

**ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ
И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ**

УДК 628.474.76

В. П. БУБНОВ

**ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
СИСТЕМ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА***Белорусский национальный технический университет**(Поступила в редакцию 13.12.2013)*

Сернистый ангидрид (SO₂) является одним из распространенных компонентов вредных выбросов химической промышленности и тепловой энергетики. При соединении SO₂ с парами воды образуются сернистая и серная кислоты. При соответствующих метеоусловиях серная кислота находится в атмосфере в виде капель тумана либо выпадает на землю вместе с дождем. При загрязнении воздуха сернистыми соединениями сверх допустимых пределов у людей обостряются многие заболевания. Пагубному воздействию подвергаются флора и фауна, сооружения, водоемы и др.

Одним из основных загрязнителей окружающей среды SO₂ являются энергетические установки, использующие органическое серусодержащее топливо.

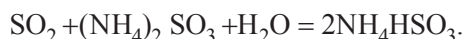
Известно около 200 различных способов удаления SO₂ из дымовых газов, более 25 из них нашли промышленное применение [1–3]. Все известные методы очистки газов от SO₂ можно разделить на три основные группы:

- 1) аммиачные методы, позволяющие одновременно с очисткой газов от SO₂ получать сульфит и бисульфит аммония, которые используются как товарные продукты;
- 2) методы нейтрализации сернистого ангидрида, позволяющие одновременно получать сульфиты и сульфаты и обеспечивающие высокую степень очистки газов. Однако получаемые продукты имеют ограниченный спрос в народном хозяйстве;
- 3) каталитические методы, основанные на окислении SO₂ в присутствии катализаторов с получением разбавленной серной кислоты.

Выбор того или иного метода очистки от SO₂ решается с учетом местных условий, технико-экономических показателей и потребностей в получаемых продуктах.

Отметим некоторые особенности методов и их технико-экономические показатели.

Аммиачные методы очистки газов от сернистого ангидрида основаны на взаимодействии SO₂ с водными растворами сульфита аммония:



Полученный бисульфат аммония подвергается разложению кислотным, автоклавным, циклическим или нециклическим способом.

Аммиачно-кислотные методы являются относительно экономичными, но требуют расхода дефицитного продукта – аммиака. Получаемые при этом соли и товарная двуокись серы не всегда компенсирует расходы на очистку. Данные методы нашли применение для очистки отходящих газов сернокислотных и металлургических производств.

Аммиачно-серно-кислотный метод заключается в обработке бисульфита аммония серной кислотой:

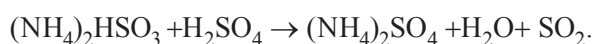


Технологическая схема аммиачно-серно-кислотного метода очистки отходящих газов от сернистого ангидрида показана на рис. 1. Главным аппаратом установки является абсорбер распылительного типа (АРТ). Эффективность очистки газа зависит от состава поглотительного раствора. Основными параметрами, характеризующими активность раствора, являются общая концентрация солей и соотношение между концентрациями сульфита и бисульфита аммония.

Изменение содержания сульфита аммония в растворе регулируется подачей аммиака. При увеличении количества NH_3 протекает следующая реакция:



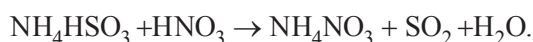
Когда концентрация сульфит-бисульфитных солей в поглотительном растворе достигает 500–600 г/л, его из емкости 9 периодически отводят в сборник 8, затем с помощью центробежного насоса 7 подают на орошение на колонну разложения 4. Здесь при температуре 70 °С протекают реакции



Выделяющаяся 100%-ная двуокись серы отводится из колонны и используется для получения серной кислоты или направляется на склад.

Раствор сульфата аммония из кубовой части колонны 4 поступает в емкость 6, где он нейтрализуется аммиачной водой до концентрации нейтральной или слабощелочной среды и центробежным насосом 5 подается на склад готовой продукции.

Аммиачно-азотно-кислотный метод заключается в очистке отходящих газов от SO_2 сульфит-бисульфитным раствором с последующим разложением полученных растворов азотной кислоты:



В результате этих реакций образуются товарная двуокись серы и аммиачная селитра, используемая в качестве азотного удобрения.

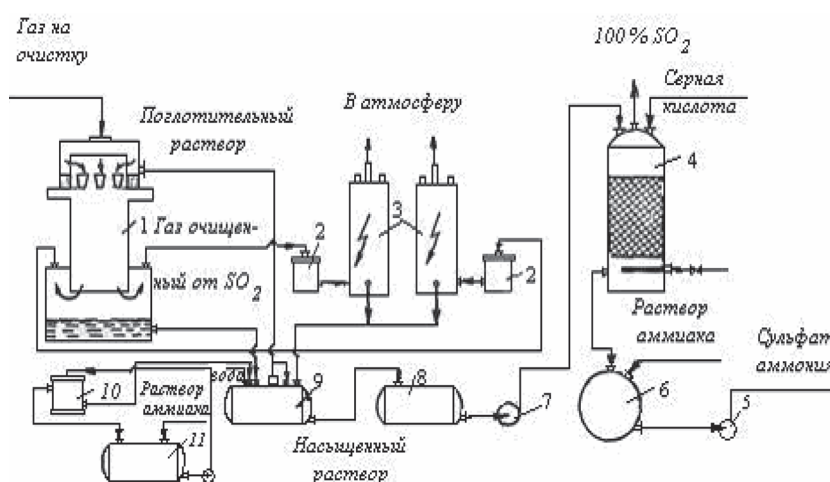
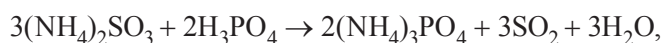


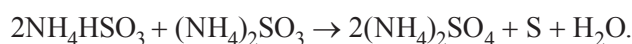
Рис. 1. Технологическая схема аммиачно-серно-кислотного метода очистки газов от SO_2 с использованием АРТ: 1 – АРТ; 2 – каплеотбойник; 3 – электрофильтры; 4 – колонна разложения; 5, 7 – насосы; 6 – сборник сульфата аммония; 8, 9, 11 – емкости; 10 – сборник аммиачной воды

При очистке данным методом дымовых газов ТЭЦ, содержащих 0,3% SO₂, на 1 т утилизируемого сернистого ангидрида можно получить 1,3 т серной кислоты, 3 т жидких азотных удобрений и около 0,2 т сульфата аммония с примесью нитрата аммония.

Аммиачно-фосфорно-кислотный способ. При его использовании образуются фосфорные удобрения и SO₂, который может быть переработан в серную кислоту. Разложение сульфит-бисульфита аммония фосфорной кислотой протекает по реакциям



Аммиачно-автоклавный метод. SO₂ абсорбируется раствором сульфит-бисульфита аммония. По достижении определенной концентрации солей он подвергается разложению. В отличие от аммиачно-кислотного метода разложение сульфит-бисульфитных растворов производят не кислотами, а нагреванием в автоклаве до 140–150 °С. При этом в кислой среде происходит разложение солей аммония

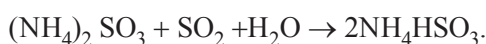


Получаемые сульфат аммония и сера используются как товарные продукты.

Для ускорения реакции в автоклав добавляют серную кислоту, серу, селен или тиосульфат. Количество добавляемой серы определяют по стехиометрическому расчету для перевода всего сульфита в тиосульфат. При двух-, трехкратном избытке серы продолжительность процесса составляет около 1 ч. Добавление 0,003 % селена (от массы раствора) позволяет проводить процесс при 135 °С.

Образовавшуюся в автоклаве жидкую серу, содержащую до 99,9 % основного вещества, отводят в виде товарного продукта на склад. Недостатком данного метода является большой расход аммиака и пара.

Аммиачно-циклический метод, суть которого заключается в поглощении SO₂ водными растворами сульфит-бисульфита аммония при низкой температуре и выделении SO₂ при нагревании. Процесс протекает по обратимой реакции



Выделенный при нагревании SO₂ осушают и используют как товарный продукт высокого качества или перерабатывают в серу или серную кислоту. Раствор сульфита аммония охлаждают и вновь используют для абсорбции SO₂. Степень очистки газа при этом составляет 90%.

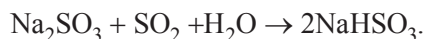
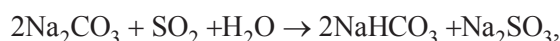
К недостаткам аммиачно-циклического метода очистки можно отнести большие затраты на нагрев, необходимость изготовления всей аппаратуры из кислотостойких материалов, высокую стоимость установки и большие эксплуатационные расходы.

Ниже приведены показатели работы установки по аммиачно-циклическому методу очистки газов от SO₂.

Содержание SO ₂ в очищаемом газе, об. %	0,25–0,40
Содержание золы, г/м ³	5–7
Температура очищаемого газа, °С	150–180
Степень извлечения, %:	
SO ₂	90
зола	92–94
Степень окисления SO ₂ до сульфата аммония, %	15–20
Содержание аммиака в отходящем газе (в виде сульфитов), г/м ³	0,03–0,05
Расходные коэффициенты:	
аммиак, полученный после отгонки, кг/т SO ₂	140–180
пар, т/т SO ₂	7–10
электроэнергия, кВт·ч/т SO ₂	700

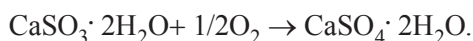
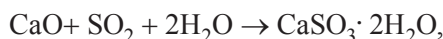
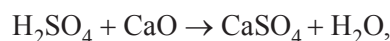
Методы очистки, основанные на нейтрализации SO₂

Содовый метод основан на поглощении SO₂ раствором соды. Фактически процесс получения бисульфита происходит через стадии образования бикарбоната и сульфита натрия:



При концентрации SO₂ в газе менее 0,3% получение товарного продукта затрудняется из-за параллельно протекающего процесса окисления NaHSO₃ в жидкой фазе.

Известковый метод основан на поглощении SO₂ из газов суспензией CaO, химический состав которой следующий:



Двуокись углерода, содержащаяся в газах, частично улавливается известковым молоком; образующиеся карбонаты кальция вступают в реакцию с SO₂, образуя сульфит кальция:



При недостатке извести может образоваться хорошо растворимый бисульфат кальция $\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, который затем переходит в сульфит при добавлении к суспензии известкового молока $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ниже приведены технико-экономические показатели известкового метода очистки газов от сернистого ангидрида:

Производительность по газу, м ³ /ч (объем газа при нормальных условиях)	70000
Содержание SO ₂ в газе, об. %	0,17–0,2
Содержание, г/м ³ :	
туман H ₂ SO ₄	1,5
влага в газе	170
Температура газа, °C	105–110
Степень очистки газа, %	98
Капитальные затраты, руб.:	
общие	16000
на 1000 м ³ газа	0,28
Эксплуатационные затраты на 1000 м ³ газа, руб	0,11
Расходные коэффициенты на 1000 м ³ газа:	
электроэнергия, кВт·ч	3,5
пар, кг	0,6
вода, м ³	0,05
известняк, кг	8,5

Для этого метода характерна простота и надежность работы установок, относительно небольшая площадь для их сооружения. К его недостаткам следует отнести необходимость фильтрации шлама и наличие отходов в виде солей сульфита и сульфата кальция.

Принципиальная схема известкового метода представлена на рис. 2.

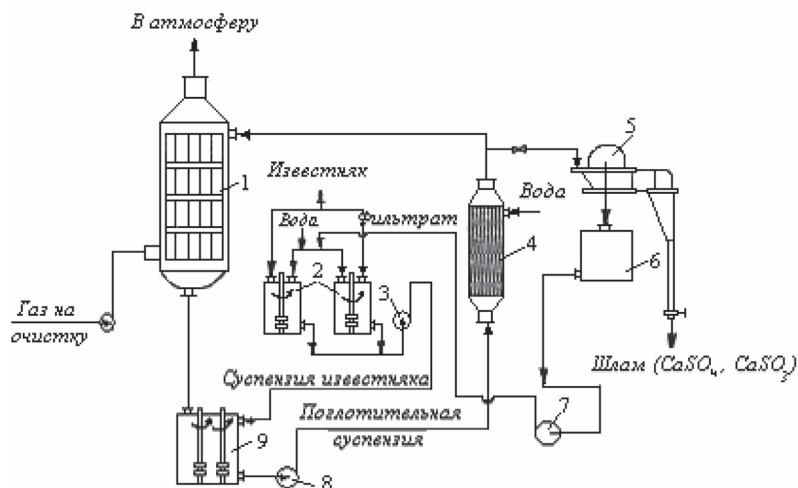


Рис. 2. Схема известкового метода очистки газов от SO_2 : 1 – скруббер; 2 – емкости; 3 – насос; 4 – кристаллизатор; 5 – вакуум-фильтр; 6 – сборник; 7 – насос; 8 – циркуляционный насос; 9 – сборник известкового молока

Магnezитовый метод, суть которого состоит в связывании SO_2 суспензией MgO с образованием сульфита магния, который выпадает в осадок:



Этот метод может быть осуществлен по кристалльной или бескристалльной схемам. Различие состоит в способе регулирования состава рабочего раствора в цикле поглощения, целью которого является предотвращение выпадения кристаллов сульфита магния. По бескристалльной схеме часть раствора выводится из цикла поглощения для извлечения кристаллов MgSO_3 в специальном аппарате-нейтрализаторе, где бисульфит магния взаимодействует с магнезитом.

Магнезитовый метод очистки имеет свои преимущества: возможность очистки запыленных газов, имеющих высокую температуру, отсутствие сточных вод. К его недостаткам следует отнести наличие твердых веществ в системе поглощения, а также большой расход энергии на разложение MgSO_3 .

Цинковый метод заключается в поглощении SO_2 из газов суспензией окиси цинка. При этом протекают реакции



Возможны три варианта реализации данного метода:

- 1) производство в виде готовой продукции сульфата цинка и жидкого SO_2 ;
- 2) производство в виде готовой продукции только жидкого SO_2 ;
- 3) получение серной кислоты.

Каталитические методы очистки диоксида серы

Пирролюзитный метод основан на окислении сернистого ангидрида кислородом в жидкой фазе в присутствии катализатора-пирролюзита. Технологическая схема пирролюзитного метода показана на рис. 3.

Озоно-каталитический метод. Его достоинствами являются относительная простота технологической схемы и возможность получения более концентрированной серной кислоты (до 60%). Он является дальнейшим развитием пирролюзитного метода и отличается от последнего тем, что окисление двухвалентного марганца до трехвалентного осуществляется посредством озono-воздушной смеси.

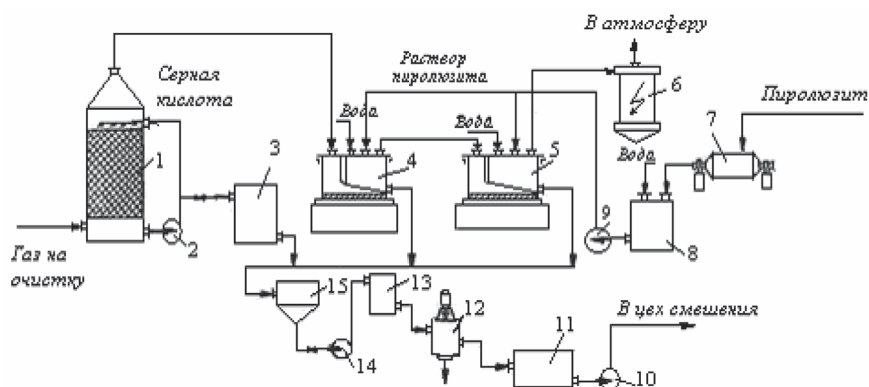


Рис. 3. Технологическая схема пиролюзитного метода очистки газов от SO_2 : 1 – башня с насадкой из колец Рашига; 2 – насос; 3 – сборник; 4 – барботер 1-й ступени; 5 – барботер 2-й ступени; 6 – электрофильтр; 7 – шаровая мельница; 8 – сборник пиролюзита; 9 – насос для суспензии пиролюзита; 10 – насос готовой продукции; 11 – сборник готовой продукции; 12 – центрифуга; 13 – напорный бак; 14 – насос; 15 – сборник слабой серной кислоты

Технологические схемы этих методов идентичны. Ниже приведены технико-экономические показатели озон-каталитического метода очистки газов от SO_2 .

Концентрация, об.%	
SO_2 в газе	0,2
озона в газе	0,005
Температура газа, °С	120
Степень очистки, %	80
Коэффициент стехиометрии	100
Степень использования озона, %	30
Содержание MnSO_4 в поглотительном растворе, мас.%	0,03
Температура поглотительного раствора, °С	50
Концентрация получаемой неупаренной H_2SO_4 , %	55

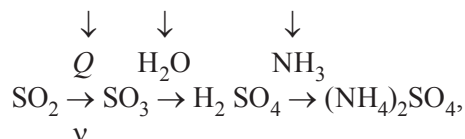
Жидкостно-контактный метод основан на поглощении SO_2 из газов суспензией CaCO_3 . При этом протекает реакция



По расчетам на нейтрализацию 1 кг SO_2 расходуется 1,56 кг CaCO_3 .

Электронно-лучевой метод очистки газовых выбросов. Как следует из рассмотренных выше методов, утилизация SO_2 основана либо на их связывании, либо на восстановлении до молекулярной серы, либо на доокислении до высших окислов с выделением в виде кислот или соответствующих солей. С этой точки зрения электронно-лучевой метод относится к последнему классу. Особенность электронно-лучевой обработки газов состоит в том, что при этом происходит одновременное удаление из дымовых газов окислов серы и азота [4–7]. Это сухой метод очистки, который позволяет избежать жидких отходов, проблемы удаления шламов, повторного нагрева газов. Кроме того, данный метод позволяет очищать дымовые газы как от SO_2 , так и NO_x и получать порошкообразную смесь побочных продуктов – удобрений $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 .

Упрощенную схему процесса можно представить в следующем виде:



где Q – энергия излучения; v – частота излучения; H_2O – пары воды; NH_3 – аммиак.

Наиболее известное технологическое решение электронно-лучевой газоочистки – эбара-процесс. Дымовые газы из котлов поступают на электрофильтры, где удаляются основное количе-

ство твердых частиц (зола) около 99 %. Далее в газовый поток вводится аммиак, дымовые газы поступают в камеру облучения, устройство которой должно обеспечить равномерное облучение всего газового потока и достижение требуемого значения поглощенной дозы. Для равномерности облучения газового потока целесообразно использовать двухсторонний подвод энергии облучения. В камере облучения и частично на выходе из нее, т. е. в каналах транспорта дымовых газов, происходят все химические изменения в дымовых газах и образование твердых частиц сульфата и нитрата аммония. Новообразованные твердые компоненты улавливаются на дополнительном блоке пылеочистки (электрофильтры или рукавные фильтры).

В качестве энергии облучения в электронно-лучевой газоочистке, как правило, используют электроны, ускоренные до сравнительно небольших энергий (300–1000 кэВ). Последние с одной стороны, облегчают создание системы биологической защиты ускорительных установок, а с другой, гарантируют отсутствие наведенной активности ускорительного оборудования, оборудования облучательных камер, дымоходов и самого обрабатываемого газа. Это позволяет обращаться с используемым в процессе очистки оборудованием на всех стадиях изготовления, монтажа и демонтажа, обслуживания, как с обычным электротехническим оборудованием. При использовании «чистого» эбара-процесса для достижения эффекта очистки (удаление более 95 % оксидов серы и более 80 % оксидов азота) в газе должно быть поглощено около 2 Мрад излучения или 25 кДж/м³ газа. Для обработки отходящих газов тепловой электростанции установленной мощностью 500 МВт (выбрасываемое количество дымовых газов около 1,6 млн м³ / ч) необходим источник излучения около 12 МВт, что составляет 2,4 % установленной мощности. Однако увеличение затрат на собственные нужды станции компенсируется уменьшением экологического налога за выбросы и добавочным доходом от реализации получаемых продуктов при очистке дымовых газов от SO₂ и NO_x.

В настоящее время такие установки эксплуатируются в Японии, США, Польше, Германии. Схема электронно-лучевой газоочистки на ТЭЦ в Щецине (Польша) представлена на рис. 4.

Для сравнительного анализа рассмотренных методов очистки дымовых газов ТЭС рассчитаны некоторые относительные показатели систем очистки. За единицу приняты показатели системы с использованием известкового метода. Как следует из результатов таблицы, наименьшие затраты на очистку 1000 м³ имеют известковый и известняковый, а также электронно-лучевой методы. Однако электронно-лучевой метод позволяет одновременно производить очистку дымовых газов от SO₂ и NO_x.

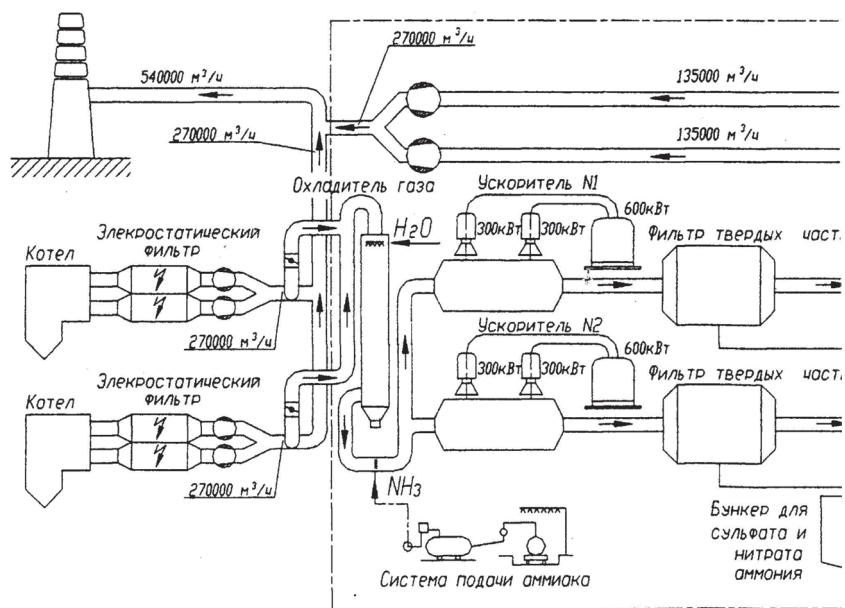


Рис. 4. Схема электронно-лучевой газоочистки на ТЭЦ в Щецине (Польша)

Сравнительные показатели систем очистки дымовых газов от SO₂

Метод	Содержание SO ₂ в топливе, %	Содержание SO ₂ в дымовых газах, г/м ³ (%)	Степень очистки, %	Удельные капитальные затраты (разы)	Удельные эксплуатационные затраты (разы)	Стоимость очистки 1000 м ³ дымовых газов (разы)
Известковый	3	5,5 (0,2)	95	1	1	1
Известняковый	3	5,5 (0,2)	95	1,14	1,05	1,14
Магнезитовый с получением серной кислоты или серы	3	4,4 (0,15)	85	3,90 4,60	2,24 2,24	2,91 3,43
Известняковый	3	4,4(0,15)	85	4,90	2,07	3,57
Магнезитовый разрывной	3	10,3 (0,35)		6,83	4,48	4,74
Аммиачно-циклический	3	10,3 (0,35)	85	7,15	7,41	4,97
Озонный	3	2,0	90	5,05	4,83	—
Электронно-лучевой	3	2,0	90	4,44	5,17	2,86

Литература

1. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М., 1979.
2. Белов С. В. Охрана окружающей среды. М., 1991.
3. Стриха И. И., Карниций Н. Б. Экологические аспекты энергетики: атмосферный воздух. Мн., 2001.
4. Бубнов В. П., Дашук Е. М., Ничипор Г. В. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1992. № 2. С. 38–44.
5. Бубнов, В. П., Бугаенко В. Л., Гришкин В. Л. и др. // Теплоэнергетика. 1993. № 1.
6. Моргунов В. В., Файнштейн А. Л., Шкилько А. М. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. № 3/11. С. 25–29.
7. Schmitt K., Murray D., Dibble T. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2009. Vol. 29. P. 347–362.

V. P. BUBNOV

ENVIRONMENT AND ECONOMIC INDICATORS OF SULFUR DIOXIDE EMISSIONS TREATMENT SYSTEMS

Summary

Environmental and economic indicators of different methods of sulfur dioxide (SO₂) emissions treatment have been considered. It has been shown that the lime and limestone methods and electron-beam method have the lowest cost for treating of 1000 m³. But the electron-beam method is also capable to treat sulfur dioxide (SO₂) and nitrogen oxides (NO) emissions at once.