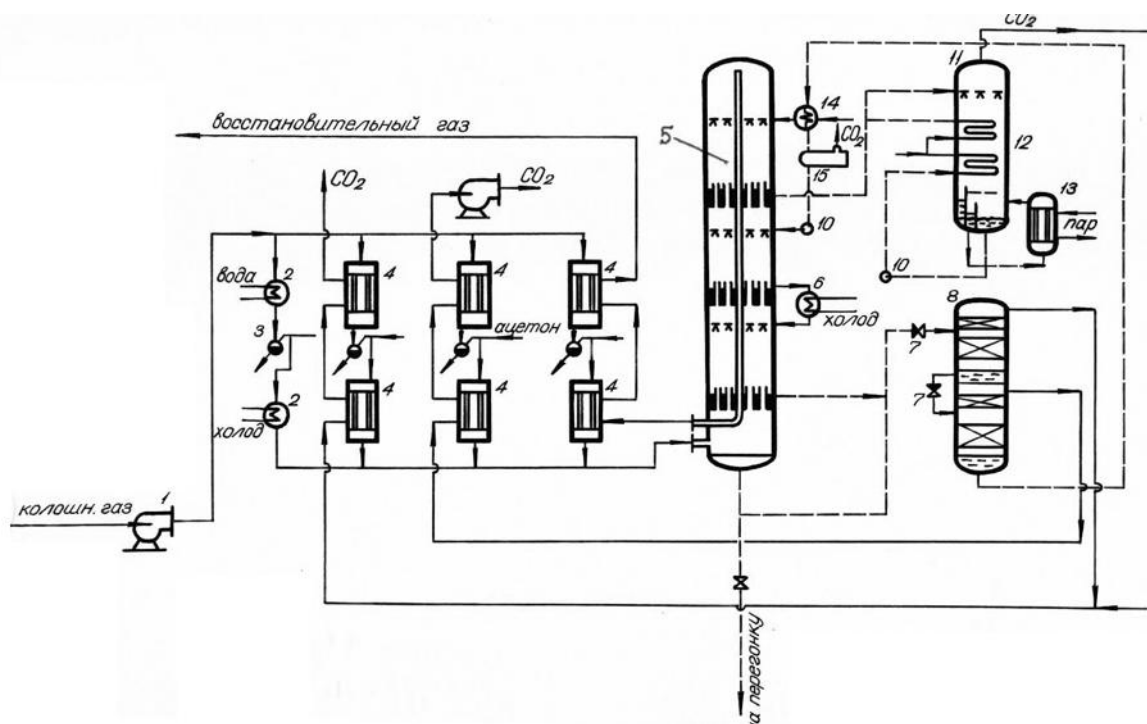
- доступность и низкая стоимость применяемых растворителей.

В то же время схемы с захлаживанием имеют и недостатки. Основным недостатком является сложность схемы, которая требует тщательного монтажа, высокой культуры обслуживания, высокого качества теплоизоляции.

3.5.4 Низкотемпературная очистка колошниковых газов ацетоном

Метод рекомендуется для использования в черной металлургии (разработан Донецким филиалом ВНИПИЧЭО)

Принципиальная технологическая схема низкотемпературной очистки колошникового газа от диоксида углерода с двухконтурной циркуляцией раствора представлена на рисунке 3.6.



1 – газодувка; 2,6 – холодильники; 3 – конденсатоотводчик; 4,14 – теплообменники; 5 - абсорбер; 7 – дросселирующее устройство; 8 – десорбер первой ступени; 10 – насос; 11 - десорбер второй ступени; 12 – встроенный теплообменник; 13 – кипятильник; 15 – экспанзер.

Рисунок 3.6 - Схема низкотемпературной очистки колошниковых газов от CO_2 ацетоном с двухконтурной циркуляцией раствора

После очистки от пыли колошниковый газ с давлением 0,33 МПа при

температуре 25-30°C компримируется до давления 0,5 МПа. При этом его температура повышается до 70-80°C. Главный поток после газодувки 1 разделяется на четыре потока. Одна часть в теплообменниках 2 охлаждается сначала водой до температуры 35°C, а затем за счет испарения аммиака до -53°C. Три другие части потока охлаждаются в теплообменниках 4 за счет теплообмена с очищенным и кислым газами. Такое разделение газового потока необходимо потому, что за счет теплообмена только с очищенным и кислым газами нельзя охладить поступающий на абсорбцию газ до нужной температуры без дополнительных источников холода. Это связано с тем, что при охлаждении 1 м³ колошникового газа от +70°C до -53°C выделяется около 293 кДж тепла за счет конденсации содержащейся в нем влаги.

Охлаждение всех трех потоков проводится в две стадии сначала до температуры +4°C, а затем до температуры -53°C. Выделившийся на первой стадии охлаждения конденсат удаляется через конденсатоотводчики 3, а для окончательной осушки газа и предупреждения вымерзания влаги перед второй стадией в поток подается ацетон.

Осушенный и охлажденный газ поступает в первую ступень абсорбера 5. В первой ступени абсорбера газ очищается до содержания CO₂, равного 5% при орошении холодным ацетоном, который подается в верхнюю часть ступени при температуре -57°C. В абсорбере следует предусмотреть промежуточное охлаждение сорбента за счет внешнего источника холода. Предварительно очищенный газ направляется на окончательную очистку во вторую ступень абсорбера 5, где он орошается ацетоном при температуре -58°C. Очищенный газ с содержанием CO₂ не более 2% направляется через рекуперативные теплообменники 4 в газонагреватель и затем в доменную печь.

Регенерация насыщенного диоксидом углерода ацетона осуществляется в двух отдельных циркуляционных контурах с регенераторами. Из первой ступени абсорбера насыщенный раствор подается в десорбер 8, где регенерация проводится в две ступени последовательным снижением давления до 0.1МПа и 0.02МПа с помощью дросселирующих устройств 7. При этом за счет процесса десорбции и расширения газа ацетон охлаждается от -53°C до -60°C. Охлажденный и регенерированный ацетон поступает в теплообменник 14, где охлаждает регенерированный раствор второго контура и при температуре -57°C через экспанзер 15, в котором выделяется небольшая часть CO₂ подается в первую ступень абсорбера.

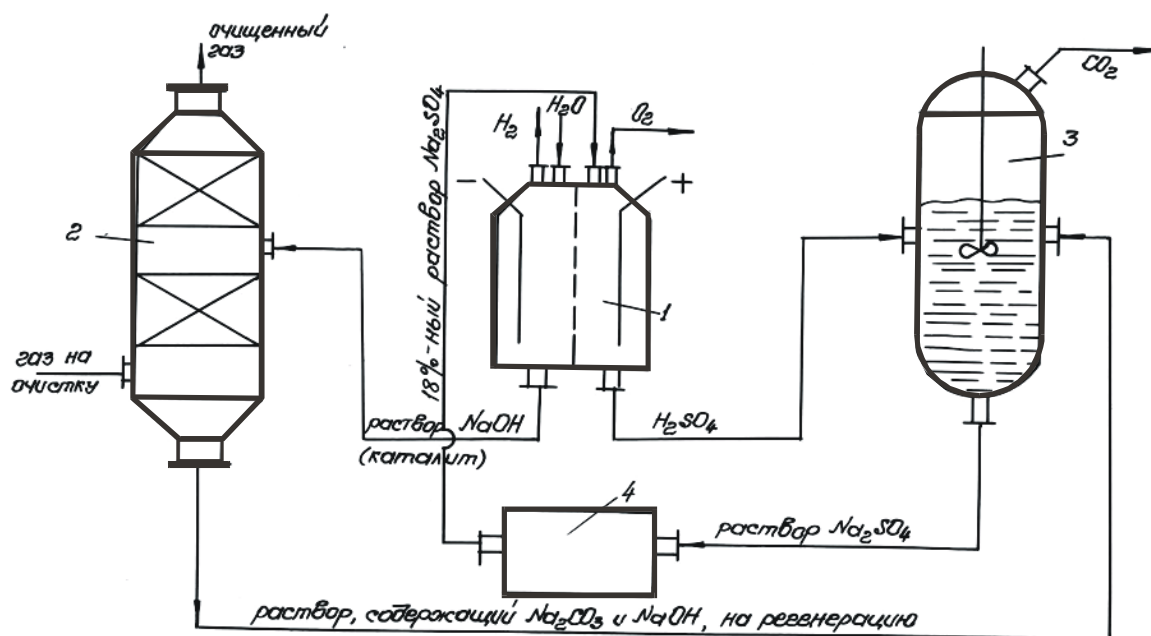
Насыщенный диоксидом углерода ацетон после второй ступени очистки газа направляется при температуре -57°C в десорбер 11 со встроенным теплообменником 12. В этом регенераторе насыщенный диоксидом углерода ацетон, стекает по внешним стенкам теплообменников и нагреваясь, поступает в куб десорбера, откуда подается в кипятыльник 13, где нагревается энергетическим паром низких параметров до температуры $+56^{\circ}\text{C}$. Из кипятыльника раствор снова подается в куб регенератора и через теплообменники 12 и 14 при температуре -58°C подается в верхнюю часть второй ступени абсорбера.

Выделившийся в десорберах диоксид углерода через рекуперативные теплообменники 4 поступает на последующую утилизацию или выбрасывается в атмосферу.

3.6 Специальные методы очистки газовых смесей от CO_2

3.6.1 Электрохимический метод («сульфатный цикл»)

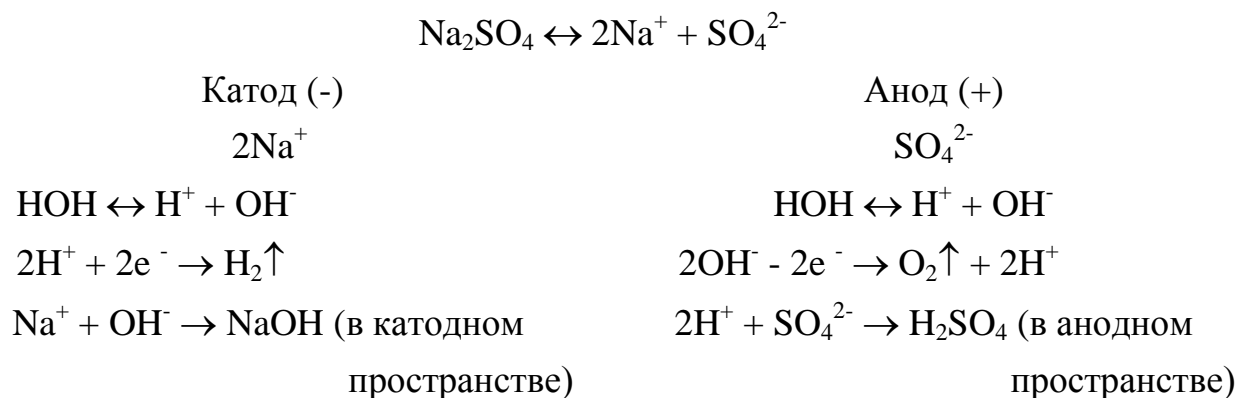
Технологическая схема приведена на рисунке 3.7.



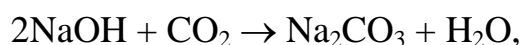
1 – электролизер; 2 – абсорбер; 3 – десорбер; 4 – фильтр.

Рисунок 3.7 - Электрохимическая очистка газов от CO_2 («сульфатный цикл») Этот метод разработан для очистки воздуха от диоксида углерода в атомных

подводных лодках США. Так как в этом методе осуществляется получение кислорода, то его следует назвать методом регенерации воздуха в замкнутых объёмах. Основным аппаратом в рассматриваемой схеме является электролизёр, в котором осуществляется электролиз 18-процентного раствора сульфата натрия:



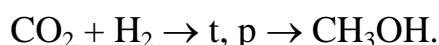
Раствор щёлочи используется для орошения абсорбера, в котором воздух очищается от диоксида углерода, при этом протекает реакция:



насыщенный раствор из абсорбера направляется на регенерацию путём смешения с серной кислотой, полученной в электролизёре:



Диоксид углерода, выделенный в регенераторе, и водород, полученный в электролизёре, целесообразно использовать для синтеза метанола или других продуктов:



В условиях подводной лодки метанол может быть использован в качестве моторного топлива для дизельного двигателя.

Раствор сульфата натрия после извлечения из него твёрдых частиц направляется в электролизёр для разложения. Кислород, получаемый в

электролизёре, добавляют к очищенному от диоксида углерода воздуху и таким образом регенерируют атмосферу замкнутого объема.

3.6.2 Вымораживание диоксида углерода

Основано на способности диоксида углерода сублимироваться при температуре – минус 78°С при атмосферном давлении.

Чаще всего используется при получении кислорода путём глубокого охлаждения воздуха в условиях металлургического завода с целью получения кислорода для кислородного дутья. Воздух предварительно должен быть очищен от диоксида углерода. Содержание CO₂ в воздухе 0,03% (объёмных). С этой целью воздух охлаждают до температуры чуть ниже -78°С, при которой происходит сублимация CO₂ и он отделяется в виде снегообразной массы.

3.7 Использование твёрдых поглотителей

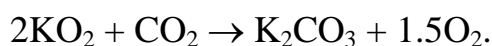
Нерегенерируемые поглотители – поглотители на основе щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂).

Аскарит - это поглотитель, полученный путём пропитки асбестового волокна раствором NaOH с последующим высушиванием асбестового волокна. Используется в лабораториях при проведении анализов.

Американцы используют поглотитель на основе LiOH для очистки воздуха в космических кораблях. Особенность данного вещества является высокая поглотительная способность. Недостаток LiOH – дороговизна.

Поглотитель ХПИ – химический поглотитель известковый, на основе Ca(OH)₂. Его состав – 70–76% Ca(OH)₂, 1,8–4% NaOH, остальное – влага. Поглотительная способность по CO₂ – 120–150 л/кг. Широко используется для очистки воздуха в убежищах ГО; выпускается в виде гранул и вместе с аскаритом используется в лабораторной практике для очистки анализируемых смесей от диоксида углерода.

Поглотители на основе перекиси и надперекиси щелочных металлов (Li₂O₂, Na₂O₂, K₂O₂, Na₂O₄, K₂O₄ и др.). Чаще используют поглотители на основе KO₂:



Их используют для зарядки изолирующих противогазов и самоспасателей, для очистки воздуха в космических кораблях и на подводных лодках.

Недостатком этих поглотителей является подогрев воздуха за счёт экзотермических процессов.

Регенерируемые твердые поглотители. Используются на основе поташа и соды. Выпускаются в виде перфорированных блоков.



Этот поглотитель за счёт термической регенерации может многократно использоваться в убежищах ГО, на космических объектах и других замкнутых объектах.

4 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

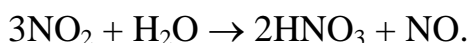
4.1 Краткая характеристика оксидов азота

N_2O - не солеобразующий оксид, “веселящий газ”, наркотик - используется для наркоза при операциях.

NO – не солеобразующий оксид, бесцветный газ, который при попадании в организм действует на центральную нервную систему, а в больших количествах разрушает кровь, переводя оксигемоглобин крови в метгемоглобин.

NO : ПДК_{М.Р.} = 0,40 мг/м³, ПДК_{С.С.} = 0,06 мг/м³.

NO_2 – солеобразующий оксид, газ бурого цвета, при его растворении в воде образуется азотная кислота:



Действует на слизистые оболочки лёгких, разрушая их, может действовать на кровь, а при концентрации 0,005 г/м³ наблюдается тяжёлое отравление.

NO_2 : ПДК_{Р.З.} = 5 мг/м³, ПДК_{М.Р.} = 0,085 мг/м³, ПДК_{С.С.} = 0,04 мг/м³.

Источники выделения оксидов азота. Оксиды азота(NO_x) - это сумма NO и NO_2 . Источниками выделения оксидов азота являются предприятия, производящие азотную кислоту, азотные удобрения и взрывчатые вещества на основе азотных солей (нитратов). В выбросах таких предприятий содержится от 0,5–3% NO_x . Устройства, сжигающие топливо – котлоагрегаты, газотурбинные двигатели, обычные печи - источники выделения оксидов азота. Значительное количество оксидов азота выбрасывается с дымовыми газами ТЭС, выбросами двигателей внутреннего сгорания автомобилей.

4.2. Физико-химические основы методов очистки газовых выбросов

ОТ ОКСИДОВ АЗОТА.

Существует два подхода к решению проблемы снижения выбросов оксидов азота:

- очистка газовых выбросов;
- подавление процесса образования оксидов азота в агрегатах.

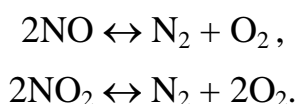
Способы очистки отходящих газов от оксидов азота разделяют на окислительные, восстановительные и сорбционные.

Окислительные способы основаны на предварительном окислении NO в N_2O_3 и NO_2 с последующим поглощением высокоокисленных нитрозных газов различными сорбентами. Окисление оксидов азота может производиться кислородом или озоном в газовой или жидкой фазе. Перспективным является окисление оксида азота озоном или кислородно-озоновой смесью в жидкой фазе. В качестве жидких окислителей оксидов азота могут быть использованы растворы HNO_3 , $KMnO_4$, $KClO_3$, H_2O_2 и др. Однако их применение ограничивается высокой стоимостью. Возможно каталитическое окисление оксидов азота. Установлено, что высококаталитической активностью при окислении оксида азота обладает гопкалит-катализатор на основе диоксидов марганца и меди (60% MnO_2 , 40% CuO).

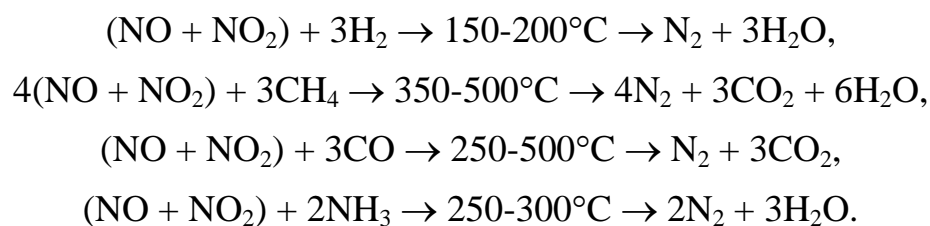
Восстановительные способы основаны на каталитическом или термическом восстановлении оксидов до нейтральных продуктов. Для санитарной очистки отходящих газов от оксидов азота чаще применяют каталитическое восстановление с использованием в качестве газов-восстановителей водорода, метана, оксида углерода, аммиака. В качестве катализаторов используют палладий, платину, родий, хром, медь, никель и другие металлы, нанесённые на носители: оксид алюминия, силикагель, керамику, металлическую ленту из никель-хромовых сплавов. Процесс ведётся при температуре более $300^\circ C$. Способы каталитического восстановления приемлемы для очистки нитрозных газов с низким содержанием кислорода. При высоком содержании кислорода в очищаемом газе (более 3% объёмных) целесообразно использовать термическое восстановление. Разложение оксидов производится в термическом реакторе, где за счёт сжигания природного газа или другого энергетического сырья развивается температура более $850^\circ C$. В качестве восстановителей могут быть использованы газообразные (водород, метан, аммиак,

оксид углерода), жидкие (пары керосина, бензина, мазута) или твёрдые (кокс, уголь, графит) вещества. Исследована возможность термического восстановления оксидов азота в потоке низкотемпературной плазмы при температуре 2100-2300°C.

Физико-химические основы методов каталитического восстановления состоят в том, что при определённых условиях происходит разложение оксидов азота в соответствии с реакциями:



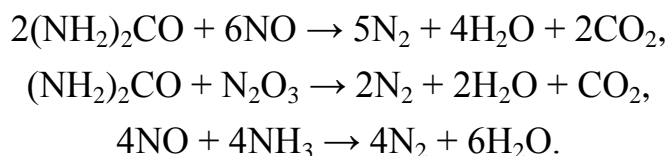
При этом равновесие можно сдвинуть вправо, если связывать образовавшийся кислород восстановителем (водород, метан, оксид углерода, аммиак). В зависимости от применяемого газа-восстановителя процесс очистки выражается следующими суммарными реакциями:



Поступающая в реактор на очистку газовая смесь должна иметь температуру зажигания катализатора. Количество свободного кислорода в очищаемом газе является одним из факторов, определяющих выбор газа-восстановителя. При использовании водорода, метана или оксида углерода прежде всего происходит связывание свободного кислорода и за счёт тепла реакции и происходит разогрев катализатора. Прирост температуры на каждый процент поступившего в реактор кислорода составляет: при использовании водорода – 130°C, метана - 110°C, оксида углерода - 95°C. При температуре более 800°C большинство катализаторов теряет свою активность. Следовательно, использование водорода, метана, оксида углерода определяются содержанием свободного кислорода в очищаемом газе. При использовании аммиака каталитическое восстановление оксидов азота протекает селективно, то есть без участия свободного кислорода. В дымовых газах ТЭС, промышленных котельных и ТЭЦ содержание свободного кислорода составляет 2-6% объёмных и наиболее приемлемыми для практического использования в

качестве газов-восстановителей являются аммиак и оксид углерода. Наибольшее распространение получил способ селективного восстановления оксидов азота аммиаком с использованием катализаторов на основе неблагородных металлов (ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка). Степень восстановления оксидов азота при этом составляет 85–95%. В частности, в Донецком филиале ВНИПИЧерметэнергоочистка разработан способ очистки запылённых дымовых газов от оксидов азота в фильтрующем слое оксидно-ванадиевого катализатора. В СредазНИИгазе разработаны процессы каталитической очистки дымовых газов от оксидов азота непосредственно в самой топке или газовом тракте котлоагрегата. Для этого в объем топки равномерно вводят каталитически активные вещества. На активных поверхностях нагретого катализатора по мере движения его в топке идет реакция восстановления оксидов азота. Ведется поиск и разработка катализаторов аммиачно-каталитического способа, работающих в агрессивных средах.

По литературным данным применение имеет метод дефиксации азота мочевиной и аммиаком при их непосредственной подаче в тракт дымовых газов (гомогенное восстановление):



Однако этот метод не позволяет получать ценные продукты и отличается высокими эксплуатационными затратами.

Сорбционные способы основаны на взаимодействии оксидов азота с водой, растворами щелочей, сульфатов или хлоридов железа (II), сульфатом никеля (II) и другими веществами. Для очистки дымовых газов, в которых преимущественно содержится малореакционный NO, сорбционные способы мало приемлемы.

Очистка дымовых газов от оксидов азота в настоящее время еще не нашла широкого промышленного использования, поскольку её применение связано со значительными капитальными затратами и эксплуатационными расходами. Очистка дымовых газов от оксидов при значительных объемах выбрасываемых котельными агрегатами продуктов сгорания и небольших концентрациях оксидов азота (0,01–0,1% объёмных) осложняется тем, что оксид азота обладает низкой реакционной

способностью. Поэтому для увеличения скорости процесса очистки необходимо осуществлять предварительное окисление NO до NO₂ и затем производить поглощение диоксида азота щелочным поглотителем. С этой целью в раствор вводится сильный окислитель (перманганат калия, перхлорат натрия). Следует иметь в виду, что методы абсорбции основаны на небольших линейных скоростях (до 6 м/с), которые в условиях очистки дымовых газов значительно выше и составляют десятки метров в секунду. В настоящее время ведутся работы по изысканию рентабельных способов поглощения оксидов азота. Среди разработанных представляет интерес способ "LSSO", в котором в качестве реагентов применяются гидроксиды кальция и магния. При этом в скруббер с очищаемым газом направляется эквимолекулярная смесь оксида и диоксида азота, получаемого в самом процессе за счет разложения нитрата магния. Способ позволяет осуществить одновременное удаление оксидов азота и серы. Перспективен метод мокрого окислительного поглощения с использованием в качестве окислителя озона. Окисление оксида азота озоном с последующим извлечением азотной кислоты дает возможность создания замкнутого цикла. Для промышленного внедрения этого метода необходимо решить задачу создания высокопроизводительных и экономичных озонаторов.

В энергетике для уменьшения выбросов оксида азота оказался более приемлемым *метод подавления* образования оксидов азота в топках котлов. Подавление выхода оксидов азота в топке котельного агрегата связывается с воздействием на механизм образования оксидов азота через температуру процесса, снижение концентрации избыточного кислорода и времени пребывания газов в зоне высоких температур. С этой целью организовывается рециркуляция дымовых газов в топочную камеру, осуществляется двухстадийное сжигание топлива, применяются специальные горелочные устройства, производится подача воды и пара в зону горения.

Следует иметь в виду, что мероприятия, направленные на подавление образования оксидов азота, могут способствовать снижению качества горения топлива и, следовательно, привести к увеличению выброса вредных продуктов недожога топлива: сажи, оксида углерода, канцерогенных веществ.

Однако методы подавления образования оксидов азота в большинстве случаев не требуют значительных средств и находят все большее применение в промышленной энергетике. Из перечисленных способов подавления образования оксидов азота наибольшую эффективность имеет способ сжигания топлива в

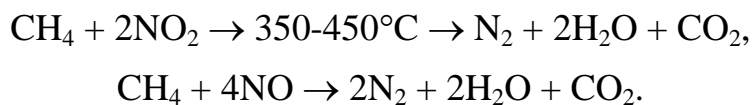
несколько ступеней. Хороший эффект дает комбинация ступенчатого сжигания и рециркуляции с малым избытком воздуха. Одним из основных направлений по оптимизации процесса сжигания топлива и сокращения выбросов оксидов азота является создание усовершенствованных горелочных устройств, которые осуществляли бы две функции - технологическую и экологическую.

При сжигании твёрдого топлива затраты на снижение выбросов оксидов азота выше, чем при сжигании жидких и газообразных топлив. В последнее время разработан способ сжигания твёрдого топлива в кипящем слое, что позволило повысить не только процент использования твердого топлива, но и уменьшить выбросы вредных веществ в атмосферу.

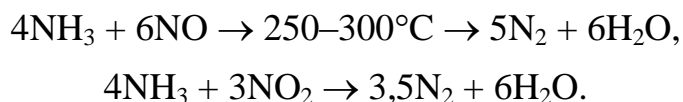
4.3 Методы каталитического восстановления оксидов азота при производстве разбавленной азотной кислоты

Рассмотрим каталитическое восстановление под давлением 0,73 МПа (высокотемпературный метод с использованием газа-восстановителя CH_4) и каталитическое восстановление под давлением 0,35 МПа (селективное восстановление оксидов азота с использованием газа-восстановителя NH_3 – низкотемпературный метод).

Физико-химические основы. Под воздействием температуры и давления с участием катализаторов могут протекать следующие процессы:



Или



Так как, кислород, содержащийся в очищаемом газе, вступает в реакцию окисления с метаном – восстановление идёт со значительным выделением тепла, то это может привести к спеканию и перегреву катализатора. Расчёт предельного

содержания кислорода может быть осуществлён на основании величины прироста температуры при горении восстановителя и температур контактирования и спекания катализатора.

Например, прирост температуры на 1% поступившего в реактор кислорода для CH_4 составляет 110°C , температура начала процесса (температура контактирования) для CH_4 равна 350°C , максимальная температура, допустимая для катализатора, равна 850°C , тогда допустимая концентрация кислорода составит:

$$C_{\text{O}_2} = (850-350)/110 = 4,5\%.$$

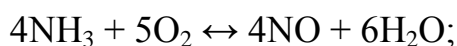
Обычно на каталитическое восстановление допускается подавать газы, в которых концентрация кислорода не превышает 3,5–4%.

Метод аммиачного восстановления называется селективным, т.к. в отличие от других восстановителей (CH_4 , H_2 , CO) аммиак избирательно взаимодействует с NO_x , не вступая в реакцию с кислородом, поэтому аммиачно-каталитический метод допускает более высокое содержание кислорода в газе и его рекомендуют использовать в тепловой энергетике, чёрной металлургии и других отраслях.

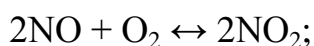
4.3.1 Каталитическое восстановление оксидов азота с использованием метана (высокотемпературный метод)

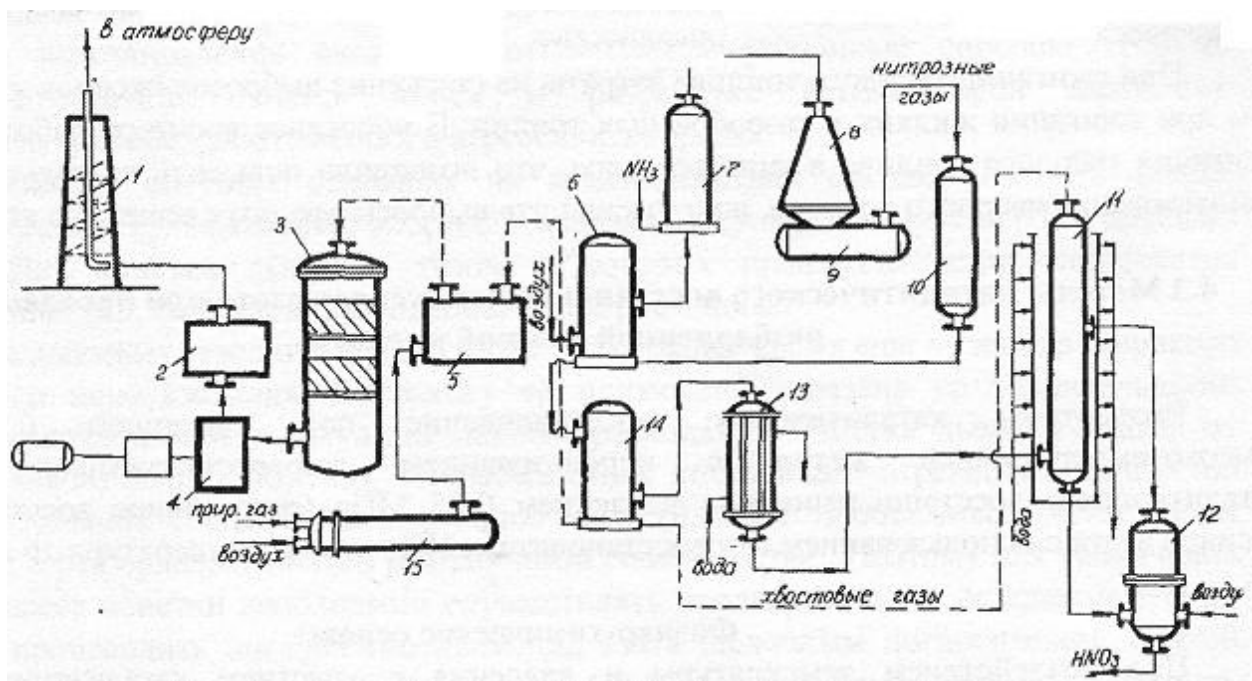
Схема приведена на рисунке 4.1. Производится разбавленная азотная кислота, содержащая 50-60% мас. HNO_3 . Исходное сырьё – аммиак. Физико-химические основы производства разбавленной серной кислоты заключается в следующем:

- окисление аммиака в контактном аппарате на платиновом катализаторе (сетка) при температуре $700-800^\circ\text{C}$ и под давлением 0,73 МПа до оксида азота:



- окисление NO до NO_2 кислородом воздуха под давлением и при охлаждении нитрозных газов:

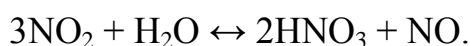




1 – выхлопная труба; 2,9 – котёл-утилизатор; 3 – реактор очистки; 4 – газотурбина; 5,7 – смеситель; 6 – подогреватель воздуха; 8 – контактный аппарат; 10 – окислитель; 11 – абсорбционная колонна; 12 – отпарная колонна; 13 – холодильник; 14 – подогреватель.

Рисунок 4.1 – Схема производства слабой азотной кислоты под давлением $7,3 \cdot 10^5$ Па с очисткой хвостовых газов в контактном аппарате

- абсорбция NO_2 водой при температуре до 30°C под давлением в абсорбционной колонне:

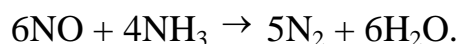


Отходящие хвостовые газы из абсорбера содержат 0,10-0,25% об. оксидов азота. Они выходят с температурой $30-50^\circ\text{C}$ и поступают в подогреватель, где их температура повышается до 150°C , после чего газы направляются в смеситель, в котором они смешиваются с топочными газами, получаемыми в печи путём сжигания природного газа, подогреваясь до температуры $390-500^\circ\text{C}$. Природный газ берётся в избытке таким образом, чтобы CH_4 мог выполнить роль восстановителя. Газовая смесь из смесителя с температурой $390-500^\circ\text{C}$ поступает в каталитический

реактор с двумя слоями катализатора: первый слой – палладированная окись алюминия, второй – активная окись алюминия. В реакторе происходит восстановление оксидов азота до элементарного азота и температура на выходе повышается до 700-780°C. Процесс идёт под давлением порядка 0,6 МПа. Срок службы катализатора – 11 тыс. часов. Очищенный газ, имеющий высокие температуру и давление, направляется в турбокомпрессорный агрегат, где рекуперируется энергия давления очищенного газа. В газовой турбине газы охлаждаются до 390-400°C и с этой температурой газ направляется в котёл-утилизатор, где происходит его охлаждение до 185°C. В котле-утилизаторе производится перегретый пар (давление 4,3 МПа, температура – 230-250°C). Очищенный газ с содержанием NO_x 0,005% объёмных из котла утилизатора через 150-метровую выхлопную трубу выбрасывается в атмосферу, для рассеивания в трубе имеются специальные окна для подсосывания воздуха. Недостатком этой схемы является высокая температура и возможность перегрева катализатора.

4.3.2 Селективное низкотемпературное восстановление оксидов азота

В качестве газа-восстановителя используется аммиак, который селективно, т.е. избирательно по отношению к оксидам азота; в присутствии кислорода при температуре 240– 280°C восстанавливает оксиды азота до азота:

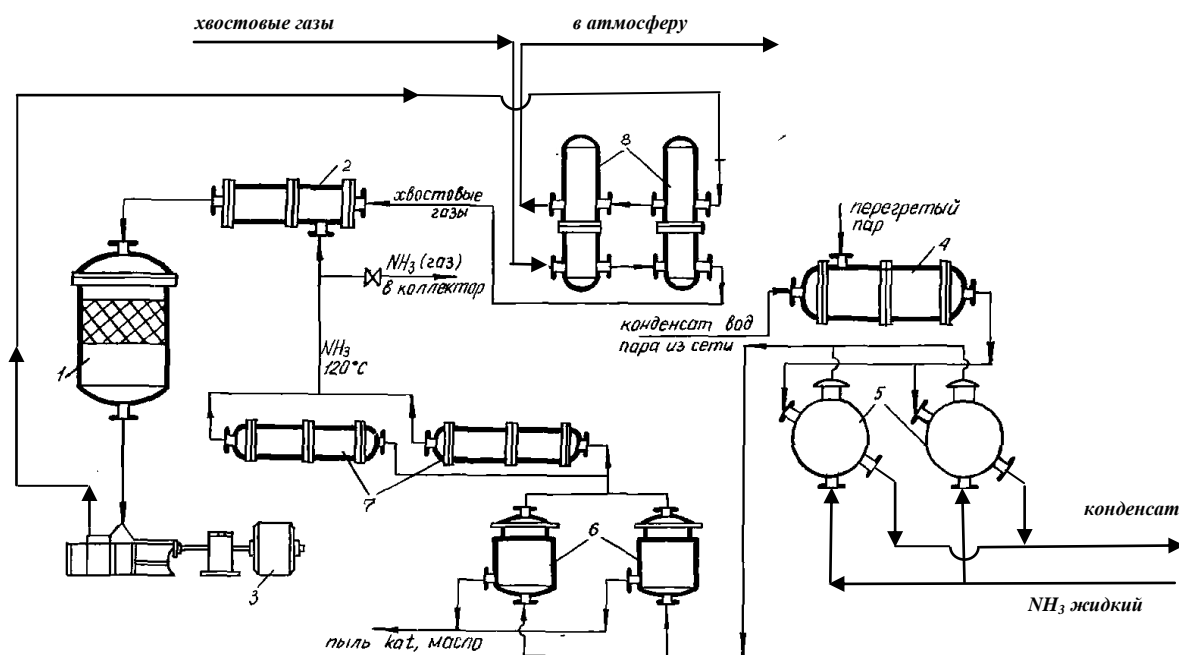


В качестве катализатора используют алюмованадиевокобальтовый катализатор (АВК-10).

Схема приведена на рисунке 4.2.

Хвостовые газы, выходящие из абсорбционных колонн с температурой 20-30°C в подогреватели хвостовых газов, нагреваются до температуры до 280-300°C за счёт тепла очищенных газов, и направляются в смеситель. В смеситель поступает также нагретый до температуры 120°C аммиак под давлением 0,3 МПа, полученный путём испарения сжиженного аммиака. Аммиачно-газовая смесь, содержащая оксиды азота, направляется в реактор каталитической очистки (контактный аппарат) с одним слоем катализатора АВК–10. Здесь при температуре 280°C под давлением происходит процесс контактного восстановления оксидов азота (дефиксация азота),

температура очищенных газов на выходе - 320°C и давление $0,2\text{ МПа}$, поэтому газ направляется на рекуперацию энергии. Вначале этот газ проходит турбокомпрессор, а затем поступает в подогреватель хвостовых газов, после чего с температурой $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ сбрасывается в атмосферу. Степень очистки – не менее 96% . Расход аммиака – около 6 кг на 1 тонну HNO_3 (недостаток метода).

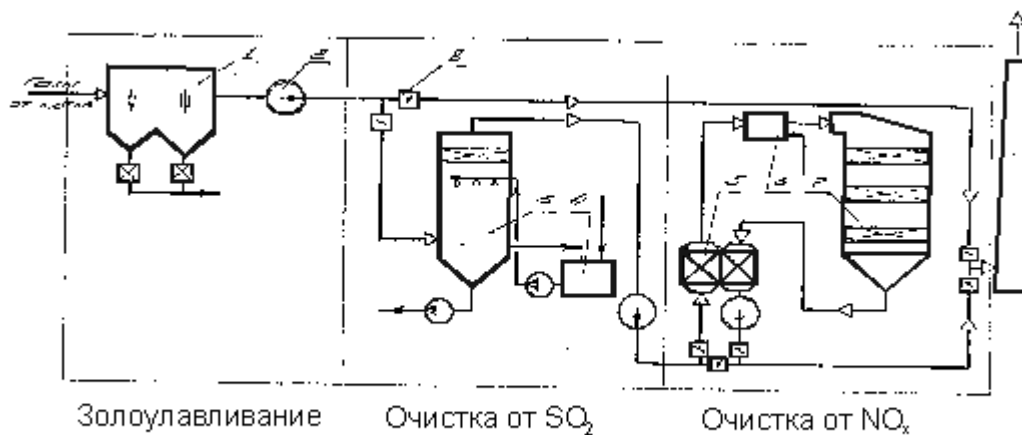


1 – реактор; 2 – смеситель; 3 – турбокомпрессор; 4 – подогреватель-конденсатор; 5 – испаритель жидкости NH_3 ; 6 – фильтр; 7 – подогреватель газообразного NH_3 ; 8 – подогреватель хвостовых газов.

Рисунок 4.2 - Схема каталитической очистки хвостовых газов в производстве разбавленной HNO_3 под давлением $3,5 \cdot 10^5\text{ Па}$

4.4 Селективное восстановление оксидов азота ТЭС

Схема приведена на рисунке 4.3.



1 – электрофильтр; 2 – дымосос; 3 – абсорбер SO_2 ; 4 – циркуляционная емкость; 5 – газо-газовый подогреватель; 6 – огневой подогреватель; 7 – аммиачно-каталитический реактор NO_x ; 8 – газоплотный шибер.

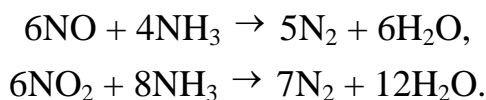
Рисунок 4.3 - Принципиальная схема газоочистки блока 200 МВт Змиевской ГРЭС

Очищенные от диоксида серы газы дымососом сероочистки подаются на установку азотоочистки. Для очистки дымовых газов ТЭС от оксидов азота принят аммиачно-каталитический метод с установкой аммиачно-каталитического реактора после сероочистки и узла предварительного подогрева газа.

Дымовые газы после дымососа сероочистки поступают в газо-газовый подогреватель (теплообменник) 5, где нагреваются до $200-250^\circ\text{C}$ за счет тепла дымовых газов, выходящих из каталитического реактора. После теплообменника дымовые газы проходят огневой подогреватель 6, где они дополнительно нагреваются на $50-100^\circ\text{C}$ за счет сжигания природного газа и с температурой 350°C поступают в каталитический реактор 7. На входе в реактор в дымовые газы вводится аммиачно-воздушная смесь, содержащая до 5% об. аммиака.

Аммиачно-воздушная смесь получается путем смешения газообразного аммиака с вентиляторным воздухом. Газообразный аммиак на блочной части установки получается в испарителе, в который подается аммиачная вода из

общестанционной части аммиачного хозяйства. В реакторе:

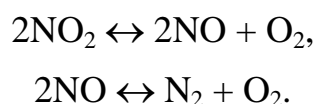


Дымовые газы из аммиачно-каталитического реактора с температурой 350-400°C поступают в газо-газовый теплообменник, где охлаждаются до 120-140°C и далее дымососом сбрасываются в дымовую трубу.

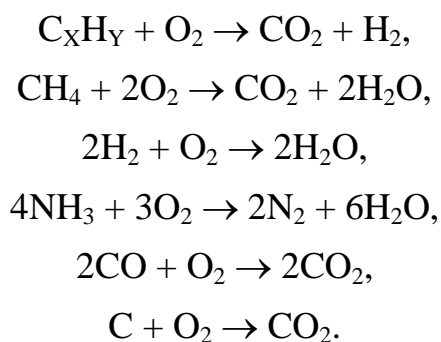
По условиям эксплуатации, газы в каталитический реактор подаются после предварительного подогрева катализатора до 200-250°C. Разогрев системы производится со скоростью 3-5°C/мин. за счет сжигания природного газа в топке-подогревателе. Для обеспечения пусконаладочных и ремонтных работ установка газоочистки оборудована байпасом. Переключения газовых потоков обеспечивается газоплотными шиберами с подачей в них воздуха.

4.5 Термическое восстановление оксидов азота

Физико-химические основы. При температурах порядка 1000°C возможно термическое разложение оксидов азота:

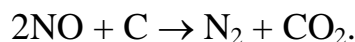
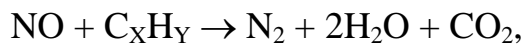
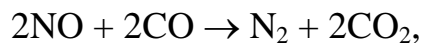
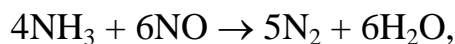
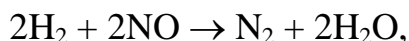


Для смещения равновесия в сторону образования азота используют способ химического связывания кислорода с помощью восстановителя, находящегося в газообразной, жидкой или твердой форме:



Таким образом, суммарное уравнение процессов термического восстановления

оксидов азота имеет вид:



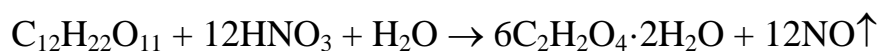
Методы термического восстановления рекомендуется использовать для очистки газовых смесей, с высоким содержанием кислорода (более 5%).

Недостатки метода: высокий расход энергии на создание высоких температур, практическое применение получил природный восстановитель CH_4 (природный газ).

В производстве щавелевой кислоты используется установка термического разложения оксидов азота горизонтального типа. В производстве адипиновой кислоты, где очистке от оксидов азота подвергаются газообразные отходы и сжигаются жидкие органические отходы – для этих целей используются циклонные реакторы вертикального типа.

4.5.1 Термическое восстановление оксидов азота в производстве щавелевой кислоты

Данное производство характеризуется образованием отходящих газов, содержащих 2–3% NO_x и 10–15% O_2 , с невысокой температурой отходящих газов:



Для этого производства спроектирована горизонтальная установка термического разложения, в которой происходят процессы:

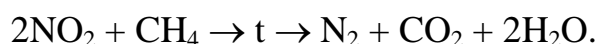
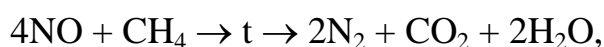
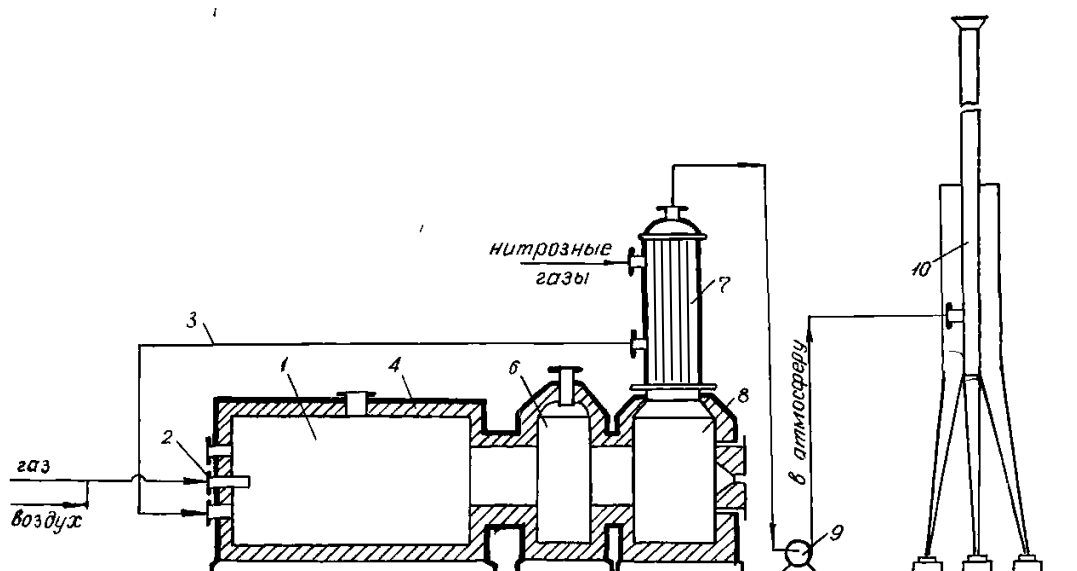


Схема установки приведена на рисунке 4.4.



1-реактор; 2 – горелка; 3 – газоход; 4 – футеровка; 6 – камера дожигания; 7 - теплообменник; 8 – камера смешения; 9 – вентилятор; 10 – труба.

Рисунок 4.4 - Схема промышленной установки термического разложения оксидов азота в производстве щавелевой кислоты

Установка состоит из реактора, камеры дожигания, камеры смешения и теплообменника. Нитрозные газы поступают в межтрубное пространство теплообменника, где подогреваются до 400°C и затем по газоходу направляются в реактор. В реактор подаётся природный газ на сжигание и восстановление. Он подаётся в горелку, сюда же подаётся воздух на горение. В результате горения природного газа развивается температура $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ и происходит разложение оксидов азота за счёт наличия газа-восстановителя CH_4 . Остаточные метан и оксид углерода догорают в камере дожигания. Отходящие газы, которые после камеры дожигания имеют высокую температуру, равную $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, в камере смешения путём подсоса холодного воздуха охлаждаются до температуры 600°C и поступают в трубное пространство теплообменника, из которого они выходят с температурой 200°C , и с помощью вентилятора (дымососа) направляется в дымовую трубу для рассеивания. Содержание NO_x на выходе $0,1\text{--}0,05\%$ объёмных. Вся установка выполнена из огнеупорного кирпича.

4.5.2 Термическое восстановление NO_x в производстве адипиновой

КИСЛОТЫ

В данном случае используется вертикальный цилиндрический реактор, представляющий собой аппарат, выполненный из металлической обечайки, футерованной внутри кирпичом (рисунок 4.5).

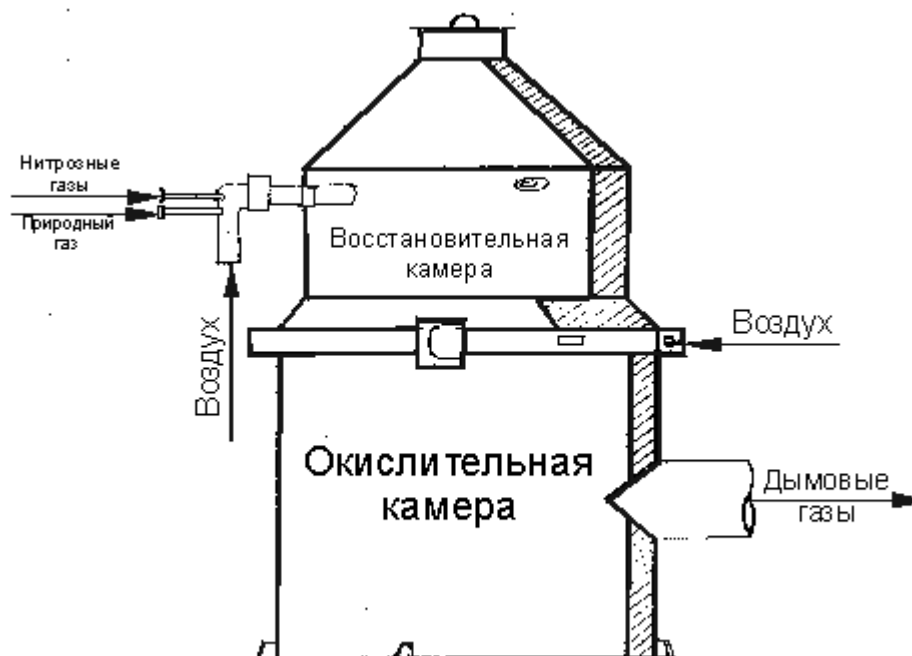


Рисунок 4.5 – Схема циклонного реактора термической очистки от NO_x

Циклонный реактор состоит из восстановительной и окислительной камер и газохода. Восстановительная камера представляет собой цилиндрический аппарат, футерованный огнеупорным кирпичом. Заканчивается камера пережимным устройством из огнеупорного кирпича. Нитрозные газы, природный газ на сжигание и воздух подаются в четыре тангенциально расположенных горелки. Эти горелки расположены в верхней части камеры, а чуть ниже расположены форсунки для подачи жидких органических отходов этого производства на сжигание. Продукты горения и восстановления оксидов азота содержат CO_2 , H_2O , N_2 , CO , C_xH_y , CH_4 , поэтому для их обезвреживания предназначена окислительная камера. В верхней части установлен короб, по которому подаётся воздух, необходимый для дожигания CO , CH_4 , C_xH_y . Воздух через сопло в коробе подаётся в камеру окисления тангенциально, и происходит смешивание и дожигание продуктов неполного сгорания.

Дымовые газы с температурой 1200°C направляются в газоход, который

соединён с котлом-утилизатором, в котором вырабатывается энергетический перегретый пар с давлением до 1,5 МПа.

4.5.3 Гомогенное восстановление оксидов азота

В последнее время в крупнотоннажных агрегатах синтеза NH_3 для очистки горячих дымовых газов подогревателя природного газа и печи риформинга применяют метод гомогенного восстановления оксидов азота путём подачи в дымовой тракт газообразного аммиака или раствора мочевины (карбамида) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

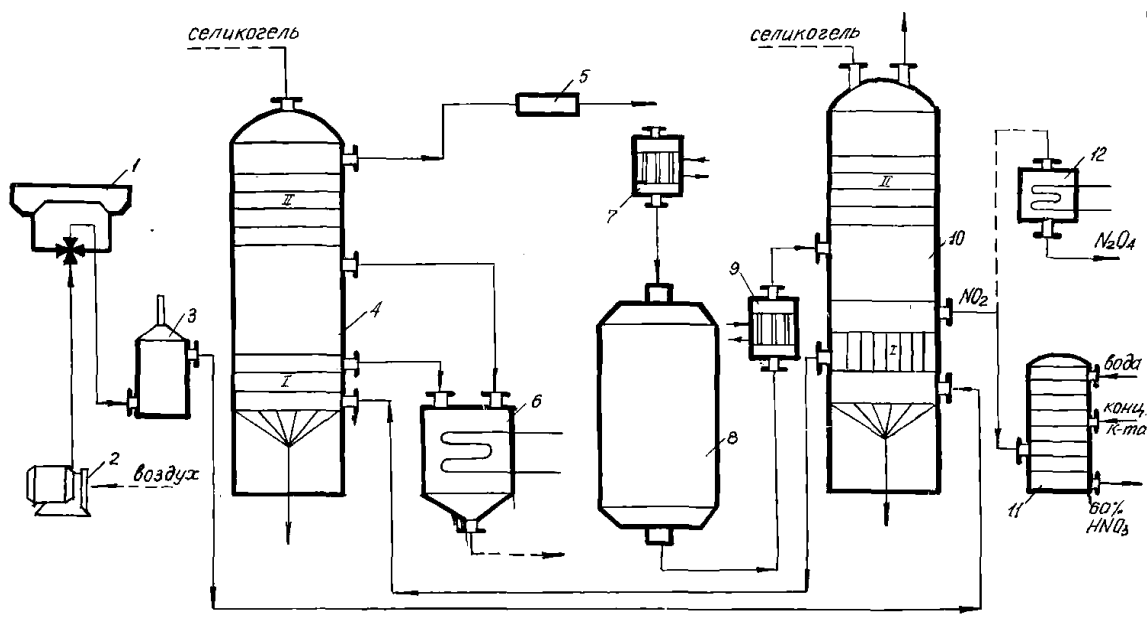
Методы гомогенного восстановления оксидов азота, которым иногда необходимо отдать предпочтение, имеют невысокие капитальные затраты на переоборудование действующих агрегатов. Переоборудование заключается в установке форсунок или распределительных устройств в зоне подачи аммиака (карбамида). Метод определяется интервалом температур очищаемых дымовых газов около 800°C . Аммиак подается с небольшим избытком для обеспечения практически полного восстановления оксидов азота в азот, избыточный аммиак догорает. Гомогенное восстановление оксидов азота применяется на ПО «Азот» в г.Северодонецке, ПО «Стирол» в г.Горловке, на крупнотоннажных агрегатах синтеза и может быть рекомендовано для нейтрализации оксидов азота в дымовых газах любых тепловых агрегатов, например, топков котлов ТЭС и промышленных котлоагрегатов, районных котельных.

4.6 Очистка от оксидов азота силикагелем («Висконсинский процесс»)

Силикагель – это обезвоженный гель кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Этот адсорбент обладает развитой поверхностью и пористостью, используется в виде гранул, кусков и применяется для осушки газовых смесей, так как активно поглощает влагу, и для адсорбции всевозможных газовых примесей (газ на очистку должен поступать после осушки).

Так как при использовании силикагеля происходит физическая адсорбция, то условием очистки является низкая температура и, по возможности, высокое давление.

Описание технологической схемы. Схема приведена на рисунке 4.6.



1 – печь; 2 – газодувка; 3 – подогреватель; 4 – осушительная башня (I – регенерационная зона, II – осушительная зона); 5 – фильтр; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – холодильник; 8 – контактный аппарат (окисление $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$); 9 – холодильник; 10 – адсорбер (I – регенерационная зона; II – адсорбционная зона); 11 – кислотная башня.

Рисунок 4.6 - Упрощенная технологическая схема «Висконсинского процесса» (поглощение оксида азота силикагелем)

Нитрозные газы, выходящие из печи, проходят подогреватель и с высокой температурой поступают в регенерационную зону адсорбера.

Адсорбер представляет собой комбинированный аппарат колонного типа, в верхней части которого расположена адсорбционная зона, а в нижней части – регенератор – теплообменник (регенерирующая зона). Силикагель в аппарат поступает сверху, проходит адсорбционную зону, где поглощает NO_2 и поступает в трубное пространство регенератора. Горячие нитрозные газы, имеющие температуру $200\text{--}250^\circ\text{C}$, проходят межтрубное пространство, выполняя роль теплоносителя. Адсорбент находится в трубном пространстве, при нагреве до 200°C теряет поглощенные газы, в том числе и NO_2 . ПГС, содержащая $30\text{--}40\%$ NO_2 , направляется в орошаемую водой кислотную башню, где образуется 60% -ный раствор HNO_3 или в конденсатор-холодильник, где NO_2 сжижается с образованием N_2O_4 и далее может транспортироваться в жидком виде. Горячие нитрозные газы из

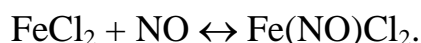
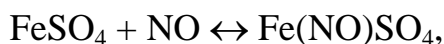
регенерационной зоны адсорбера направляются в регенерационную зону осушителя, который предназначен для осушки хвостовых газов, а сушка производится в аппарате колонного типа, состоящего из осушительной зоны и регенерационной зоны. Силикагель загружается сверху и перемещается вниз. Нитрозные газы из регенерационной зоны поступают в осушительную зону, а водяные пары, выделенные из силикагеля в регенерационной зоне, направляются в холодильник-конденсатор, где образуется конденсат H_2O . Силикагель в осушитель поступает с температурой $+10^{\circ}C$, а выходит из регенерационной зоны с температурой $+205^{\circ}C$. Для повторного использования он должен быть охлаждён. Осушенные нитрозные газы с температурой $+10^{\circ}C$ направляются в волокнистый фильтр для извлечения пыли силикагеля (истирание силикагеля при движении в аппарате), после чего поступают на охлаждение в холодильник, где охлаждаются до температуры $-5,2^{\circ}C$ и направляются на каталитическое окисление $NO \rightarrow NO_2$ в контактный аппарат, после чего нитрозные газы, содержащие преимущественно NO_2 , вновь охлаждаются в другом холодильнике до $-12^{\circ}C$ и направляются в адсорбционную зону комбинированного адсорбера, который сверху загружается силикагелем, охлаждённым до $-7^{\circ}C$.

Из регенерационной зоны силикагель выходит нагретым до температуры $+200^{\circ}C$, следовательно, для повторного использования его необходимо охлаждать.

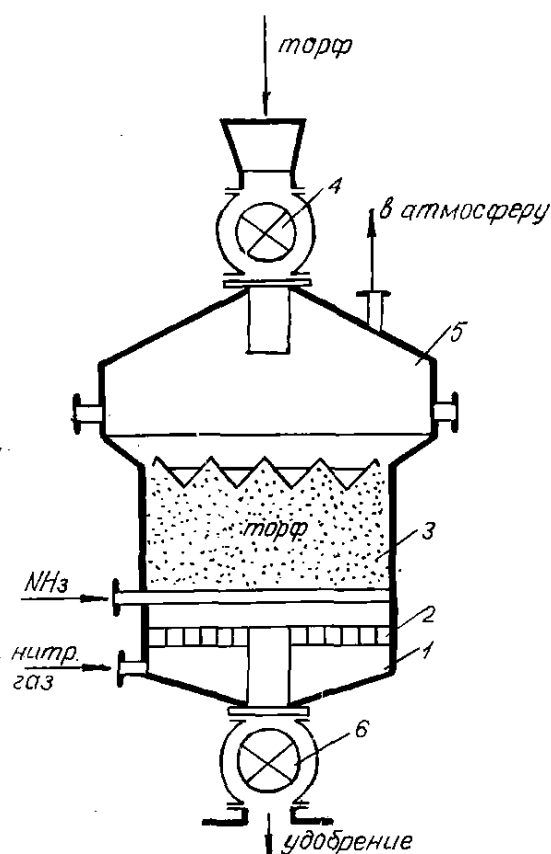
Недостатки схемы: сложность и высокие эксплуатационные расходы.

4.7 Селективное поглощение оксидов азота торфом

Методы химического связывания оксидов азота используются редко и заключаются в обратимом или необратимом поглощении NO :



На практике нашёл применение метод поглощения оксидов азота торфом с получением азотосодержащего торфообразного удобрения. Для очистки используются аппараты кипящего слоя (рисунок 4.7).



1 – газовая коробка; 2 – дутьевая решетка; 3 – зона кипящего слоя; 4 – шнековый питатель; 5 – расширитель; 6 – шнековый выгрузчик.

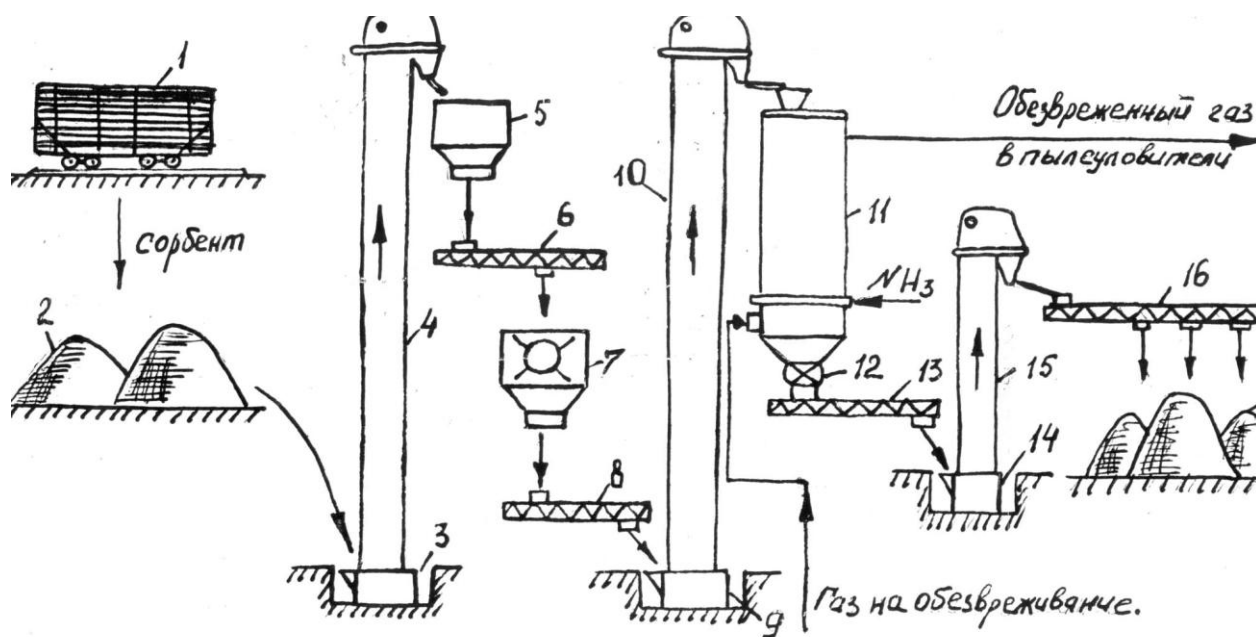
Рисунок 4.7 - Адсорбер для улавливания оксидов азотов торфо-аммиачным поглотителем

Аппарат состоит из коробки с дутьевой решёткой, куда подаётся газ на очистку. Через дутьевую решётку газ поступает в зону кипения. В эту зону, сверху из бункера с помощью питателя подаётся гранулированный торф. Размер частиц – несколько мм. Газ на очистку через дутьевую решётку поступает с большой скоростью (20–30 м/с).

При этом частицы торфа витают в зоне кипения, насыщаясь NO_x , в результате чего содержание гуминовых кислот увеличивается с 15–20% до 27–30%, то есть образуется торфообразные удобрения с содержанием 8–12% усвояемого азота. Степень очистки от оксидов азота составляет 98–99%. Торфообразное удобрение попадает в центральную трубу и с помощью шнекового питателя выгружается из аппарата. Для увеличения степени превращения оксидов азота в гуминовые кислоты в зону кипения подаётся в небольшом количестве аммиак. Верхняя часть аппарата

расширена, сюда после очистки поступают газы и за счёт резкого снижения скорости происходит их обеспыливание. Для окончательной очистки от пылеобразного торфа целесообразно очищенные газы подавать на пылеулавливатели. Особенностью данной схемы является невысокие эксплуатационные расходы и небольшая стоимость полученного удобрения.

Технологическая схема очистки нитрозных газов торфощелочным адсорбентом приведена на рисунке 4.8.



1-железнодорожный вагон; 2, 17 – склады; 3, 9, 14 –приямки; 4, 10, 15 – ковшовые элеваторы; 5- бункер; 6, 8, 13, 16 – шнековые транспортеры; 7- молотковая дробилка; 11 – адсорбер; 12 - секторный питатель.

Рисунок 4.8 - Схема очистки нитрозных газов торфощелочным адсорбентом

Схема характеризуется высоким уровнем механизации и может быть автоматизирована. Очистка дымовых газов от оксидов азота может быть рекомендована для тепловых электростанций взамен ранее рассмотренного метода селективного каталитического или гомогенного восстановления оксидов азота аммиаком.

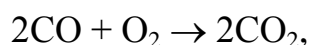
5 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА

5.1 Краткая характеристика оксида углерода (СО)

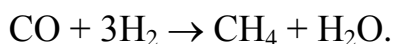
Оксид углерода или угарный газ действует на кровь, вытесняя кислород из оксигемоглобина крови с образованием карбоксигемоглобина, в результате кровь теряет свойства переносить кислород. Для оксида углерода установлены ПДК:

- ПДК_{Р.З.} – 20 мг/м³;
- ПДК_{М.Р.} – 3 мг/м³;
- ПДК_{С.С.} – 1 мг/м³.

Оксид углерода – несолеобразующий оксид, химически инертен, поэтому методы хемосорбции для его удаления практически не используются. Достаточно легко окисляется кислородом:

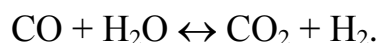


поэтому методы дожигания и каталитического окисления получили большое применение. Способен взаимодействовать с водородом (гидрируется):



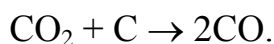
Так как получается метан, то процесс называется метанированием. Гидрирование (метанирование) осуществляется на катализаторе при высоких температурах 300-500°С и под давлением.

СО может взаимодействовать с водой:



Метод называется конверсией, осуществляется при наличии катализатора, при высокой температуре и под давлением Широко применяется в крупнотоннажных агрегатах синтеза NH₃ для удаления каталитического яда СО из конвертируемого газа и получения водорода.

Оксид углерода без запаха и вкуса, образуется при сжигании топлива:



Источники выделения. Все процессы, связанные с процессом сжигания и переработки топлива. Коксохимическое производство, производство агломерата, чугуна и стали, плавление чугуна в вагранках. Разложение известняка в шахтных печах с помощью кокса, газификация угля, дерева с целью получения горючего газа.

В конверторном газе – 85% CO, в ваграночных газах – 10–30%, в газах аглофабрик – 0,9–2,2%, выхлопе ДВС – от 2 до 12%.

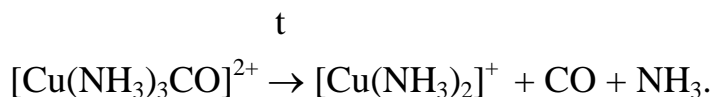
Всего в природную среду поступает 300 млн. тонн CO ежегодно. В Донецкой области на долю чёрной металлургии приходится 66% всех выбросов CO, угольной промышленности – 14% (горящие терриконы), доля автотранспорта – 12% всех выбросов.

5.2 Хемосорбционное поглощение оксида углерода

Использовались для очистки конвертированного газа в производстве аммиака. В качестве поглотителя использовался медно-аммиачный раствор.



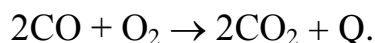
Регенерация осуществляется термическим способом:



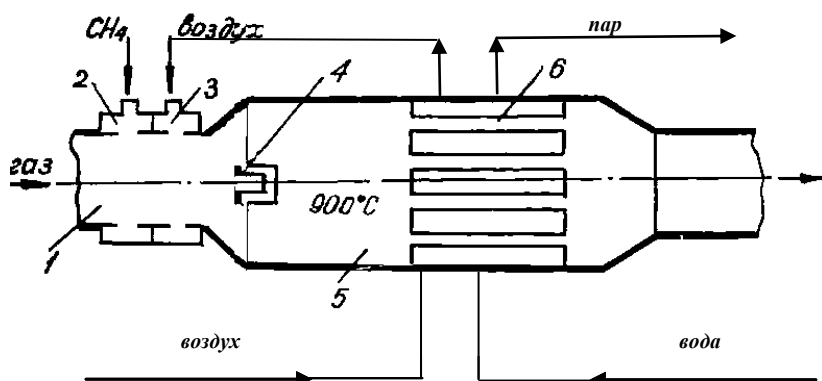
Особенность данного метода – необходимость низких температур при поглощениях CO (5–15°C). Это создавало большие проблемы в летнее время. В крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака используется процесс метанирования для поглощения оксида углерода.

5.3 Способы дожигания оксида углерода

Суть метода заключается в окислении CO до CO₂ кислородом воздуха:

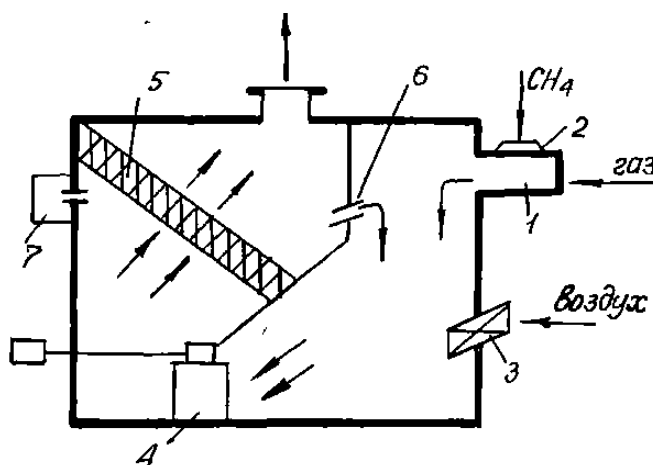


Процесс осуществляется в двух вариантах: термическим некаталитическим дожиганием при температуре 900-1000°С, и каталитическим дожиганием при температуре 350–400°С. Схема установок приведена на рисунках 5.1 и 5.2.



1 – газоход; 2,3 – патрубок; 4 – запальная свеча; 5 - камера дожигания; 6 – теплообменный утилизатор.

Рисунок 5.1 - Некаталитическое дожигание СО



1 – газоход; 2 – патрубок; 3 – заслонка; 4 – вентилятор; 5 – заслонка.

Рисунок 5.2 - Каталитическое дожигание СО

Действие установки некаталитического дожигания СО заключается в следующем: в газоход подают газы на очистку, сюда же поступают топливо и воздух. С помощью запального устройства газовая смесь поджигается и горит в камере дожигания. Температура газа на выходе из камеры 1100-1200°С, поэтому рационально устанавливать за камерой теплообменники, в которых температура

дымовых газов уменьшается до 200-300°C. Данный метод используется для очистки ваграночных и агломерационных газов.

В случае невозможности термического дожигания используют каталитическое дожигание СО (в убежищах, фортификационных сооружениях, подводных лодках, на космических кораблях). В этом случае используются аппараты со слоем никелевого или платинового катализатора. После предварительного подогрева очищаемого газа до температуры 200-300°C газовая смесь направляется на очистку. Обычно подогревание осуществляют за счёт байпаса очищенных газов, а при запуске установки – за счёт сжигания определённого количества топлива. На катализаторе процесс идёт при температуре 300–350°C.

Возможно использование катализатора гопкалит, представляющего собой катализатор на основе MnO_2 с добавлением 20% оксидов меди. Температура процесса около 250°C.

Способ высокотемпературного дожигания оксида углерода в условиях аглофабрик дорог и неэффективен. Донецким филиалом ВНИПИЧерметэнергоочистка разработан способ низкотемпературного каталитического окисления оксида углерода и разработан аппарат для проведения процесса окисления в запылённом потоке.

Конструкция аппарата основана на использовании подвижного слоя контактной массы с постоянной регенерацией пыли. Отработка способа проводилась на агломашинах Мариупольского металлургического комбината им. Ильича и дала положительные результаты. Следует иметь ввиду, что каталитическое окисление оксида углерода интенсивно протекает при температуре 200°C и выше. Температура же газа в коллекторе агломашины не превышает 150°C и по вакуум-камерам колеблется от 80°C до 300°C. Следовательно, необходимо обеспечить отвод горячих газов от агломашины.

Существенным недостатком способа является использование в качестве катализатора металлов платиновой группы, хотя они и обеспечивают высокую степень окисления оксида углерода (более 80%) при длительном пребывании в потоке агломерационного газа (более 5000 часов). Несмотря на многочисленные исследования, нет ещё эффективных и дешёвых способов очистки агломерационных газов от оксида углерода, которые можно рекомендовать для широкого внедрения.

5.4 Метод гидрирования оксида углерода (процесс метанирования)

Используется в крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака для тщательной очистки азото-водородной смеси. от CO и CO₂:

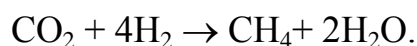
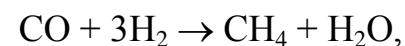
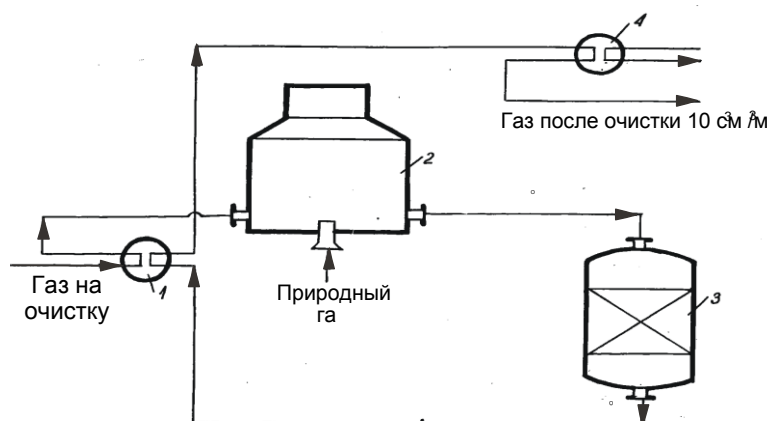


Схема приведена на рисунке 5.3.



1-теплообменник; 2-печь; 3 –метанатор; 4-холодильник.

Рисунок 5.3 - Схема установки метанирования

CO, CO₂ являются каталитическими ядами для катализаторов в колонне синтеза аммиака. Очистка ведётся практически до полного удаления CO и CO₂ при довольно низкой начальной концентрации CO – 0,1 %, CO₂ – 0,1%.

Газ на очистку поступает после абсорбции CO₂ в процессе «Карсол» или «МЭА-ГИАП», поэтому температура газа после абсорбции невысокая – 35–40°C, а температура процесса контактирования на никелевом катализаторе – 270-300°C. Поэтому газовую смесь предварительно нагревают за счёт вторичного тепла. Нагретый до температуры 270-300°C газ направляется в реактор каталитической очистки, где при температуре 300-375°C и давлении 1,9–2,7 МПа, на никелевом катализаторе происходит метанирование. Температура смеси после очистки - 375°C, далее газ направляется в виде ABC в колонку синтеза аммиака.

6 ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ ТРАНСПОРТОМ, ИСПОЛЬЗУЮЩИМ ДВИГАТЕЛИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В Донбассе, как и в других, промышленно развитых районах, одним из основных загрязнителей атмосферного воздуха городов является транспорт. При сжигании бензина или дизельного топлива в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) не обеспечивается полное горение и в выхлопных газах содержатся оксид углерода, оксиды азота, диоксид серы, углеводороды, сажа, соединения свинца, альдегиды и другие соединения (всего около 200 компонентов).

В карбюраторных двигателях бензин подается в рабочий цилиндр в виде смеси с воздухом, которая готовится в карбюраторе. Смесь сжимается поршнем и воспламеняется от электрической свечи. Карбюраторные двигатели внутреннего сгорания работают в режиме, когда максимальная мощность достигается при коэффициенте избытка воздуха 0,85-0,90. Следовательно, сам цикл работы карбюраторного двигателя предопределяет неполное сгорание бензина и содержание оксида углерода, альдегидов, неразложенных углеводородов в выхлопных газах. Содержание загрязняющих компонентов в выхлопных газах зависит от режима работы двигателя. Когда автомобиль движется со скоростью 70 км/ч, содержание оксида углерода в выхлопе составляет 0,2–3% (об.), а при скорости выше 100 км/ч и при работе двигателя на холостом ходу содержание оксида углерода может достигать 12% (об.). Оксиды азота образуются при взаимодействии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания при высокой температуре и давлении азота и кислорода. Наличие серы в бензине при этих же условиях приводит к образованию диоксида серы. При сгорании топлива образуются также ароматические соединения, некоторые из них являются канцерогенными веществами (бензпирен). Они адсорбируются сажей и могут попадать в легкие при дыхании, что способствует росту заболеваний. Мощный двигатель работает с высокими степенями сжатия, что достигается при использовании высокооктанового бензина. Для повышения октанового числа к бензину добавляют антидетонаторы. Этиловая жидкость с тетраэтилсвинцом наиболее распространенный антидетонатор. В цилиндре двигателя тетраэтилсвинец соединяется с кислородом и образует токсичные соединения свинца.

В дизельных двигателях сжигается более высокомолекулярное тяжелое топливо (дизельное топливо, лигроин, керосин). Топливо подается в цилиндр форсункой при подходе поршня в крайнее верхнее положение. При этом давление в

цилиндре достигает величины 3-3,5 МПа, а температура 500-600°C. Топливо в цилиндре самовоспламеняется и горит. Дизельные двигатели работают при коэффициенте избытка воздуха 1,4-1,7. Поэтому содержание оксида углерода в выхлопных газах небольшое. Однако догорание капель топлива при выпуске, когда давление и температура низкие, приводит к образованию в значительных количествах сажи. Более вероятным является образование оксидов азота вследствие более высокой концентрации кислорода и более высокого давления и температуры, чем в карбюраторном двигателе. Так как содержание серы в дизельном топливе выше, более вероятным является образование диоксида серы.

Состав выхлопных газов карбюраторного (бензинового) и дизельного ДВС приведен в таблице 6.1.

Таблица 6.1- Примерный состав выхлопных газов при горении топлива в карбюраторных (бензиновых) и дизельных двигателях внутреннего сгорания автомобилей

Компоненты	Содержание, % об.	
	Карбюраторный двигатель	Дизельный двигатель
Азот	74–77%	76–78 %
Кислород	0,3–8,0%	2,0–18,0%
Водяной пар	3,0–5,5 %	0,5–4,0%
Диоксид углерода	5,0–12,0%	1,0–10,0%
Оксид углерода	5,0–10,0%	0,01–0,5 %
Оксиды азота	0–0,8%	$2 \cdot 10^{-4}$ –0,5%
Углеводороды	0,2–3,0%	$1 \cdot 10^{-3}$ –0,5 %
Альдегиды	0–0,2%	$1 \cdot 10^{-3}$ – $9 \cdot 10^{-3}$ %
Сажа	0–0,4 г/м ³	0,01–1,1 г/м ³
Бензпирен	$(10-20) \cdot 10^{-6}$ г/м ³	до $1 \cdot 10^{-3}$ г/м ³

Парк автомобилей и других транспортных средств, использующих двигатели внутреннего сгорания, растет. Поэтому в последнее время во всех развитых странах проводятся исследования и выполняются конструкторские работы по сокращению загрязнения воздушного бассейна транспортом.

Сокращение вредных выбросов в атмосферу двигателями внутреннего сгорания ведется по следующим направлениям:

- конструктивная модификация систем топливоподачи в цилиндры, систем зажигания и других элементов двигателя;
- поиск новых видов топлива, применение присадок к топливу;
- разработка устройств, снижающих содержание загрязняющих компонентов в выхлопе;
- разработка принципиально новых видов двигателей.

Топливоподача в цилиндры изменяется при помощи установки двух карбюраторов, которые питают двигатель на холостом и рабочем режимах. Применение электронного и форкамерного зажигания способствует более полному сгоранию топлива.

Перспективным является перевод автомобилей на газовое топливо. При этом в выхлопе содержится меньше оксида углерода, углеводородов, оксидов азота. Перевод автомобилей на газовое топливо не требует серьезных изменений в конструкции ДВС. Однако при этом в автомобиле придется иметь большие по объему топливные емкости, способные выдерживать высокие давления. Это не всегда экономично, не всегда безопасно. Приемлемым заменителем бензина является этанол. Однако с точки зрения защиты окружающей среды наиболее эффективным энергоносителем является водород. Водород в перспективе станет универсальным топливом для нужд человека. Однако на современном этапе развития науки и техники возникают значительные трудности в использовании водорода в качестве топлива для автомобилей (проблемы получения и хранения водорода). Трудности также связаны с созданием сети заправочных станций для заправки автомобилей водородом. Не следует забывать, что водород в смеси с кислородом очень взрывоопасен,

В настоящее время целесообразно применение присадок к топливу. Присадками могут быть водород, спирты, различные углеводороды и другие соединения, добавляемые к топливу в количествах от долей процента до нескольких десятков процентов. Наиболее эффективными присадками к бензинам являются спирты. Присадки к дизельному топливу, в основном, снижают дымность (в 10 раз и более). Перспективным является удаление на авиационных и автомобильных бензинов низкооктановых нормальных парафиновых углеводородов. Это достигается путем молекулярно-ситового разделения бензиновых фракций на цеолитах типа СаА (что, конечно, увеличивает стоимость топлива).

Снижению токсичности выхлопа ДВС способствует изъятие из употребления этилированного бензина, замена тетраэтилсвинца другими, нетоксичными, антидетонаторами.

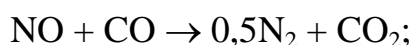
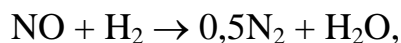
Одним из главных на сегодняшний день направлений снижения количества загрязненных выбросов в атмосферу транспортными средствами является очистка отработавших газов автомобилей, тракторов, тепловозов и других средств.

Очистка газовых выбросов ДВС может производиться способами нейтрализации или дожигания в специальных устройствах. Жидкостные нейтрализаторы устанавливаются на тепловозах, стационарных тепловых установках, мощных грузовиках с дизельными двигателями для поглощения альдегидов, оксидов азота, сажи. Используют 10 % водные растворы Na_2SO_3 и NaHSO_3 с добавкой гидрохинона (0,5%) для предохранения от окисления сульфитов. Жидкостные нейтрализаторы громоздки, сложны в обслуживании (раствор меняется черед 1-2 смены).

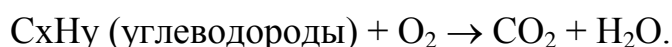
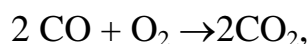
Термическая нейтрализация основана на способности альдегидов, углеводородов и оксида углерода окисляться при высоких температурах (550-700°C) до CO_2 и H_2O . Содержание CO уменьшается в 20-30 раз. Оксиды азота при дожигании не удаляются. Пламенные нейтрализаторы изготавливаются из жаропрочной легированной стали и устанавливаются вместо глушителя. Из нейтрализатора при работе вырывается пламя, поэтому в условиях населенных пунктов их применение не перспективно.

Наиболее эффективным способом нейтрализации вредных примесей выхлопа ДВС является каталитическая нейтрализация. При этом оксиды азота восстанавливаются до N_2 , а оксид углерода и углеводороды окисляются до CO_2 . В каталитическом нейтрализаторе протекают следующие реакции:

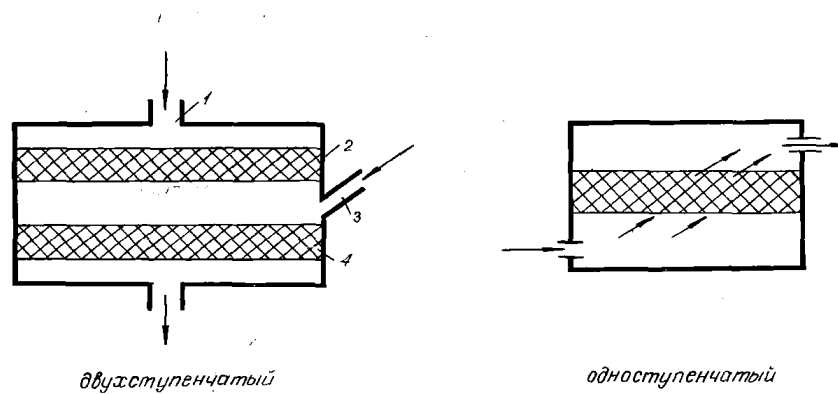
на восстановительном катализаторе (монель-металл-сплав 70%Ni и 30% Cu)



на окислительном катализаторе (платиновый)



На рисунке 6.1 приведена схема двухступенчатого каталитического нейтрализатора.



1,3 – патрубок; 2 – восстановительный катализатор; 4 – окислительный катализатор

Рисунок 6.1 - Схемы каталитического нейтрализатора, устанавливаемого на двигателях внутреннего сгорания

Нейтрализатор состоит из восстановительного и окислительного реакторов. Нейтрализатор прогревается и спустя 10 или 15 мин после пуска двигателя снижает токсичность выброса на 70-90%.

Минимальная температура, при которой начинает работать каталитический нейтрализатор, 225°C.

Каталитические нейтрализаторы на дизелях не эффективны, ибо сажа и другие примеси забивают катализатор и снижают его активность.

Широкое внедрение нейтрализаторов и других приспособлений, ограничивающих токсичность выхлопа ДВС, даст возможность заметно оздоровить атмосферу городов. На рисунке 6.2 приведен каталитический нейтрализатор Н-32.

Четвертое направление связано с разработкой принципиально новых видов двигателей для автомобилей. Это паровые автомобильные двигатели (для автобусов), представляющие собой водотрубный парогенератор небольших размеров и поршневую машину высокого давления как тяговый орган двигателя. Модификацией парового двигателя является паротурбинный. Однако окончательные выводы о целесообразности их применения делать рано ввиду сложности конструкции и низкого КПД. Конструируются газотурбинные двигатели для автомобилей. Турбинный двигатель выделяет меньше оксида углерода и углеводородов, дает меньше шума.

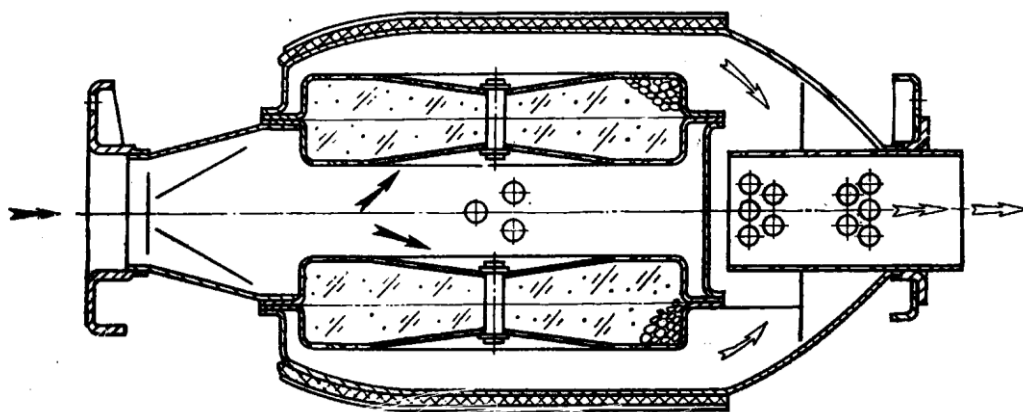


Рисунок 6.2 - Каталитический нейтрализатор

Неплохим, с точки зрения защиты воздушного бассейна от загрязнений, является инерционный двигатель, предложенный более 100 лет назад русским инженером В. Шуберским. Кинетическая энергия, которую накопил маховик, периодически раскручиваемый электромотором, используется для передвижения автомобиля на небольшие расстояния.

Все чаще ученые и конструкторы возвращается к идее создания автомобиля с электрическим двигателем, питаемым от бортового источника энергии (аккумулятора, топливного элемента). Пока в распоряжении конструкторов имеются только аккумуляторы. Однако запас хода электромобилей со свинцовыми аккумуляторами небольшой (50-80 км), аккумуляторы имеют большую массу и высокую стоимость. Поэтому сейчас внимание конструкторов сконцентрировано на создании "гибридных" машин, снабженных как аккумуляторной батареей, так и ДВС. Запас хода "гибридного" автомобиля значительно увеличился. Например, "гибридный" автомобиль РАФ развивал скорость 80 км/ч и имел запас хода 300 км. Но такой автомобиль дорогой, сложен в эксплуатации и не решает полностью проблему охраны атмосферы от загрязнений. Последнее слово за электромобилями с топливным элементом в качестве бортового источника энергии. В районах, где много ясных дней в году (в Туркмении в году более 200 ясных дней), возможно использование солнечной энергии. Световая энергия Солнца преобразовывается в солнечных батареях (кремниевых фотоэлементах), установленных на крыше автомобиля, в электрическую, которая затем используется для подзарядки никель-цинковых или другого типа аккумуляторов. Первые обнадёживающие опыты по применению солнечной энергии уже проведены. Микроавтобус развивал скорость до 50-70 км/ч и имел пробег до 250 км

В настоящее время усилен контроль за соблюдением работниками автохозяйств и частными владельцами автотранспорта требований ДСТУ 4277:2004 «Норми і методи вимірювань вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі», ДСТУ 4276:2004 «Норми і методи вимірювань димності відпрацьованих газів автомобілів з дизелями або газодизелями». Более тщательно регулируется топливная аппаратура ДВС. Автохозяйства оборудуются газоанализаторами, постами диагностики. Автомобили проходят обследование на экологичность. Все большее число автомобилей с газобаллонными двигателями эксплуатируются в городах. В итоге отмечена тенденция к снижению выбросов сажи, оксидов азота в атмосферный воздух.

7 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1 Краткая характеристика галогенов и их соединений

Практически все галогены и их соединения токсичны. Значения ПДК некоторых из них приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Значения ПДК для галогенов и их соединений

Соединение	ПДК _{Р.З.} , мг/м ³	ПДК _{М.Р.} , мг/м ³	ПДК _{С.С.} , мг/м ³
F ₂	0,2	0,03	0,01
HF, SiF ₄	0,5	0,02	0,005
NaF, Na ₂ SiF ₆	-	0,03	0,01
AlF ₃ , Na ₃ AlF ₆	-	0,2	0,03
Cl ₂	1,0	0,1	0,03
HCl	5,0	0,2	0,2
SiCl ₄	-	-	0,02(ОБУВ)
Br ₂	0,01	-	-
HBr	-	1,0	0,1
I ₂	1,0	-	0,03

Фтор (F₂) – очень токсичен, по окислительной способности превышает атомарный кислород; действует на слизистые оболочки, лёгкие и вызывает трудно заживаемые ожоги. Его соединения HF, SiF₄ и другие вызывают различные дерматиты.

Хлор (Cl₂) раздражает верхние дыхательные пути, при концентрации 100–200 мг/м³ в течение часа наступает смерть. HCl также раздражает слизистую оболочку, кожу. Хлор может сжижаться при давлении 0,6 МПа, его перевозят в жидком состоянии.

Бром (Br₂) – легко испаряющаяся жидкость с температурой испарения 60°C. По действию аналогичен хлору. HBr по свойствам похож на HCl и также действует на дыхательные пути.

Йод (I₂) – черно-фиолетовые кристаллы. I₂ при нагревании возгоняется. Обладает раздражающими верхние дыхательные пути свойствами.

Источниками образования соединений фтора являются производства фосфорных удобрений, фтористого водорода, плавиковой кислоты, поскольку природные фосфаты, из которых получают эти продукты, содержат до 3% фтора. В производстве алюминия в качестве вещества, снижающего температуру плавления шихты до 1000°C используют криолит (Na_3AlF_6), поэтому в газах, выходящих из электроплавильной печи – электролизёра, содержатся в среднем 105 г/м³ HF, 85 г/м³ NaF и других фторидов. До 90% выбросов соединений фтора в атмосферу приходится на ТЭС, работающие на каменном и буром угле.

Хлор и его производные содержатся в отходящих газах и вентиляционных выбросах при получении хлора и щелочей путём электролиза раствора поваренной соли; при получении магния методом электролиза хлоридов; в переработке руд титана, тантала, ниобия методом хлорирующего обжига; при получении соляной кислоты, неорганических и органических соединений, хлорпроизводных и в печах сжигания бытового мусора (диоксин).

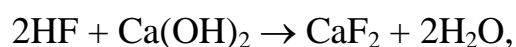
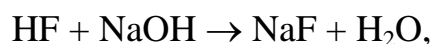
Бром, йод и их соединения выделяются при извлечении этих галогенов из морской воды или из вод, образующихся при бурении нефтяных и газовых скважин, при их экстракции из морских водорослей, а также в производстве бром-йодпроизводных продуктов.

7.2 Очистка газовых выбросов от соединений фтора

7.2.1 Классификация способов очистки

Свободный фтор в газовых выбросах практически не присутствует, являясь самым активным неметаллом, образует соединения с водородом, кремнием и с кислородом ($\text{F}_2^- \text{O}^{2+}$).

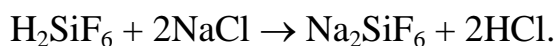
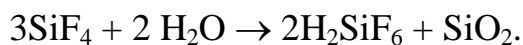
Фтористый водород улавливают водой и щелочами:



а также известняком:



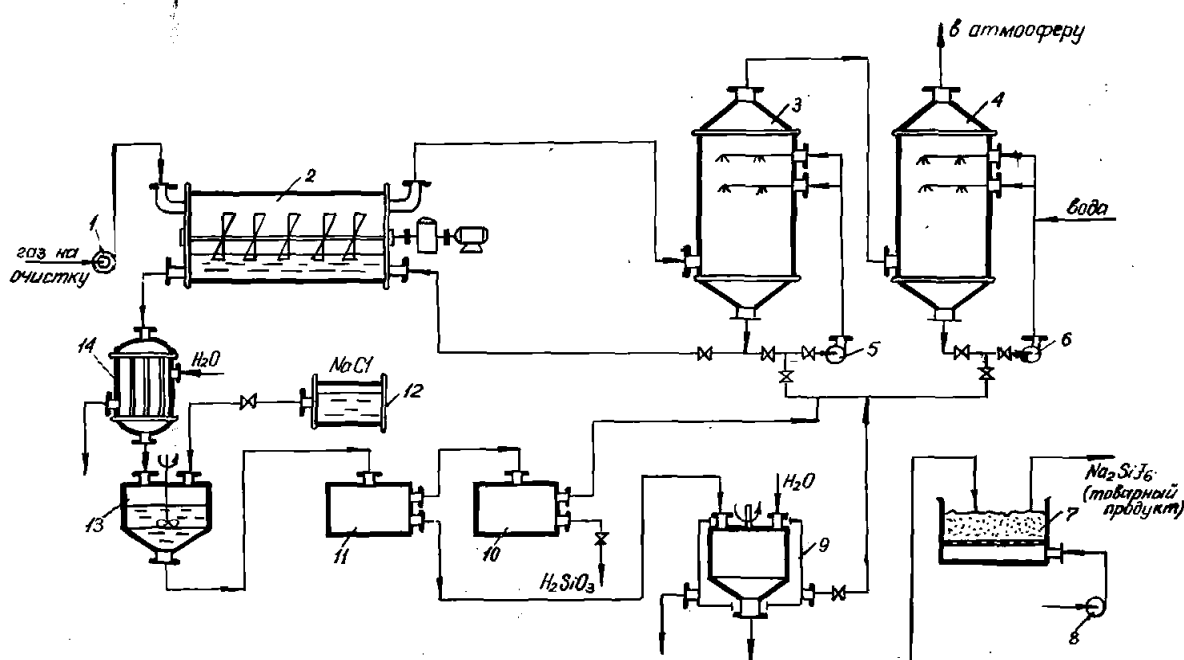
Абсорбция газов содержащих четырёхфтористый кремний водой протекает с образованием кремнифтористой кислоты, для извлечения которой в поглотитель добавляют раствор хлорида натрия.



Полученный кремнефторид натрия (Na_2SiF_6) может использоваться как инсектицид или в качестве добавки к бетону в зимнее время.

7.2.2 Очистка от соединений фтора в производстве суперфосфата

Технологическая схема очистки газов приведена на рисунке 7.1.

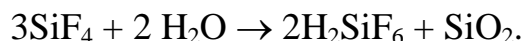


1 – газодувка; 2 – горизонтальный абсорбер; 3,4 – вертикальный абсорбер; 5,6 – насос; 7 – сушилка; 8 – вентилятор; 9 – центрифуга; 10,11 – отстойник; 12 – бак; 13 – реактор; 14 – теплообменник.

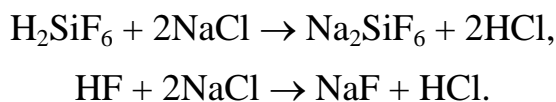
Рисунок 7.1 - Схема очистки от соединений фтора в производстве суперфосфата

При получении суперфосфата на 1 тонну готового продукта образуется 250 м³ газовой смеси, содержащей SiF₄ и HF. В 1 м³ отходящих газов суперфосфатного производства содержится от 15 до 35 г фтора. Такой газ не может быть выброшен в атмосферу без дополнительной очистки. Наибольшее применение в промышленности получил абсорбционный способ очистки водой с использованием механического горизонтального абсорбера, Очистка ведётся последовательно в трёх аппаратах: так как при поглощении SiF₄ с водой образуются плохо растворимые H₂SiF₆ и SiO₂ то первая ступень по газу представляет собой абсорбер с механическим перемешиванием, а вторая и третья – вертикальные форсуночные абсорберы. HF растворяется в воде.

На орошение последнего по ходу газа абсорбера подается вода, которая взаимодействует с частью SiF₄ по реакции:



За счет циркуляции раствора в системе орошения последнего абсорбера концентрация H₂SiF₆ в воде увеличивается. Этот раствор перекачивают в систему орошения абсорбера 3, где улавливается значительное количество SiF₄ и HF. Раствор, содержащий SiO₂, H₂SiF₆ и плавиковую кислоту, направляется в механический горизонтальный абсорбер, в котором осуществляется первая ступень очистки с образованием насыщенного раствора, представляющего собой суспензию, содержащую 8–12% H₂SiF₆. Эту суспензию выводят из цикла поглощения на переработку, которая заключается в нейтрализации раствора поваренной солью в реакторе 13 с образованием кремнефторида натрия:



Далее суспензия, содержащая гель кремниевой кислоты H₂SiO₃, кремнефторид натрия и NaF, направляется в отстойники, где отделяют, учитывая различия в плотности, Na₂SiF₆ от геля кремниевой кислоты H₂SiO₃. Гель передаётся в следующий отстойник для отделения от маточного раствора. Сгущенная пульпа, содержащая Na₂SiF₆, направляется в центрифугу. После отделения Na₂SiF₆ в виде

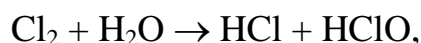
твёрдой фазы, его направляют на сушку и упаковку, а маточный раствор направляется в цикл орошения.

Метод отличается высокой степенью очистки от соединений фтора (до 99%), однако характеризуется образованием кислых стоков, содержащих HCl.

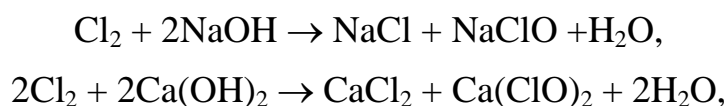
7.3 Очистка газовых выбросов от соединений хлора

7.3.1 Классификация способов очистки

Хлор хорошо растворяется в воде:



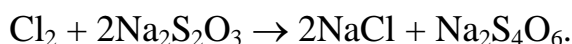
взаимодействует с щелочами с образованием хлоридов и гипохлоритов:



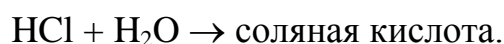
взаимодействует с карбонатами натрия, калия:



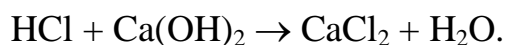
Возможны реакции восстановления хлора:



Хлористый водород удаляют путём растворения в воде:

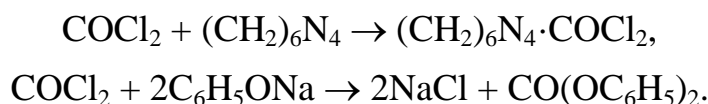


Хлористый водород хорошо взаимодействует с водными растворами щелочей:



Одним из наиболее токсичных соединений хлора является фосген COCl_2 , который может быть получен как в производственных условиях, например, в производстве отравляющих веществ, так и в несанкционированных случаях, например, при пожарах. Газовые смеси и воздух, очищают от фосгена с помощью щелочей.

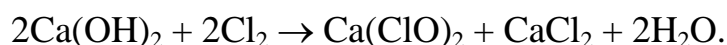
Для извлечения COCl_2 из газовых смесей (но не для санитарной очистки) могут быть использованы уротропин и фенолят:



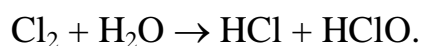
В индивидуальных средствах защиты и в фильтрах противогазов используют активированный уголь. Добавки к углю способствуют удалению других соединений хлора (импергированный активированный уголь).

7.3.2 Очистка отходящих газов от хлора в производстве хлорной извести

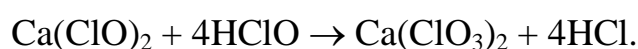
Физико-химические основы. В качестве поглотителя хлора, содержащегося в отходящих газах, используют суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 100–150 г/л. Реакция протекает при температуре 30°C с образованием хлорида и гипохлорита кальция:



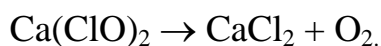
При недостатке щёлочи протекает реакция:



В результате чего раствор приобретает кислую среду и при температурах 80–95 $^\circ\text{C}$ может образовываться хлорат:



Гипохлорит и особенно хлорат кальция – токсичны, поэтому после очистки раствор подвергается нейтрализации:

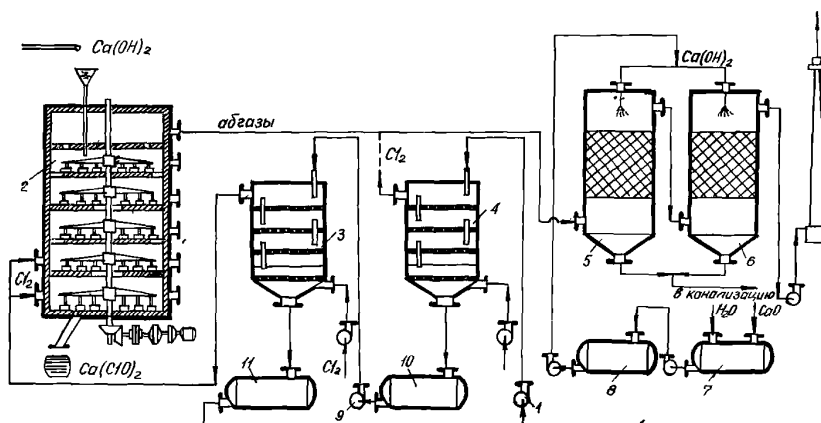


При этом разложение гипохлорита хорошо протекает в присутствии катализатора – “тройная смесь”, представляющего собой смесь раствора солей NiSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 в соотношении 1:1:3 соответственно.

В случае нейтрализации эти соли добавляются к насыщенному раствору в незначительном количестве при подогреве реакционной смеси до 70-80°C. Добавление “тройной смеси” непосредственно в поглотительный раствор позволяет проводить процесс нейтрализации непрерывно, однако расход солей при этом увеличится.

Поглощение и нейтрализации токсических продуктов приводит к накоплению в растворе CaCl_2 . При концентрации 400–450 г/л поглотитель необходимо заменять на свежий, а отработанный и обезвреженный раствор сбрасывают в канализацию.

Описание технологической схемы. Схема приведена на рисунке 7.2.



1 – насос; 2 – камера хлорирования; 3 – аппарат для сушки хлора; 4 – регенератор; 5,6 – абсорбционные колонны; 7 – ёмкость для приготовления $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 8,9,11 – сборники; 10 – насос.

Рисунок 7.2 - Схема очистки отходящих газов от хлора в производстве хлорной извести

В камере хлорирования путём смешения извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащей до 1% влаги, с сухим хлором образуется хлорная известь $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ в виде кусков размером

50–100 мм. Процесс хлорирования ведут при стехиометрическом расходе хлора, однако из-за неполноты протекания реакции часть хлора не вступает во взаимодействие и выбрасывается с отходящими газами. Эти газы подлежат санитарной очистке. Кроме этого, хлор выделяется при продувке регенератора серной кислоты, которая используется для сушки хлора, воздухом. В аппарате для сушки при контакте Cl_2 с H_2SO_4 поглощается влага и абсорбируется часть хлора, т.е. кислота насыщается хлором, поэтому для повторного использования ее регенерируют путём продувки воздухом. Этот газ также направляется на санитарную очистку. Санитарная очистка ведётся в двух гуммированных абсорбционных колоннах, орошаемых суспензией извести, которую получают смешением CaO с H_2O в специальной ёмкости. Поглотитель насыщается гипохлоритами и хлоратами кальция и повторно не используется, но сбрасывать его непосредственно в канализацию нельзя, ввиду токсичности содержащихся в нем соединений. Поэтому отработавший поглотитель вначале нейтрализуют путём разложения гипохлоритов и хлоратов до CaCl_2 в присутствии катализатора – “тройной смеси”. Для стадии нейтрализации целесообразно иметь отдельную ёмкость с подогревом раствора до 80°C , необходимой для создания оптимальных условий процесса. Катализатор также можно добавлять непосредственно в поглотитель, но при этом увеличится расход “тройной смеси”.

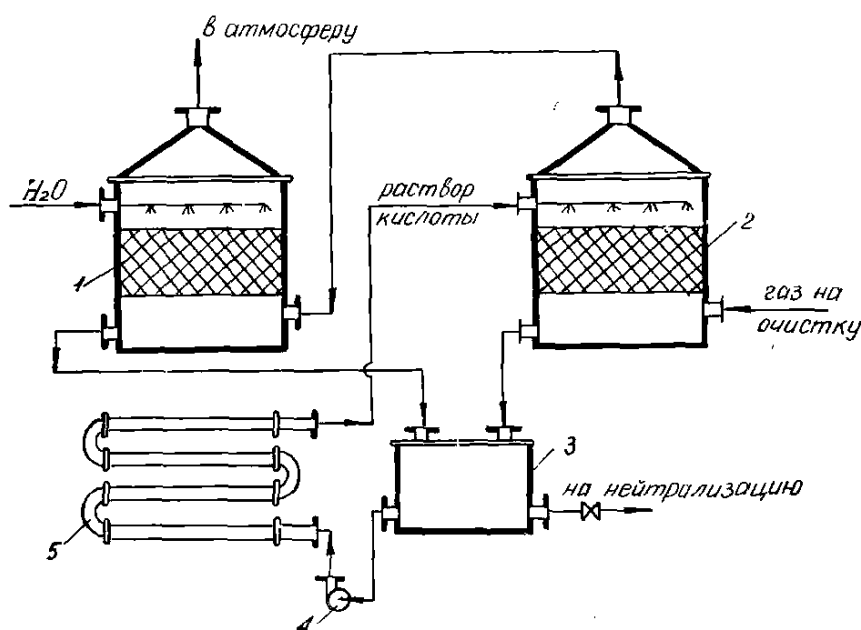
Недостатки схемы: необратимый расход катализатора и наличие стоков, которые могут содержать токсичные вещества.

7.3.3 Очистка отходящих газов от HCl в производстве соляной кислоты

Производство соляной кислоты заключается в абсорбции HCl водой, при этом степень поглощения составляет 93–96%. Поэтому для отходящих газов, содержащих не прореагировавший хлористый водород, необходима санитарная очистка. Очистка осуществляется также водой в специальных абсорберах по двухступенчатой схеме (рисунок 7.3).

Абсорбер представляет собой насадочный аппарат, собранный из фаолитовых царг, соединенных тугоплавким пеком. Аппарат заполнен фарфоровыми кольцами, стойкими в этой среде. Вследствие выделения при взаимодействии HCl с H_2O большого количества тепла – 373 кДж на 1 кг раствора, раствор нагревается до температуры 80 - 120°C . Поэтому при двухступенчатом варианте очистки

подкисленная вода, используемая во второй ступени и нагретая до указанной выше температуры, после абсорбции направляется через усреднительную ёмкость в фаолитовые холодильники. После уменьшения температуры до 20-30°C подкисленная вода используется для орошения первой ступени очистки. В итоге раствор насыщается HCl и получается 20-ти процентный раствор соляной кислоты, который можно использовать в качестве технической соляной кислоты либо для переработки в концентрированную кислоту.



1,2 – абсорберы (фаолитовые царги, соединённые на тугоплавком пеке); 3 – сборник HCl; 4 – центробежный насос; 5 – оросительный холодильник (керамика, фаололит, графит).

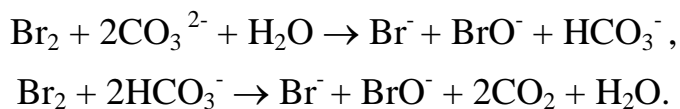
Рисунок 7.3 - Схема очистки газов от HCl в производстве соляной кислоты

7.4 Очистка газовых выбросов от паров брома

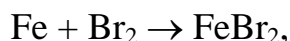
В качестве поглотителей могут быть использованы щелочные растворы и карбонаты:



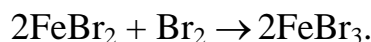
Как и в ранее рассмотренных случаях, с хлором реакции протекают по стадиям с участием воды из раствора:



Пары брома улавливают также с помощью железной стружки:



и солей двухвалентного железа:



7.5 Очистка газов от паров йода

Температура плавления йода равна 113,6°C, давление паров над кристаллическим йодом равно при 25°C–41,2 Па (0,31 мм.рт.ст.), при 113,6°C– 11,9 кПа (90,5 мм. рт. ст.) Растворимость йода в воде при 20°C равна 0,028 г в 100г воды.

В атмосферный воздух пары йода могут попасть в производстве йода и его производных, если система абсорбции работает недостаточно эффективно или допущены нарушения технологического режима. Йодистый водород HI бесцветный газ с сильно раздражающим дыхательные пути запахом. По своим свойствам очень близок к HCl и HBr. Частичное выделение HI в атмосферный воздух может происходить при сжигании морских водорослей, используемых в качестве сырья для получения йода, при нарушениях дозировки кислоты в ходе подкисления растворов, полученных выщелачиванием золы, а также при обработке сернистым газом в присутствии паров воды йодо–воздушной смеси, получаемой при воздушной десорбции йода из подкисленных природных вод после их обработки окислителем.

7.5.1 Адсорбция АУ паров йода и йодистого водорода

Йод из газовых смесей хорошо адсорбируется увлажненным активным углем или анионитом АВ-17. Уголь хорошо адсорбирует йод при температуре ниже 45°C. С ростом температуры его адсорбционная емкость понижается. Один литр активного угля КАД поглощает от 20 до 120г йода.

Процесс осуществляют в деревянных или железобетонных защищенных кислотоупорным покрытием адсорберах. После проскока йода через слой активного угля газовый поток переключают на адсорбер со свежим или регенерированным углем, а адсорбер с насыщенным адсорбентом орошают спиртом или другим органическим растворителем, которые экстрагируют йод из пор АУ. Полученный спиртовой раствор йода может быть реализован как товарный продукт. После экстракции йода адсорбер с АУ орошается водой и активированный уголь вновь может быть использован для адсорбции паров йода.

8 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ПАРОВ РТУТИ

Ртуть входит в перечень тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn, V) подлежащих инвентаризации при их попадании в атмосферу.

8.1 Вредное воздействие ртути. ПДК

Пары ртути через органы дыхания попадают в систему кровообращения, сорбируются белковыми молекулами, защитная роль которых при этом снижается.

Ртуть аккумулируется в почках, печени, лёгких, костях. Она является причиной неизлечимой болезни Минамата.

Признаки ртутной интоксикации: снижение количества лейкоцитов, повышение РОЭ, снижение работоспособности, нарушение сна, ухудшение памяти, головные боли.

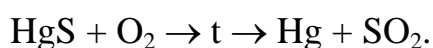
Для ртути ПДК_{Р.З.} = 0,01 мг/м³; ПДК_{С.С.} = 0,0003 мг/м³.

8.2 Источники выделения ртути в атмосферу

Все природные источники загрязнения атмосферы металлами (вулканы, лесные пожары) выбрасывают в атмосферу металлов меньше, чем антропогенные. Антропогенные выбросы ртути в 21,2 раза, свинца – в 18,3 раза, кадмия – в 8,8 раз, цинка – в 7,2 раза превышают природные. Выбросы этих металлов всеми вулканами нашей планеты намного уступают количеству, поступающему только от мусоросжигательных печей.

Дымовые газы ТЭС – основной источник загрязнения атмосферы ртутью. Угли различных месторождений содержат от 50 до 500 мг ртути на 1 тонну. Современные ТЭС мощностью 1 млн. киловатт сжигают за сутки около 10000 тонн угля, выбрасывая в атмосферу до 1 кг ртути.

Производство ртути осуществляется путем обжига руды – киновари.



При этом образуются технологические газы состава: 78–81% N₂; 4,5–6,0% SO₂; 1% SO₃; 10–13% O₂; 20–25 мг/м³ ртути.

Потери ртути с вентиляционными газами из производственных помещений составляют 15–20% от объема технологических газов (1,0 г ртути на 1 тонну обжигаемой руды). Общие потери равны 8–40 г ртути на 1 тонну руды (таблица 8.1).

Таблица 8.1 - Характер и мощность источников загрязнения атмосферы ртутью

Источник	Количество, м ³ /ч	Концентрация, мг/м ³
Газы обжиговых печей	500-10000	40–120
Вентиляционный воздух цехов производства ртути	1000-75000	0,5–5,0
Вентиляционный воздух цехов производства точных приборов	20000-100000	0,05–0,4

Потери с пылью и огарком, идущим в отвал, составляют до 1% от содержания ртути в руде.

Перерабатывают руду с содержанием 0,04–0,50% ртути. Ежегодно производят 10–12 тыс. тонн ртути (при содержании ртути в руде 0,2% необходимо переработать 5 млн. тонн руды).

На заводах, перерабатывающих свыше 30 тыс. тонн руды в год обязательно сооружение установок санитарной очистки выбросных газов.

Ртуть используется для выделения золота из руды, поскольку образует амальгамы. Для выделения золота из амальгамы применяется термический метод. При этом большая часть ртути испаряется и попадает в атмосферный воздух.

8.3 Способы очистки отходящих газов от паров ртути

Различают мокрые и сухие способы извлечения ртути из газов.

Абсорбенты паров ртути: хлор; хлорная известь; азотная кислота; серная кислота; суспензия пиролюзит + H₂SO₄ (кислотно-пиролюзитный способ); K₂MnO₄, Na₂MnO₄ (манганатный метод); KMnO₄ (перманганатный метод).

Технико–экономические показатели мокрых способов приведены в таблице 8.2.

Таблица 8.2 - Характеристика мокрых способов очистки газовых выбросов от ртути

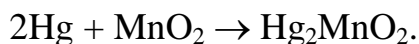
Показатели	Поглотитель			
	Хлорная известь	Хлор	Азотная кислота	Серная кислота
Расход газа, м ³ /ч	9000	25000	1800	55000
Содержание ртути, мг/м ³	7	1-9	23	40-80
Степень очистки, %	79	95	98	99
Расход реагентов кг/кг:				
- аммиак				
- хлор		0,2		
- кислота	70	1,2	5,0	

Недостатком мокрых методов являются стоки, содержащие токсичные вещества, в том числе ртуть.

Адсорбенты паров ртути: пиролюзит (MnO₂); силикагель (йодно-медный); активированный уголь (хлорированный или йодированный); брикеты хлорной извести Ca(OCl₂). Сухие методы более перспективны, так как в них отсутствуют стоки, большая часть адсорбентов подвергаются регенерации.

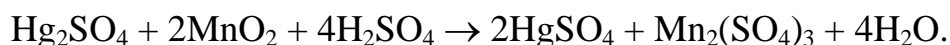
8.3.1 Кислотно-пиролюзитный метод

Поглотитель – суспензия молотого пиролюзита в 10-% растворе серной кислоты. Пиролюзит химически связывает ртуть, содержащуюся в газовых выбросах.



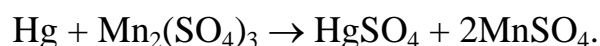
Расход MnO₂ – 0,217 кг на 1 кг ртути.

Соединения ртути разлагаются серной кислотой:

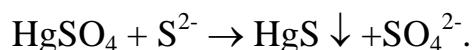


Сульфат марганца Mn₂(SO₄)₃ взаимодействует с ртутью, образуются сульфаты

ртути и марганца:



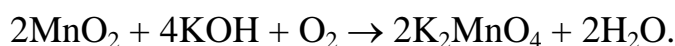
Из раствора сульфата ртути ртуть осаждается в виде сульфида:



Оставшийся MnSO_4 , перерабатывается в товарный продукт квалификации “ХЧ”.

8.3.2 Манганатовый метод

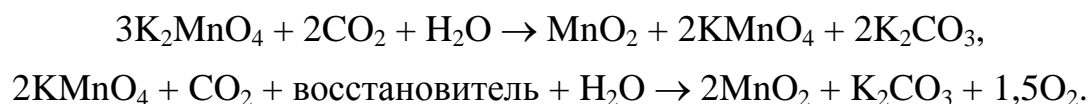
Получение манганата: спекание пиролюзита со щёлочью при температуре 250°C в течение 8 – 12 часов:



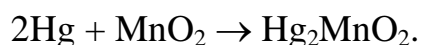
Выщелачивание водой: образуется раствор состава – 50% K_2MnO_4 , 15% KOH , 25% K_2CO_3 .

После разбавления получают поглотительный раствор, содержащий 0,05–0,6% K_2MnO_4 (манганат калия).

Манганат калия в растворе разлагается до MnO_2 :



Затем, диоксид марганца используется для поглощения ртути:

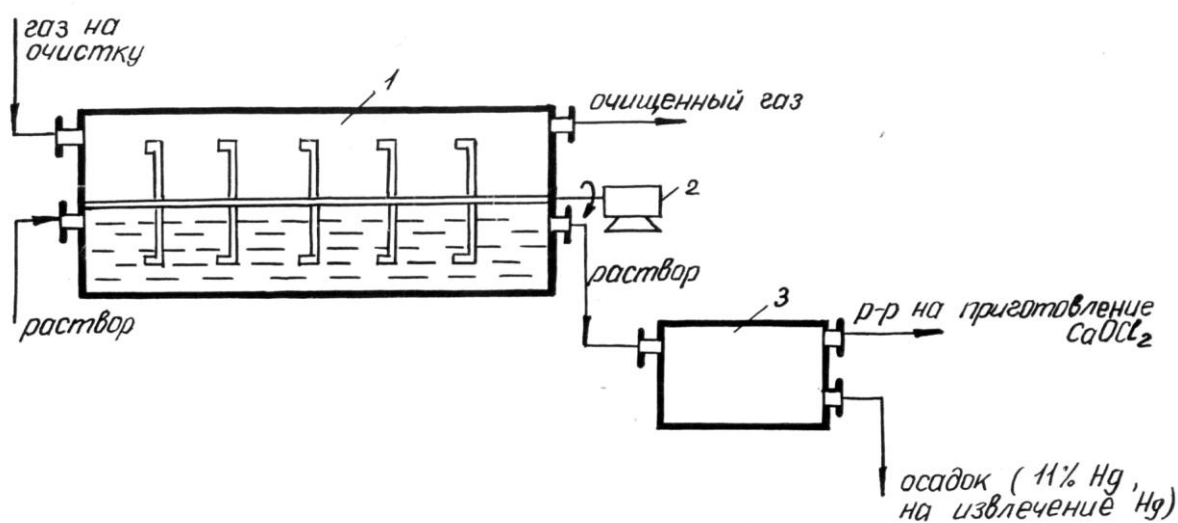


В используемом методе достигается высокая степень извлечения ртути в насадочном абсорбер. В процессе очистки образуется шлам Hg_2MnO_2 , являющийся высококонцентрированным ртутным сырьем для обжига.

Как разновидность применяется перманганатный метод: здесь поглотитель – 0,05%-ный раствор KMnO_4 . Расход реагента – 6 г KMnO_4 на 1000 м^3 воздуха. Метод пригоден для санитарной очистки небольших количеств вентиляционного воздуха.

8.3.3 Очистка хлорной известью

Схема метода приведена на рисунке 8.1.

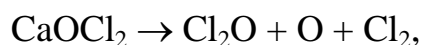


1-горизонтальный скруббер; 2- привод мешалки; 3- отстойник

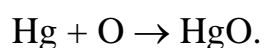
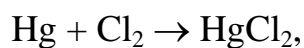
Рисунок 8.1 - Схема установки для очистки газов от паров ртути хлорной известью

Поглотитель – 0,1 – 0,5 %-ный раствор хлорной извести.

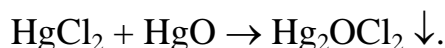
При разложении хлорной извести образуется хлор, оксид хлора и атомарный кислород:



связывающие затем ртуть:



В результате взаимодействия промежуточных продуктов - хлорида и оксида ртути, образуется нерастворимый в воде хлороксид ртути



Одновременно образуется переходящая в осадок каломель:

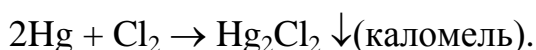
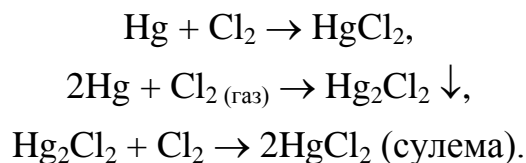


Схема представлена на рис.8.1. Процесс проводят в горизонтальном скруббере цилиндрической формы (1). Газ, содержащий пары ртути, взаимодействует с раствором хлорной извести, который перемешивается лопастной мешалкой. В результате протекания химических реакций образуются нерастворимые соли. Осадок из отстойника (3) направляется на дальнейшую переработку для извлечения ртути.

Недостаток – большое содержание хлора в отходящих газах (60 мг/м^3) и в осадке (1,5%).

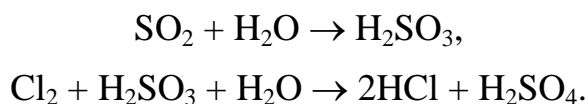
8.3.4 Очистка при помощи хлора

Хлорирование осуществляют в аппарате, загруженном насадкой из кокса. При добавлении хлора к очищаемому газу в аппарате происходят реакции:

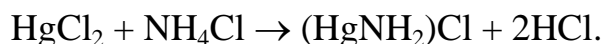


Степень извлечения ртути – 95%.

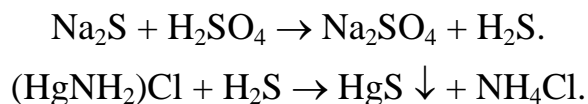
При промывке газа, содержащего SO_2 , водой в скруббере образуется серная кислота:



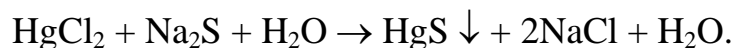
Для предотвращения улетучивания сулемы ее связывают раствором хлорида аммония:



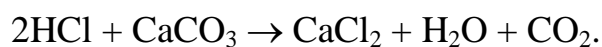
Обработка раствором Na_2S в присутствии серной кислоты способствует осаждению ртути в виде сульфида:



Хлорид аммония используется повторно. В аппарате также протекает реакция:



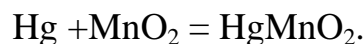
Нейтрализация смыва из реактора осуществляется известняком:



Метод сложен в регулировании технологического процесса.

8.3.5 Сухой пиролюзитный метод

При контакте газов, содержащих ртуть, с пиролюзитом (природной марганцевой рудой), протекает реакция:



Отходящие газы подаются сверху в адсорбер, загруженный зернами пиролюзита размером 20-50 мм.

Поглотительная емкость пиролюзита может составлять до 50% массы. MnO_2 соединение, устойчивое до 420°C , безвредно и транспортабельно. Извлечение ртути из отработанного пиролюзита производится обжигом при температуре $450-500^\circ\text{C}$ или обработкой серной кислотой. Целесообразно проводить обжиг в кипящем слое.

Ртуть испаряется и извлекается из газовой фазы путем конденсации в конденсаторе-холодильнике.

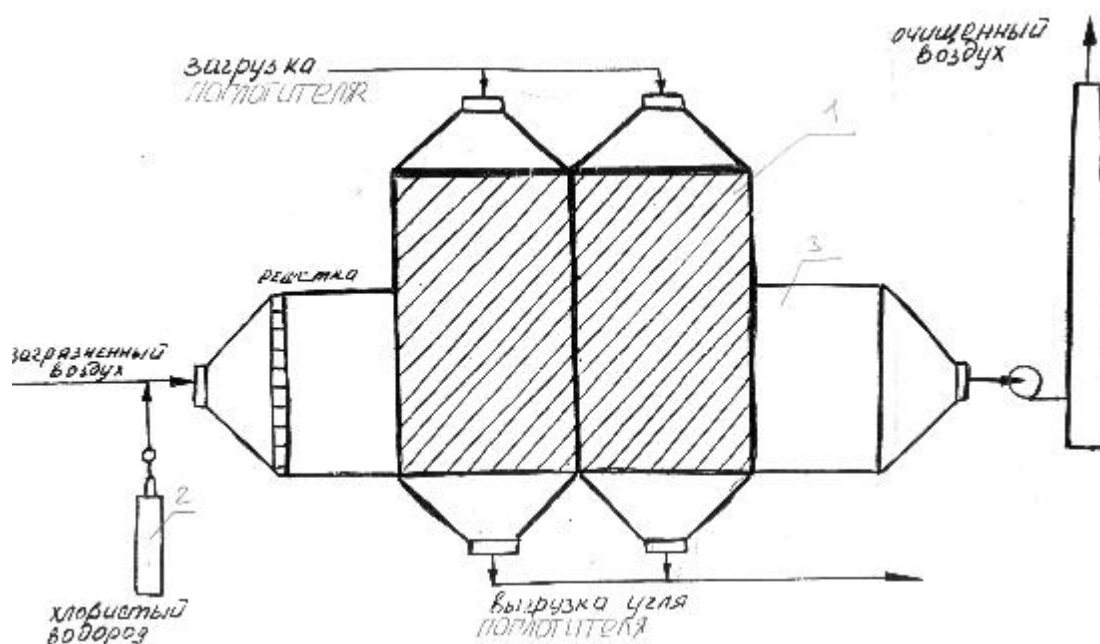
Недостаток метода – большая объемная масса пиролюзита ($2,2-2,5 \text{ кг/дм}^3$), что усложняет процесс регенерации.

8.3.6 Очистка активированным углём (АУ)

Активированный уголь, обработанный раствором K_2MnO_4 , KMnO_4 , йодированный, хлорированный, в смеси с известью – эффективное средство удаления паров ртути. Используют угли марок АГ, БАУ. В порах мanganированных углей содержится 4–12% MnO_2 . Йодированные и хлорированные угли более дорогие.

Как и в пиролюзитном методе основными аппаратами являются адсорберы. Схема очистки с использованием активированного угля приведена на рисунке 8.2.

Метод характеризуется высокой степенью очистки.



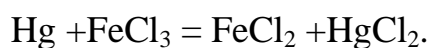
1 – адсорбер; 2- баллон с соляной кислотой; 3-газоход.

Рисунок 8.2 – Схема очистки вентиляционного воздуха от ртути

8.4 Демеркуризация помещений загрязненных ртутью

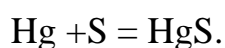
Пролив ртути в жилом или рабочем помещении - чрезвычайно опасная ситуация. В этом случае проводится демеркуризация (удаление ртути) помещений.

Наиболее эффективный способ демеркуризации – обработка пола и стен помещений раствором хлорного железа:



Растворимые хлориды смываются водой. Недостаток метода - остающийся бурый налет FeCl_3 на полу и стенах после демеркуризации.

Второй способ заключается в обработке мест, где предположительно находятся капельки ртути, мелкодисперсной серой, которая медленно взаимодействует со ртутью:



Сульфид ртути смывается затем водой. Никаких следов после этого не остается и такой метод демеркуризации небольших количеств ртути рекомендуется для жилых помещений.