

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Докт. техн. наук, проф. БУБНОВ В. П., магистр техн. наук ДОВНАР Д. А.

*Белорусский национальный технический университет*

Диоксид серы, сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ), является одним из распространенных компонентов вредных выбросов химической промышленности и тепловой энергетики. При соединении  $\text{SO}_2$  с парами воды образуются сернистая и серная кислоты. В соответствующих метеоусловиях серная кислота находится в атмосфере в виде капелек тумана либо выпадает на землю вместе с дождем. При загрязнении воздуха сернистыми соединениями сверх допустимых пределов у людей проявляются легочные заболевания, обостряется хронический бронхит. Пагубному воздействию подвергаются флора и фауна, здания и сооружения, водоемы.

Одним из основных загрязнителей окружающей среды сернистым ангидридом являются энергетические установки, использующие органическое серосодержащее топливо. Известно около 200 различных способов удаления сернистого ангидрида из дымовых газов, более 25 из них нашли промышленное применение [1–3]. Все известные методы очистки газов от  $\text{SO}_2$  можно разделить на три основные группы:

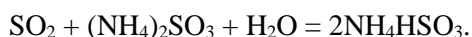
1) аммиачные методы, позволяющие одновременно с очисткой газов от  $\text{SO}_2$  получать сульфит и бисульфит аммония, которые используются как товарные продукты, либо высококонцентрированный  $\text{SO}_2$  и соответствующую соль;

2) методы нейтрализации сернистого ангидрида, позволяющие одновременно получать сульфиты и сульфаты. Эти методы обеспечивают высокую степень очистки газов, но получаемые продукты имеют ограниченное использование;

3) каталитические методы, основанные на окислении сернистого ангидрида в присутствии катализаторов с получением разбавленной серной кислоты.

Выбор того или иного метода очистки от сернистого ангидрида происходит с учетом местных условий, технико-экономических показателей и потребности в получаемых продуктах. Остановимся на некоторых особенностях и технико-экономических показателях приведенных выше методов очистки от диоксида серы.

**I. Аммиачные методы очистки газов от  $\text{SO}_2$ .** Аммиачные методы очистки отходящих газов от сернистого ангидрида основаны на взаимодействии  $\text{SO}_2$  с водными растворами сульфита аммония



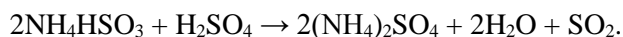
Полученный бисульфит аммония подвергается разложению кислотным, автоклавным, циклическим или нециклическим способом.

**Аммиачно-кислотные методы** являются относительно экономичными, но требуют расхода дефицитного продукта – аммиака. Получаемые при

этом соли и товарная двуокись серы не всегда компенсируют расходы на очистку.

Аммиачно-кислотные методы нашли применение для очистки отходящих газов сернокислотных и металлургических производств.

1. Аммиачно-сернокислотный метод. Сущность заключается в обработке бисульфита аммония серной кислотой



Технологическая схема аммиачно-сернокислотного метода очистки отходящих газов от сернистого ангидрида показана на рис. 1. Основным 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.

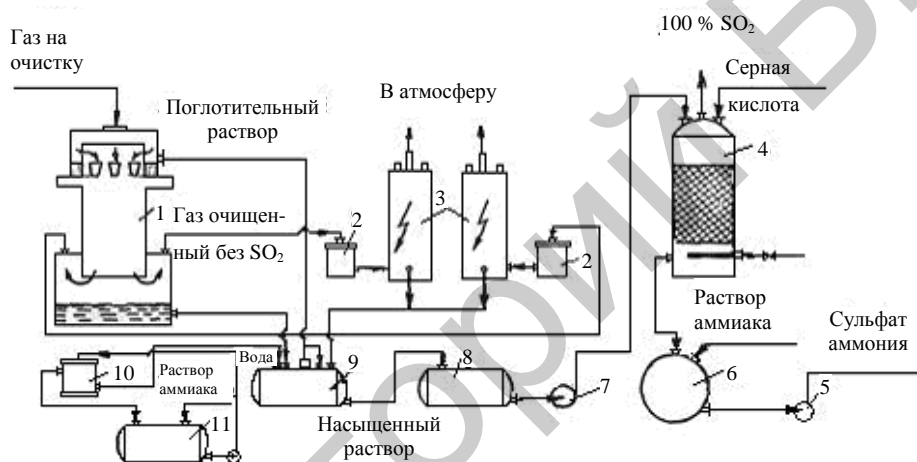
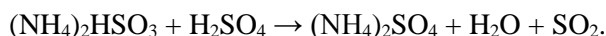
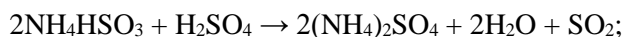


Рис. 1. Технологическая схема аммиачно-сернокислотного метода очистки газов от  $\text{SO}_2$  с использованием АРТ: 1 – АРТ; 2 – каплеотбойник; 3 – электрофильтры; 4 – колонна разложения; 5, 7 – насосы; 6 – сборник сульфата аммония; 8, 9, 11 – емкости; 10 – сборник аммиачной воды

Изменение содержания сульфита аммония в растворе регулируется путем изменения подачи аммиака. При увеличении количества  $\text{NH}_3$  протекает реакция



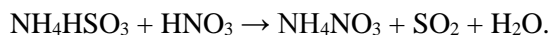
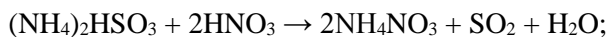
Когда концентрация сульфит-бисульфитных солей в поглотительном растворе достигает 500–600 г/л, его из емкости 9 периодически отводят в 8, а отсюда с помощью центробежного насоса 7 подают на орошение колонны разложения 4. Здесь при температуре 70 °С протекают реакции:



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

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

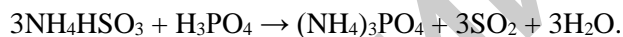
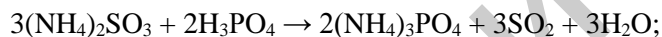
2. Аммиачно-азотнокислотный метод. Сущность заключается в очистке отходящих газов от сернистого ангидрида сульфит-бисульфитным раствором с последующим разложением полученных растворов азотной кислоты:



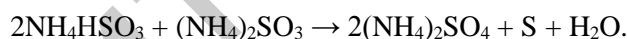
В результате этих реакций образуются товарная двуокись серы и аммиачная селитра, используемая в качестве азотного удобрения.

При очистке этим методом дымовых газов ТЭЦ, содержащих 0,3 % сернистого ангидрида, на 1,0 т утилизируемого сернистого ангидрида можно получить 1,3 т серной кислоты, 3,0 т жидких азотных удобрений.

3. Аммиачно-фосфорнокислотный способ. При использовании этого способа очистки образуются фосфорные удобрения и сернистый ангидрид, который может быть далее переработан в серную кислоту. Разложение сульфит-бисульфита аммония фосфорной кислотой протекает по реакциям:



**Аммиачно-автоклавный метод.** Сернистый ангидрид абсорбируется раствором сульфит-бисульфита аммония. По достижении определенной концентрации солей в растворе его передают на разложение. 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



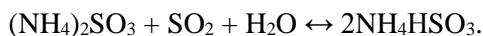
Получаемые сульфат аммония и сера используются как товарные продукты.

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 вести процесс при 135 °С.

Образовавшуюся в автоклаве жидкую серу, содержащую до 99,9 % основного вещества, отводят в виде товарного продукта на склад.

Недостатком метода является большой расход аммиака и пара.

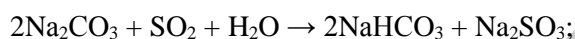
**Аммиачно-циклический метод.** Сущность заключается в поглощении сернистого ангидрида водными растворами сульфит-бисульфита аммония при низкой температуре и выделении его при нагревании. Процесс протекает по обратимой реакции



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

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

**II. Методы очистки, основанные на нейтрализации сернистого ангидрида. Содовый метод** основан на поглощении сернистого ангидрида раствором соды. Фактически процесс получения бисульфита происходит через стадии образования бикарбоната и сульфита натрия:



При концентрации  $\text{SO}_2$  в газе менее 0,3 % получение товарного продукта затрудняется из-за параллельно протекающего процесса окисления  $\text{NaHSO}_3$  в жидкой фазе.

**Известковый и известняковый метод.** В основе методов лежит нейтрализация сернистой кислоты, получающейся в результате растворения диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, гидратом окиси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (известью) или карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$  (известняком). Известь более дорогой и дефицитный материал, однако ее применение в качестве сорбента позволяет почти в два раза сократить расход реагента, снизить расход электроэнергии на приготовление суспензии и орошение абсорбера.

Принципиальная схема известкового метода представлена на рис. 2.

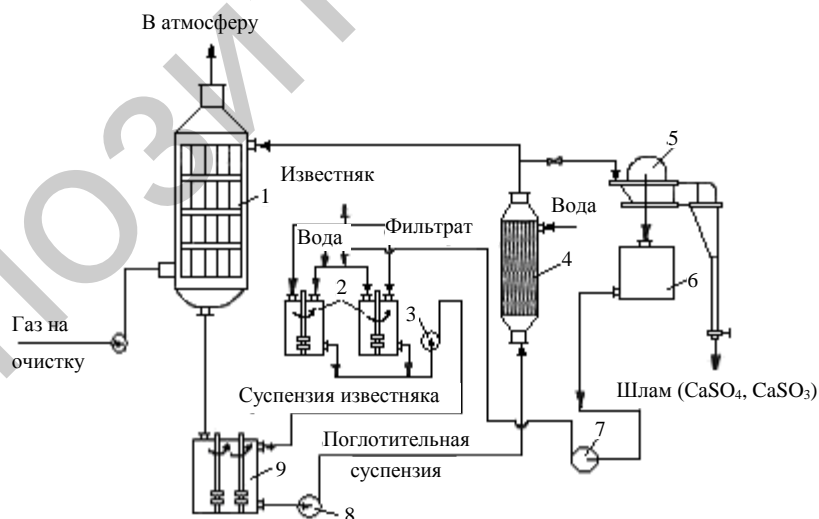
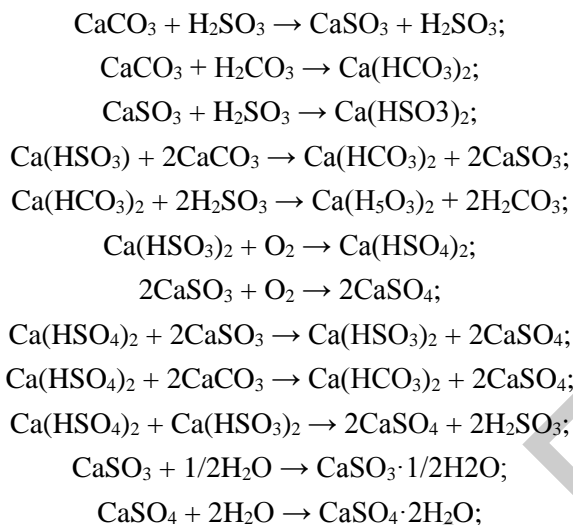


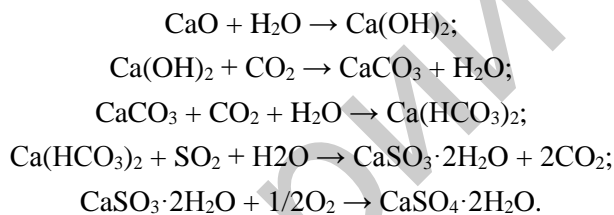
Рис. 2. Схема известкового метода очистки газов от  $\text{SO}_2$ : 1 – скруббер; 2 – емкости; 3 – насос; 4 – кристаллизатор; 5 – вакуум-фильтр; 6 – сборник; 7 – насос; 8 – циркуляционный насос; 9 – сборник известкового молока

Процесс абсорбции диоксида серы для известкового и известнякового методов основан на следующих реакциях:

1) известняковый:



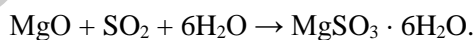
2) известковый:



Достоинством этих методов являются: относительная простота технологии при высокой степени очистки газов от диоксида серы, достигающая в современных установках 95–98 %; низкие капитальные и эксплуатационные затраты; возможность очистки газа без предварительного охлаждения и обеспыливания.

Недостатки – недостаточная степень использования известняка, образование отходов в виде шлама или загрязненного гипса.

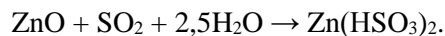
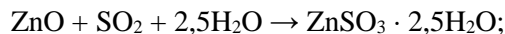
**Магнетитовый метод.** Сущность его состоит в связывании  $\text{SO}_2$  суспензией  $\text{MgO}$  с образованием сульфита магния, который выпадает в осадок



Метод может быть осуществлен по двум вариантам: по кристалльной и 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  $\text{MgSO}_3$  в специальном аппарате – нейтрализаторе, где бисульфит магния взаимодействует с магнетитом.

Магнетитовый метод очистки обладает преимуществами перед другими методами: возможность очистки запыленных газов, имеющих высокую температуру, отсутствие сточных вод. К недостаткам следует отнести наличие твердых веществ в системе поглощения, а также большой расход энергии на разложение  $\text{MgSO}_3$ .

**Цинковый метод.** Сущность заключается в поглощении  $\text{SO}_2$  из газов суспензией окиси цинка. При этом протекают реакции:

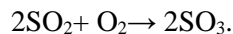
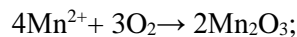


Возможны три варианта реализации метода:

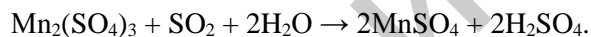
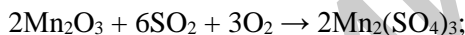
- 1) выдача в виде готовой продукции сульфита цинка и жидкостного  $\text{SO}_2$ ;
- 2) выдача в виде готовой продукции только жидкого  $\text{SO}_2$ ;
- 3) получение серной кислоты.

**III. Каталитические методы очистки диоксида серы. Пирролюзитный метод** основан на окислении сернистого ангидрида кислородом в жидкой фазе в присутствии катализатора-пирролюзита.

При изучении механизма каталитического окисления сернистого ангидрида было установлено, что при наличии кислорода марганец низкой валентности  $\text{Mn}^{2+}$  окисляется до  $\text{Mn}^{3+}$ , при этом одновременно происходит индуктивное окисление сернистого ангидрида:



Далее трехвалентный марганец окисляет сернистый ангидрид, переходя снова в  $\text{Mn}^{2+}$ :



Марганцевый катализатор весьма чувствителен к посторонним примесям; особенно сильным катализаторным ядом является фенол. Высокую скорость процесса можно поддерживать или введением свежих порций марганца  $\text{Mn}^{3+}$ , или увеличением скорости окисления двухвалентного марганца. Пирролюзитный метод применяется для очистки отходящих газов после концентратов серной кислоты.

Технологическая схема пирролюзитного метода показана на рис. 3.

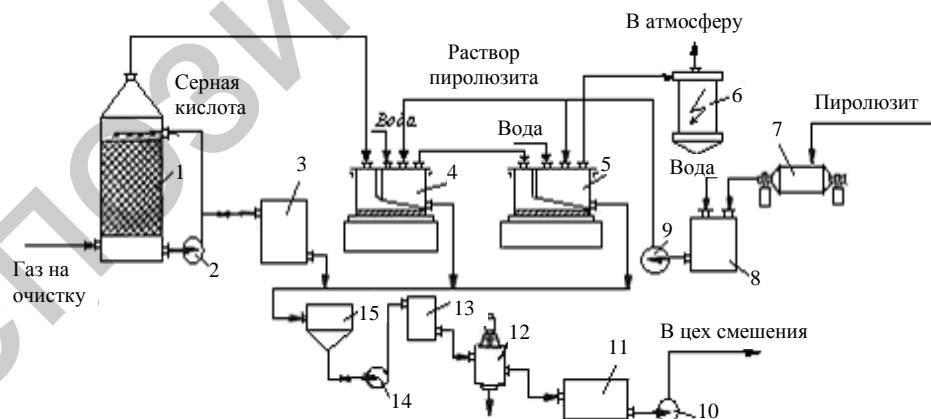
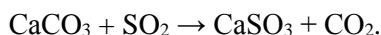


Рис. 3. Технологическая схема пирролюзитного метода очистки газов от  $\text{SO}_2$ :

- 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 пирролюзита; 9 – насос для суспензии пирролюзита;
- 10 – насос готовой продукции; 11 – сборник готовой продукции; 12 – центрифуга;
- 13 – напорный бак; 14 – насос; 15 – сборник слабой серной кислоты

**Озоно-каталитический метод.** Достоинство метода – относительная простота технологической схемы и возможность получения более концентрированной серной кислоты (до 60 %). Озоно-каталитический метод является дальнейшим развитием пиролюзитного метода и отличается от последнего тем, что окисление двухвалентного марганца до трехвалентного осуществляется озоно-воздушной смесью. Технологическая схема озоно-каталитического метода не отличается от пиролюзитного.

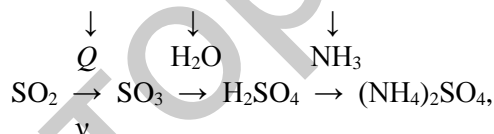
**Жидкостно-контактный метод** основан на поглощении сернистого ангидрида из газов суспензией  $\text{CaCO}_3$ . При этом протекает реакция



По расчетам, на нейтрализацию 1,00 кг  $\text{SO}_2$  расходуется 1,56 кг  $\text{CaCO}_3$ .

**IV. Электронно-лучевой метод очистки газовых выбросов.** Как следует из рассмотренных выше методов, утилизация  $\text{SO}_2$  основана на его связывании, восстановлении до молекулярной серы либо 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, 5]. Это сухой метод очистки, который позволяет избежать жидких отходов, проблемы удаления шламов, повторного нагрева газов. Кроме того, при такой очистке от  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  получается порошкообразная смесь побочных продуктов – сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и аммиачной селитры  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Упрощенную схему процесса можно представить в следующем виде:



где  $Q$  – энергия излучения;  $\nu$  – частота излучения;  $\text{H}_2\text{O}$  – пары воды;  $\text{NH}_3$  – аммиак.

Наиболее известное технологическое решение электронно-лучевой газоочистки – так называемый Эбара-процесс.

В результате протекания радиационно-химических реакций образуются реакционно-активные компоненты  $\text{O}$ ;  $\text{OH}$ ;  $\text{H}_2^-$ . Они взаимодействуют с  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ , в результате чего получают более высокие оксиды азота и серы ( $\text{NO}_3$  и  $\text{SO}_3$ ), которые с водяным паром образуют пары азотной и серной кислот. При взаимодействии с аммиаком, который вводится в газопоток до стадии облучения, получают твердый нитрат и сульфат аммония.

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 на кубический метр газа. Это означает, что для обработки отходящих газов тепловой электростанции установленной мощностью 500 МВт (выбрасываемое количество дымовых газов – около 1,6 млн  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) 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, а также добавочным доходом от реализации получаемых продуктов в процессе очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>.

В настоящее время такие установки эксплуатируются в Японии, США, Польше, Германии.

Для сравнительного анализа рассмотренных методов очистки дымовых газов ТЭС были рассчитаны некоторые относительные показатели систем очистки (за единицу принимались показатели системы) с использованием известкового метода (в показателях не учитывались экологический эффект и реализация готового продукта). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные показатели систем очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub>

Наименование метода	Содержание SO <sub>2</sub>		Степень очистки, %	Удельные затраты, раз		Стоимость очистки 1000 м <sup>3</sup> дымовых газов, раз
	в топливе, %	в дымовых газах, г/м <sup>3</sup> (%)		капитальные	эксплуатационные	
Известковый	3	5,5 (0,2)	95	1	1	1
Известняковый	3	5,5 (0,2)	95	1,14	1,05	1,14
Магnezитовый с получением: серной кислоты серы	3	4,4 (0,15)	85	3,90	2,24	2,91
				4,60	2,24	3,43
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	95	4,44	5,17	2,86

#### ВЫВОД

Наименьшие затраты на очистку 1000 м<sup>3</sup> имеют известковый и известняковый, а также электронно-лучевой методы. Однако электронно-лучевой метод позволяет одновременно производить очистку дымовых газов сразу от SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов, И. Е. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий / И. Е. Кузнецов, Т. М. Троицкая. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
2. Белов, С. В. Охрана окружающей среды / С. В. Белов. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
3. Стриха, И. И. Экологические аспекты энергетики: атмосферный воздух / И. И. Стриха, Н. Б. Карниций. – Минск: Технопринт, 2001. – 375 с.
4. Модель радиолитического отходящих газов промышленных производств, содержащих NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S / В. П. Бубнов [и др.] // Известия НАН Беларуси. Сер. ФТН. – 1992. – № 2. – С. 38–44.
5. Модель радиолитического дымовых газов тепловых электростанций / В. П. Бубнов [и др.] // Теплоэнергетика. – 1993. – № 1.

Представлена кафедрой экологии

Поступила 11.06.2012