

УДК 621.182:504.3.001.24

Ли Ксианг, студ.,
Розин И.М., маг.,
Рубанов Ю.К., канд. техн. наук, доц.
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г.Белгород, Россия)

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Приведено описание основных методов очистки газов котельных от диоксида серы. Рассмотрены абсорбционные, адсорбционные и каталитические методы очистки.

Ключевые слова: диоксид серы, триоксид серы, адсорбция, абсорбция, каталитические методы, регенерация сорбентов.

Газы в промышленности обычно загрязнены вредными примесями, поэтому очистка широко применяется на заводах и предприятиях для технологических и санитарных (экологических) целей. Промышленные способы очистки газовых выбросов от газо- и парообразных токсичных примесей можно разделить на три основные группы:

- 1) абсорбция жидкостями;
- 2) адсорбция твердыми поглотителями ;
- 3) каталитическая очистка.

Абсорбционные методы

Абсорбционные методы служат для технологической и санитарной очистки газов. Они основаны на избирательной растворимости газо- и парообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). Абсорбционная очистка – непрерывный и, как правило, циклический процесс, так как поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора и его возвращением в начале цикла очистки. При физической абсорбции (и в некоторых хемосорбционных процессах) регенерацию абсорбента проводят нагреванием и снижением давления, в результате чего происходит десорбция поглощенной газовой примеси и ее концентрирование [1].

Для проведения процессов абсорбции диоксида серы используют различные по конструкции абсорберы. Они должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую эффективность и пропускную способность по газу, низкое гидравлическое сопротивление (до 3 кПа), быть простыми по конструкции и удобными в эксплуатации, отличаться низкой металлоемкостью, не забиваться осадками, образующимися в процессе абсорбции.

Газ, содержащий SO_2 , подвергают очистке в распылительном абсорбере, орошаемом раствором сульфита аммония. Аппарат состоит из трех частей; верхней – распылительной, средней – абсорбционной и нижней – сепарационной. Очищенный газ проходит брызгоуловители и электрофильтры, после чего выбрасывается в атмосферу. В сборник поступает сульфит-бисульфитный раствор, конденсат из электрофильтров и свежий раствор аммиачной воды из емкости. Стабилизированный по концентрации раствор возвращается на орошение. Периодически, когда концентрация сульфит-бисульфитных соединений в поглотительном растворе достигает 500–600 г/л, его через сборник насосом подают в колонну орошения. Сюда же поступает 94%-ная серная кислота. Реакция разложения бисульфита аммония протекает при 70 °С. Из верхней части соответственно емкость для приготовления аммиачной воды. Колонны отводят концентрированную воду, снизу – раствор сульфата аммония. В емкости раствор нейтрализуют до слабо щелочной или нейтральной реакции аммиачной водой и насосом подают на склад готовой продукции [2].

В аммиачных методах SO_2 абсорбируют при 35-55 °С водным раствором сульфит-гидросульфита аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_3$ с образованием NH_4HSO_3 .

Аммиачно-циклический метод в последние годы значительно усовершенствован в результате использования высокоэффективных скрубберов с плоскопараллельной насадкой, в которых очистку проводят при высоких скоростях (4 м/с); гидравлическое сопротивление при этом не превышает 5,3 кПа (40 мм рт. ст.). В этом методе в результате отпарки абсорбента при 85-90 °С под вакуумом (40-50 кПа) NH_4HSO_3 разлагается с выделением SO_2 , который может быть переработан в S или H_2SO_4 .

В аммиачно - автоклавном методе абсорбцию диоксида серы также проводят раствором сульфит-бисульфита аммония. Отработанный раствор в этом случае разлагают в автоклаве при температуре 150–160 °С и давлении 0,5–0,6 МПа (5–6 кгс/см²) с получением элементной серы и сульфата аммония. Получаемые в процессе термического разложения сульфат аммония и сера являются товарными продуктами.

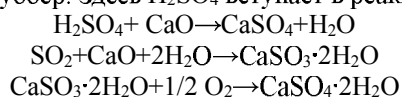
Очистку газа проводят в скруббере насадочного типа в противотоке с циркулирующим раствором сульфит-бисульфита аммония. Очищенный газ через трубу выбрасывается в атмосферу.

В результате абсорбции диоксида серы концентрация солей в растворе увеличивается. Часть раствора отбирают, очищают от механических примесей в фильтрпрессе и насосом закачивают в

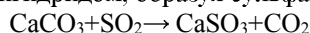
автоклава. Для ускорения реакции разложения в этот аппарат вводят некоторое количество серной кислоты. Реакция разложения ускоряется также в присутствии селена. Добавка в раствор 0,003% (масс.) селена позволяет снизить температуру процесса до 135°C [3].

Образовавшаяся сера чистотой 99,9% направляется на склад. Раствор сульфита аммония выпаривают под вакуумом в колонне и охлаждают. Выпавшие при этом кристаллы сульфата аммония отделяют в центрифуге, сушат в сушильном аппарате и отправляют на склад готовой продукции. Оставшуюся жидкую фазу возвращают в процесс.

Известковый метод основан на поглощении сернистого ангидрида из газов суспензией CaO. При очистке отходящих газов, поступающих после концентратов серной кислоты, кроме SO₂ содержится туман серной кислоты. Основное его количество улавливается в электрофильтрах, однако около 10 % тумана остается в газах, поступающих в скруббер. Здесь H₂SO₄ вступает в реакцию с CaO:



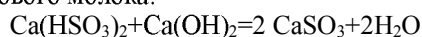
Двуокись углерода, содержащаяся в газах, частично улавливается известковым молоком, образующиеся карбонаты кальция вступают в реакцию с сернистым ангидридом, образуя сульфат кальция:



При недостатке извести может образоваться хорошо растворимый бисульфат кальция:



Который далее переходит в сульфит при добавлении к суспензии известкового молока:



Таким образом, в отходящем растворе содержится также осадок малорастворимых солей сульфита и сульфата кальция. Суспензия имеет рН в пределах 6,1-6,2.

Большие затруднения в работе при замкнутом цикле производства создаются в результате отложения кристаллов гипса на насадке скруббера вследствие насыщения раствора серно-кислым кальцием.

Известковый метод проверялся в НИИОгаз при очистке больших количеств отходящих газов агломерационных фабрик Магнитогорского металлургического комбината. Степень очистки газа составляла 85%, степень использования известняка – 60 %.

К достоинствам известкового метода следует отнести сравнительно небольшие капитальные затраты и возможность изготовления технологического оборудования из неагрессивных материалов.

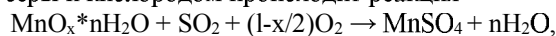
Кроме того, необходимо отметить простоту и надежность работы установок, относительно небольшую площадь для их сооружения. К недостаткам метода следует отнести необходимость фильтрации шлама и наличие отходов в виде солей сульфита и сульфата кальция [4].

Адсорбционные методы

Недостатки абсорбционных методов очистки газов от диоксида серы привели к разработке процессов, основанных на использовании твердых хемосорбентов – путем их введения в пылевидной форме в топку и (или) газоходы теплоэнергетических агрегатов. В качестве хемосорбентов могут быть использованы: известняк, доломит или известь. Для увеличения активности хемосорбентов, подавления процесса окисления SO_2 в SO_3 , и решения некоторых других задач наряду с поглотителем диоксида серы вводят ряд специальных добавок в виде дешевых неорганических солей, оксихлорида меди, оксида магния и других веществ. Адсорбционные методы очистки с применением главным образом активных углей основаны на окислении SO_2 в SO_3 с послед. образованием H_2SO_4 . Уголь регенерируют отмывкой водой с получением 10-12%-ной H_2SO_4 . По другому методу регенерация осуществляется нагреванием угля до 600°C твердым теплоносителем (песком) с разложением H_2SO_4 ; при этом часть угля расходуется на восстановление SO_3 в SO_2 , а из газов, содержащих 30% SO_2 (остальное – CO_2 и H_2O), в присутствии CH_4 получается S [1].

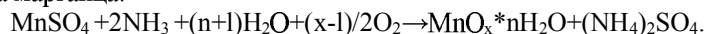
Наряду с перечисленными хемосорбентами в качестве агентов для связывания диоксида серы могут быть использованы ИГ некоторые оксиды металлов. С позиций обеспечения приемлемых скоростей поглощения диоксида серы и регенерации, насыщенных хемосорбентов наиболее перспективными среди них являются оксиды Al, Bi, Ce, Co, Cr, Si, Fe, Hf, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zr. Среди исследованных и опробованных методов некоторую практическую реализацию получил окисно-марганцевый метод (метод фирмы «Мицубиси»).

По этому методу горячие дымовые газы ($\sim 135^\circ\text{C}$) обрабатывают оксидом марганца в виде порошка. В процессе контакта оксида марганца с диоксидом серы и кислородом происходит реакция



где $x = 1,6-1,7$.

Образующийся сульфат марганца после его выделения из газа обрабатывают в виде водной пульпы аммиаком с целью регенерации оксида марганца:



Инжектируемый в дымовые газы оксид марганца взаимодействует с содержащимся в них диоксидом серы в адсорбере. Выходящие из

адсорбера газы освобождают от взвешенных примесей в циклоне и электроfiltре, после чего через дымовую трубу при $t=115\text{ }^{\circ}\text{C}$ очищенные газы поступают в атмосферу. Основное количество хемосорбента из циклона и электроfiltра вновь направляют на контактирование с дымовыми газами, а небольшую его часть в виде водной пульпы с целью регенерации оксида марганца последовательно обрабатывают в аммонийном скруббере и реакторе водным раствором аммиака и воздухом. Уловленную в процессе газоочистки сажу, находящуюся в поступающей из реактора пульпе, отделяют в сепараторе. Регенерированный оксид марганца выделяют из раствора на фильтре и направляют в голову процесса. Освобожденный от взвешенных веществ раствор сульфата аммония через кипятильник передают на вакуум-кристаллизацию. Образующиеся кристаллы сульфата аммония отделяют от маточного раствора на центрифуге и после высушивания горячим воздухом отделяют от последнего в циклоне. При содержании диоксида серы в подаваемом на очистку газе 0,15% (об.) окисно-марганцевый метод в соответствии с такой технологией обеспечивает его 90%-е извлечение.

Угледсорбционное извлечение диоксида серы из дымовых газов основано на использовании как стационарного, так и движущегося слоя углеродных адсорбентов. Установки характеризуются эффективностью очистки 90–95%, высоким гидравлическим сопротивлением (0,4–6,0 кПа) и способностью очищать дымовые газы, содержащие 20 г/м³ и более золы. Отдельные разновидности таких процессов наряду с диоксидом серы позволяют частично извлекать из дымовых газов оксиды азота.

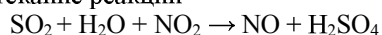
Для регенерации насыщенных поглотителей могут быть использованы термический и экстракционный способы. При термической регенерации необходимы нагрев адсорбента газовым или твердым теплоносителем до 400 - 450^oC с целью разложения серной кислоты

$(\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CO}_2)$ и эвакуация продуктов десорбции определенным количеством отдувочного агента, что обеспечивает возможность получения газов десорбции, концентрация диоксида серы в которых может достигать 40–50% (об.). Такие газы могут служить источником производства серной кислоты, элементарной серы, жидкого диоксида серы. Экстракционная регенерация сводится к обработке насыщенного поглотителя подогретой водой, приводящей к получению разбавленных растворов серной кислоты (10–15%-й). Последние необходимо концентрировать упариванием.

Разработанные способы улавливания диоксида серы углеродными адсорбентами («Reinluft» в ФРГ, «Hitashi» в Японии, «Westvaco» в США) ввиду дефицитности и высокой стоимости адсорбентов могут быть рекомендованы лишь для обработки относительно небольших объемов отходящих газов в производствах серной кислоты и целлюлозы, на нефтеперерабатывающих предприятиях и в ряде других процессов [5].

Каталитические методы

Разработанная технология каталитической очистки отходящих газов от диоксида серы основана на принципе окисления SO_2 в SO_3 , используемом в производстве серной кислоты нитрозным (башенным) либо контактным методом. В первом случае в содержащие диоксид серы и оксиды азота дымовые газы сжигания топлива дополнительно вводят NO_2 , что обеспечивает (при температурах около 140°C и отношении $\text{NO}_2 : \text{SO}_2 \geq 2:1$) протекание реакции



Концентрация образующейся серной кислоты такова, что в этих условиях она находится в парообразном состоянии. Содержащие пары серной кислоты дымовые газы поступают на стадию окисления NO в N_2O_3 введенным в них кислородом воздуха, а затем из них отмывают пары H_2SO_4 и N_2O_3 крепкой (80% -ной) серной кислотой, что завершает очистку газов и приводит к образованию нитрозилсерной кислоты. Продувкой последней воздухом из нее выделяют NO_2 с образованием H_2SO_4 , основную часть которой возвращают на отмывку дымовых газов, а ее избыток, эквивалентный образовавшейся из содержавшегося в газах SO_2 кислоте, отводят в качестве товарного продукта. Определенную часть содержащего NO_2 продувочного воздуха вводят в поступающие на очистку дымовые газы, а другую его часть контактируют с водой с целью получения HNO_3 . Содержащие NO газы азотнокислотного производства смешивают с подлежащими очистке дымовыми газами. Описанная технология при обработке дымовых газов, содержащих около 0,3% SO_2 ; 0,01% SO_3 и примерно 0,06% NO_x , обеспечивает 95%-ю очистку от оксидов серы и 75%-е удаление NO_x с получением 80%-й серной кислоты и 50%-й азотной кислоты.

В соответствии со вторым методом дымовые газы, на 99% освобожденные от летучей золы, при 450°C подают в реактор, в котором на ванадиевом катализаторе SO_2 окисляют в SO_3 присутствующим в газах кислородом. Конвертированные газы охлаждают до 230°C , промывают в абсорбере серной кислотой и после улавливания в волокнистом фильтре сернокислотного тумана выбрасывают в

атмосферу через дымовую трубу. Продуктом процесса газоочистки является серная кислота средней концентрацией 80%.

В другом варианте этого метода в конвертированные на ванадиевом катализаторе дымовые газы вводят аммиак. Образующийся при этом аэрозоль сульфата аммония удаляют из обрабатываемых газов в электрофильтре, направляя обезвреженный газовый поток в дымовую трубу [6].

Библиографический список

1. Аппараты для физико-химической очистки воздуха: учеб. пособие. в 2-х частях. Ч.1. Абсорберы./ А.Г Аверкин. Пенза: ПГАСА, 2000. — 59 с.
2. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник/ Г.П. Беспаятнов, Ю.А. Кротов. -М.: Химия, 1985. — 528 с.
3. Ветошкин А.Г. Технология защиты окружающей среды (теоретические основы) [Электронный ресурс]: Учебное пособие /А.Г. Ветошкин, К.Р. Таранцева. – Пенза: Изд-во Пенз. Гос. Технол. Акад., 2004. – 267 с. – Режим доступа: <http://www.znaniium.com/>
4. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. В 2 ч. Справочник /Под ред. С. Калверта и Г. М. Инглунда ; Пер. с англ. В. А. Загайнова и др. - М.: –Металлургия, 1988. – 758 с.
5. Очистка технологических газов: учебно-практическое пособие для студентов специальности 280201, 280202/ сост. Л.М. Смоленская, И.В. Старостина, Ю.К. Рубанов, М.М. Латышова – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – 137 с.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. 2-е изд. перераб. и доп. -М.: Химия, 1984. – 591 с.

УДК 628.3

Ляшенко Н.И., маг.,
Акименко А.В., студ.,
Латышова М.М., канд. хим. наук, доц.
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г.Белгород, Россия)

ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Исследованы сточные воды разных видов производств, определялись значения ХПК и соотношение жира и белка Изучен процесс коагуляции сточных вод коагулянтom – оксихлоридом алюминия (ОХА) с последующим разделением фаз флотацией.

Ключевые слова: сточные воды, коагуляция, флотация, жиры, белки.

В молочном производстве образуются сточные воды разного состава в зависимости от конечного продукта: кефир различной жирности,