

**ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТА  
УТИЛІЗАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ  
ГАЗОВИХ ВИКИДІВ**



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Т. Б. Новожилова, Д. І. Нечипоренко, О. В. Шестопапов, Н. В. Писарська

**ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ  
КОМПОНЕНТІВ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ**

Навчальний посібник

для студентів спеціальності 101 «Екологія»

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2024

УДК 628.5 : 66.07  
Т38

Рецензенти:

*Н.В. Внукова*, д-р. техн. наук, проф., зав. кафедрою екології, Харківський  
Національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ);  
*В.О. Панасенко*, д-р. техн. наук, проф., начальник науково-технічного  
відділу, Державна установа «Державний науково-дослідний і проєктний  
інститут основної хімії» (ДУ «НІОХІМ»)

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХП» як навчальний посібник  
для студентів спеціальності 101 «Екологія»,  
протокол № 8 від 01.11.2024 року

**Т38 Технології** знешкодження та утилізації компонентів газових викидів:  
навч. посіб. / Т. Б. Новожилова, Д. І. Нечипоренко, О. В. Шестопалов,  
Н. В. Писарська. – Харків : НТУ «ХП», 2024. – 156 с.

**ISBN 978-617-05-0505-7 (on-line)**

У навчальному посібнику систематизовано та узагальнено дослід переробки і використання компонентів газових викидів, які на сьогодні становлять серйозну загрозу екологічній рівновазі природи і одночасно є потужною сировинною базою. Розглянуто технології рекуперації та утилізації газоподібних відходів.

Призначено для студентів спеціальності 101 «Екологія» усіх форм навчання.

Іл. 43. Табл. 8. Бібліогр. 12 назв.

УДК 628.5 : 66.07

**ISBN 978-617-05-0505-7 (on-line)**

© Новожилова Т. Б., Нечипоренко Д. І.,  
Шестопалов О. В, Писарська Н. В., 2024  
© НТУ «ХП», 2024

## Зміст

ВСТУП .....	6
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ МЕТОДИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ .....	8
1.1. Стан атмосферного повітря та динаміка шкідливих викидів у Світі .....	8
1.2. Стан атмосферного повітря та динаміка шкідливих викидів в Україні .....	13
1.3. Стан атмосферного повітря в Харківській області .....	17
1.4. Основні джерела забруднення атмосферного повітря .....	20
1.5. Методи знешкодження газових викидів .....	23
Контрольні запитання до розділу 1 .....	29
РОЗДІЛ 2. РЕКУПЕРАЦІЯ ПИЛУ .....	30
2.1. Класифікація пилу .....	30
2.2. Утворення пилу та шляхи його використання .....	30
2.3. Сучасні методи уловлювання, рекуперації, ліквідації та ізоляції промислового пилу .....	31
Контрольні запитання до розділу 2 .....	40
РОЗДІЛ 3. УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ .....	41
3.1. Абсорбційні методи утилізації діоксиду сірки .....	41
3.1.1. Фізична абсорбція .....	41
3.1.2. Хемосорбційні методи .....	41
3.2. Адсорбційне очищення газів від діоксиду сірки .....	46
3.3. Каталітичне очищення газів від діоксиду сірки .....	49
Контрольні запитання до розділу 3 .....	53
РОЗДІЛ 4. УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ СІРКОВОДНЮ .....	54
4.1. Абсорбційне очищення від сірководню .....	54
4.1.1. Вакуум-карбонатні методи .....	54
4.1.2. Фосфатний процес .....	56
4.1.3. Миш'яково-лужні методи .....	56
4.1.4. Абсорбція етаноламінами .....	57
4.2. Адсорбційне очищення від сірководню .....	60
4.3. Установа виробництва сірки з технічного сірководню .....	65

4.4. Установка виробництва сірчаної кислоти із сірководню .....	70
Контрольні запитання до розділу 4 .....	74
<b>РОЗДІЛ 5. УТИЛІЗАЦІЯ ОКИСЛІВ АЗОТУ .....</b>	<b>75</b>
5.1. Абсорбційний метод уловлювання NO <sub>x</sub> .....	75
5.2. Адсорбційний метод уловлювання NO <sub>x</sub> .....	77
5.3. Твердофазове каталітичне очищення .....	80
5.3.1. Високотемпературне каталітичне відновлення оксидів азоту .....	80
5.3.2. Селективне каталітичне відновлення оксидів азоту .....	83
5.4. Метод одночасного очищення газів від діоксиду сірки та оксидів азоту .....	85
Контрольні запитання до розділу 5 .....	88
<b>РОЗДІЛ 6. ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ ВІД ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ .....</b>	<b>89</b>
6.1. Мідно-аміачне очищення .....	89
6.2. Абсорбція оксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридними розчинами .....	90
6.3. Очищення промиванням рідким азотом .....	92
6.4. Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю .....	92
Контрольні запитання до розділу 6 .....	98
<b>РОЗДІЛ 7. ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД ГАЛОГЕНІВ ЇХНІХ СПОЛУК ТА АМІАКУ .....</b>	<b>99</b>
7.1. Абсорбційний метод .....	99
7.1.1. Очищення газів від фторовмісних сполук .....	99
7.1.2. Очищення від хлору та його сполук .....	107
7.1.3. Очищення від броду та його сполук .....	110
7.2. Адсорбційний метод .....	111
7.2.1. Очищення від сполук фтору .....	111
7.2.2. Очищення від хлору і хлориду водню .....	113
7.2.3. Очищення від йоду та йодиду водню .....	115
7.3. Знешкодження газоподібних відходів від аміаку .....	116
Контрольні запитання до розділу 7 .....	118
<b>РОЗДІЛ 8. ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ПАРІВ РТУТІ .....</b>	<b>119</b>
Контрольні запитання до розділу 8 .....	127

РОЗДІЛ 9. ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВИКИДІВ ВІД ОРГАНІЧНИХ	
РЕЧОВИН .....	128
9.1. Рекуперація парів летких розчинників .....	128
9.2. Абсорбційно-біологічний метод очистки від формальдегіду .....	132
9.3. Каталітичне знешкодження відхідних газів від органічних	
речовин .....	135
9.4. Очищення газів від сіркоорганічних сполук .....	139
9.4.1. Абсорбційні методи очищення від сіркоорганічних	
сполук .....	139
9.4.2. Адсорбційні методи очищення від сіркоорганічних	
сполук .....	140
9.4.3. Хемосорбція сіркоорганічних сполук .....	146
9.4.4. Каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук...	147
9.4.5. Високотемпературне знешкодження газів .....	148
Контрольні запитання до розділу 9 .....	151
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ .....	152
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	153

## ВСТУП

Навчальний посібник призначений для студентів спеціальності 101 «Екологія» і написаний відповідно до програми дисципліни «Технології знешкодження та утилізації компонентів газових викидів». Предметом дисципліни є питання мінімізації газоподібних відходів, шляхи їх утилізації та переробки.

Базовим законом у галузі регулювання якості атмосферного повітря, який визначає правові й організаційні основи та екологічні вимоги в галузі охорони атмосферного повітря є Закон України «Про охорону атмосферного повітря» відповідно до якого:

- Атмосферне повітря – життєво важливий компонент навколишнього природного середовища, який являє собою природну суміш газів, що знаходиться за межами жилих, виробничих та інших приміщень.
- Забруднення атмосферного повітря – змінення складу і властивостей атмосферного повітря в результаті надходження або утворення в ньому фізичних, біологічних факторів і (або) хімічних сполук, що можуть несприятливо впливати на здоров'я людини та стан навколишнього природного середовища.

Забруднення повітря є найбільшим екологічним ризиком для здоров'я людини в наш час. Тихий вбивця, за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), забирає щороку понад 7 мільйонів життів від неінфекційних захворювань, зокрема респіраторні, серцево-судинні та легеневі захворювання, а також рак.

З кожним вдихом у легені людини потрапляють дрібні частинки, які можуть пошкодити легені, серце та мозок і викликати безліч інших проблем зі здоров'ям. Високі рівні дрібнодисперсних частинок сприяють розвитку як легневих захворювань, так й інших захворювань, як-от діабет, можуть перешкоджати когнітивному розвитку дітей, викликати проблеми з психічним здоров'ям і багато інших негативних наслідків.

За ступенем небезпеки для людини, забруднення атмосферного повітря залишається провідним чинником ризику і за кількістю постраждалих перевищує значення забруднення води чи ґрунту. Це пов'язано з тим, що людина загалом споживає в об'ємному відношенні набагато більше повітря, ніж води та їжі. Крім того, якщо споживач певною мірою може регулювати якість їжі та питної води, то чистоту повітря, тим більше атмосферного, на індивідуальному рівні контролювати практично неможливо.



# РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ МЕТОДИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

## 1.1. Стан атмосферного повітря та динаміка шкідливих викидів у Світі

У 2022 році за даними програми Community Emissions Data System (CEDS) у атмосферу з антропогенних джерел потрапило:

- оксиду азоту ( $\text{NO}_x$ ) – 113,40 млн т;
- діоксиду сірки ( $\text{SO}_2$ ) – 73,47 млн т;
- монооксиду вуглецю ( $\text{CO}$ ) – 424,73 млн т;
- сажі – 5,33 млн т;
- аміаку ( $\text{NH}_2$ ) – 64,00 млн т;
- неметанових летких органічних сполук\* – 133,98 млн т.

Динаміку викидів за період 1990–2022 роки наведено на рис. 1.1.

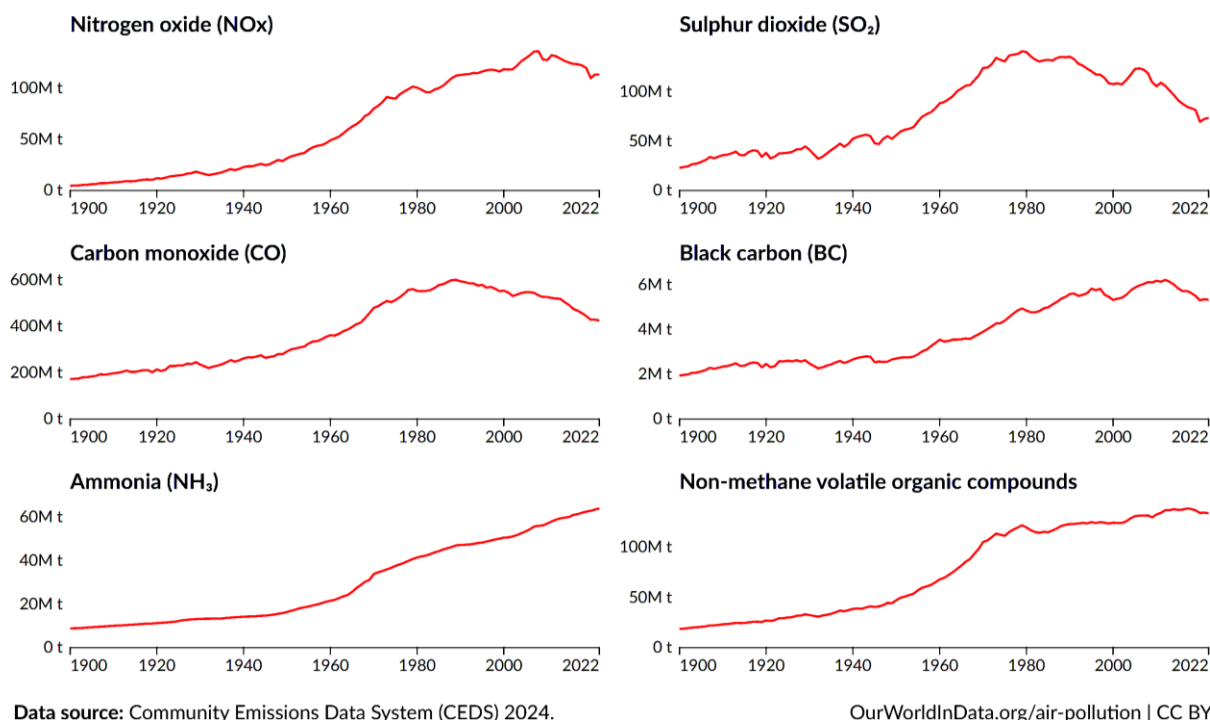


Рисунок 1.1 – Світові викиди забруднювачів повітря з 1900 р. до 2022 р.

\*Неметанові леткі органічні сполуки (НМЛОС) є групою летких органічних сполук, крім метану. Як правило, вони містять спирти, альдегіди, алкани, ароматичні вуглеводні, кетони та їх галогеновані похідні. Часто це різні розчинники, засоби для чищення і розчинники, які використовуються, наприклад, у виробництві лаків і фарб. Утворюються в результаті спалювання біомаси та викопного палива. НМЛОС можуть призвести до утворення інших забруднювачів повітря, таких як озон.

На думку багатьох вчених, викиди вуглекислого газу є основною рушійною силою глобальної зміни клімату. Відомо що до промислової революції викиди CO<sub>2</sub> були дуже низькими. Зростання викидів усе ще було відносно повільним до середини 20 століття, але починаючи з 1950 р. кількість викидів невтомно збільшується. У 1950 р. у світі було викинуто приблизно 6 мільярдів тон CO<sub>2</sub>. До 1990 р. цей обсяг зріс майже в чотири рази, сягнувши понад 20 мільярдів тон. Як видно з рис. 1.2 викиди продовжують швидко зростати і зараз викидається понад 35 мільярдів тон щороку.

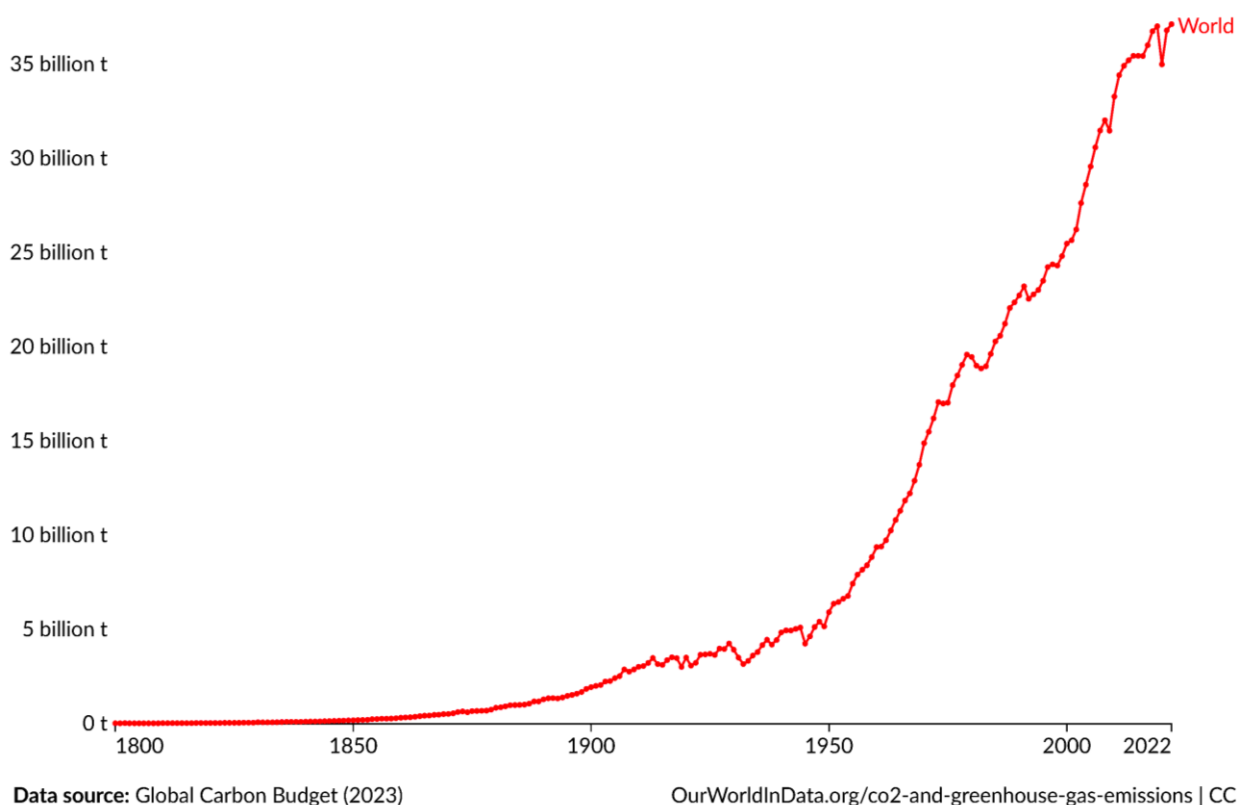


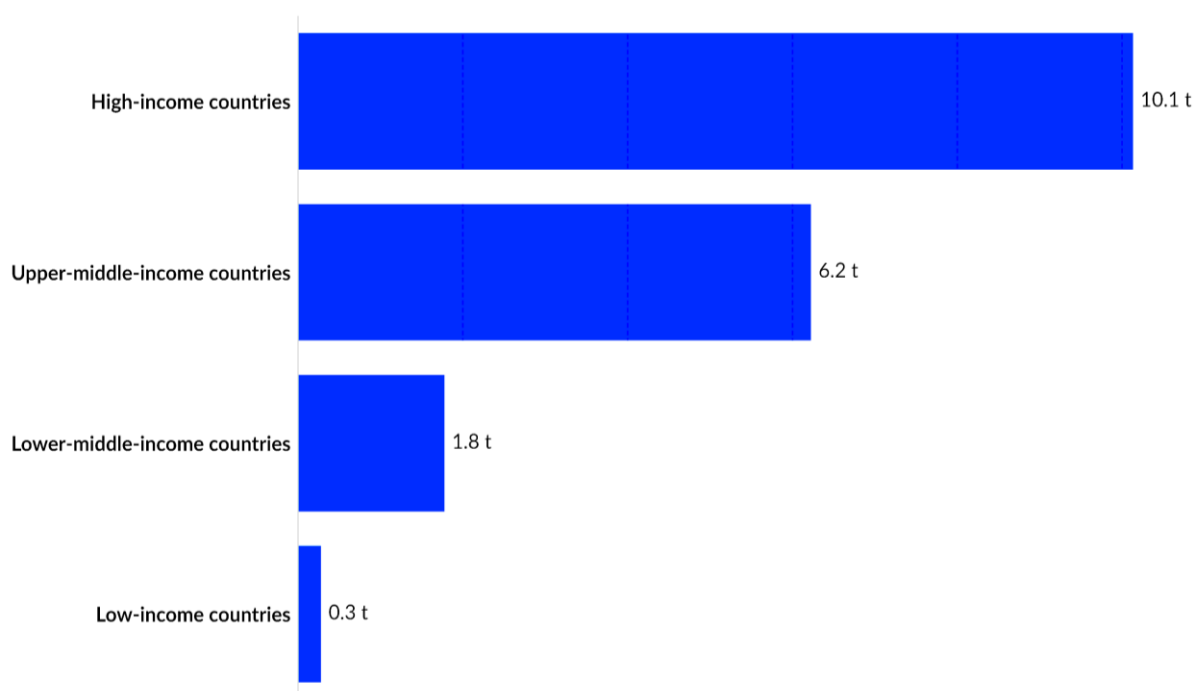
Рисунок 1.2 – Світові викиди CO<sub>2</sub>

Але у 2020 році викиди CO<sub>2</sub> скоротилися на 5,49 %, оскільки пандемія Covid-19 значно скоротила попит на енергію. Зростання викидів сповільнилося протягом останніх кількох років: у 2022 р. зростання становило усього 0,91 %, на відміну від 2021 р. де зростання було 5,17 %.

У 20-у столітті у світових викидах домінували Європа та Сполучені Штати. У 1900 році більше 90 % викидів припадало на Європу та США,

навіть до 1950 р. на них припадало понад 85 % щорічних викидів. Але в останні десятиліття ця ситуація суттєво змінилася, спостерігається значне зростання викидів в інших частинах світу, особливо в Азії – таких країнах як Китай і Індія. Це стало побічним продуктом значного покращення рівня життя. З 1950 р. очікувана тривалість життя в Азії зросла більш ніж на 30 років, відбулося різке зниження рівня крайньої бідності.

Середньостатистична людина в країнах з високим рівнем доходу викидає CO<sub>2</sub> в 30 разів більше, ніж у країнах з низьким рівнем доходу (рис. 1.3).



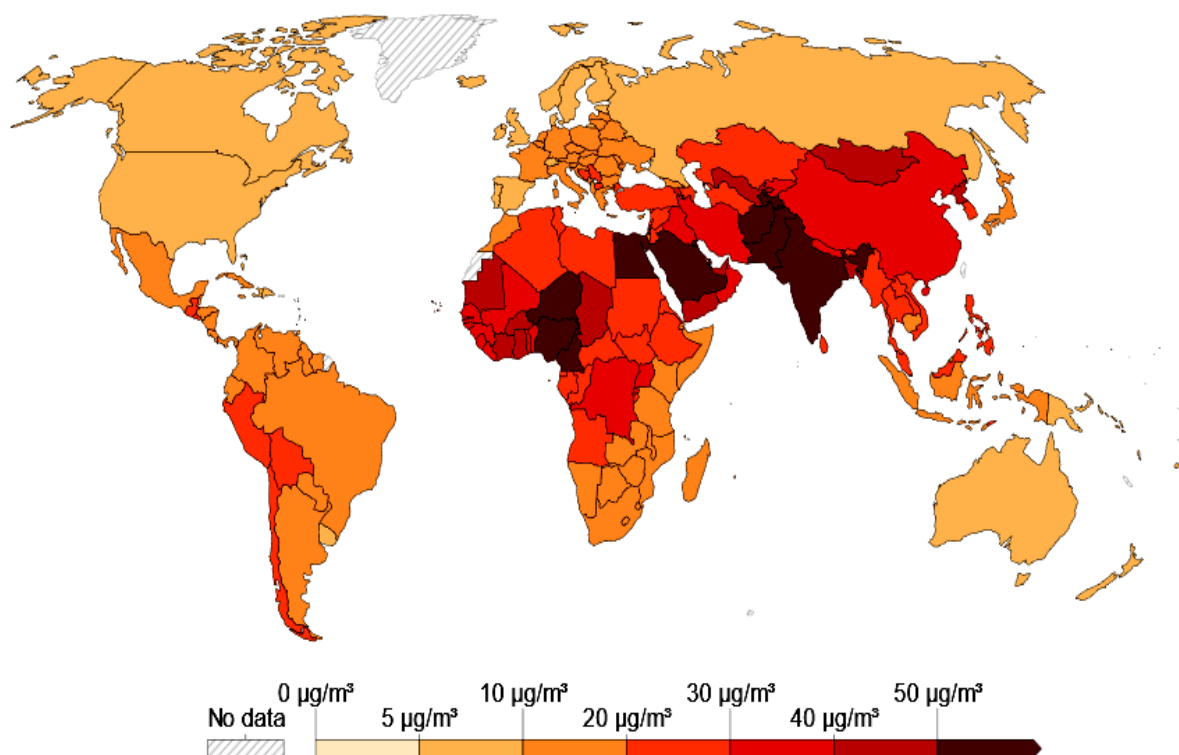
Data source: Global Carbon Budget (2023); Population based on various sources (2023)  
OurWorldInData.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions | CC BY

Рисунок 1.3 – Світові викиди CO<sub>2</sub> на душу населення у 2022 р.

Забруднювач, який відповідає за більшість смертей через забруднення повітря – тверді частинки. Тверді частинки (particulate matter (PM)) – це все, що міститься в повітрі, але не є газом. Це дуже дрібні частинки різного складу, що складаються з сульфатів, нітратів, аміаку, хлориду натрію, сажі, мінерального пилу та води, які зважені в повітрі, яким дихає людина. Найбільш небезпечними є дрібні частинки діаметром менше 2,5 мікрон, скорочено PM<sub>2,5</sub>. Вони небезпечні для здоров'я людини саме через

наддрібний розмір. PM<sub>2,5</sub> можуть не тільки проникати глибоко у легені, а й у кровотік, викликаючи різні проблеми зі здоров'ям, зокрема хвороби серця та інші серцево-судинні ускладнення. Поява PM<sub>2,5</sub> часто є результатом спалювання викопного палива в промисловому виробництві, отримання електроенергії, викиду вихлопних газів автотранспорту, а також з природних джерел (вулканічна активність, пилові бурі, тощо).

На карті наведеної на рис. 1.4 подано щорічний розподіл середньозваженого PM<sub>2,5</sub> для населення світу де ми бачимо більш ніж десятикратну різницю в експозиції між країнами. Рекомендації ВООЗ щодо якості повітря свідчать про те, що середньорічний вплив PM<sub>2,5</sub> має бути менше 5 мкг/м<sup>3</sup>, щоб мінімізувати його вплив на здоров'я людини.



**Data source:** World Health Organization - Global Health Observatory (2024)

[OurWorldInData.org/air-pollution](https://ourworldindata.org/air-pollution)

Рисунок 1.4 – Середньозважений для населення світу рівень впливу концентрації зважених частинок розміром менше 2,5 мікрона в діаметрі на 2019 р.

Як видно з рис. 1.4 дуже високий рівень забруднення твердими частинками у багатьох країнах Африки та Азії з низьким і середнім доходом. Там вплив може сягати майже 100 мкг/м<sup>3</sup>. Порівняно зі Швецією, де рівень

впливу становить приблизно  $5 \text{ мкг/м}^3$  – що майже у 20 разів нижчий. Для України цей показник становить  $13,51 \text{ мкг/м}^3$ .

На рис. 1.5 наведено орієнтовну щорічну кількість смертей у світі через забруднення повітря твердими частинками  $\text{PM}_{2,5}$ .

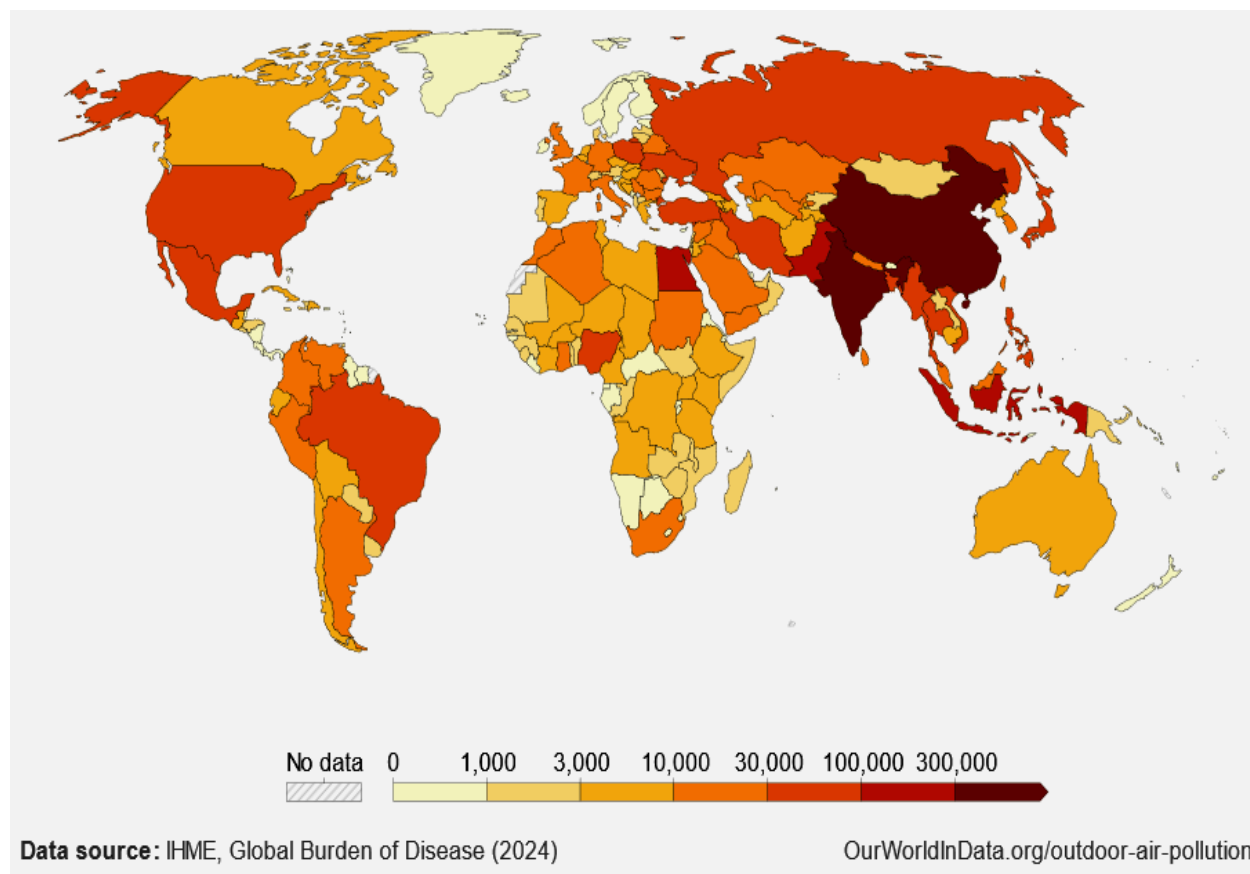


Рисунок 1.5 – Смертність від забруднення зовнішнього повітря у 2021 р. через забруднення повітря твердими частинками  $\text{PM}_{2,5}$

На карті наведеної на рис. 1.6 подано частку смертей в усьому світі, з будь-якої причини, пов'язаної із забруднення повітря всередині приміщень (домогосподарств) та забруднення зовнішнього повітря.

В останні роки забруднення повітря сприяло кожній десятої смерті в усьому світі. Маючи на увазі, що це забруднення один із факторів ризику певного захворювання або причини смерті. Може бути кілька факторів ризику для певного захворювання, які можуть посилювати один одного. Це означає, що в деяких випадках забруднення повітря було не єдиним фактором ризику, а одним із кількох.

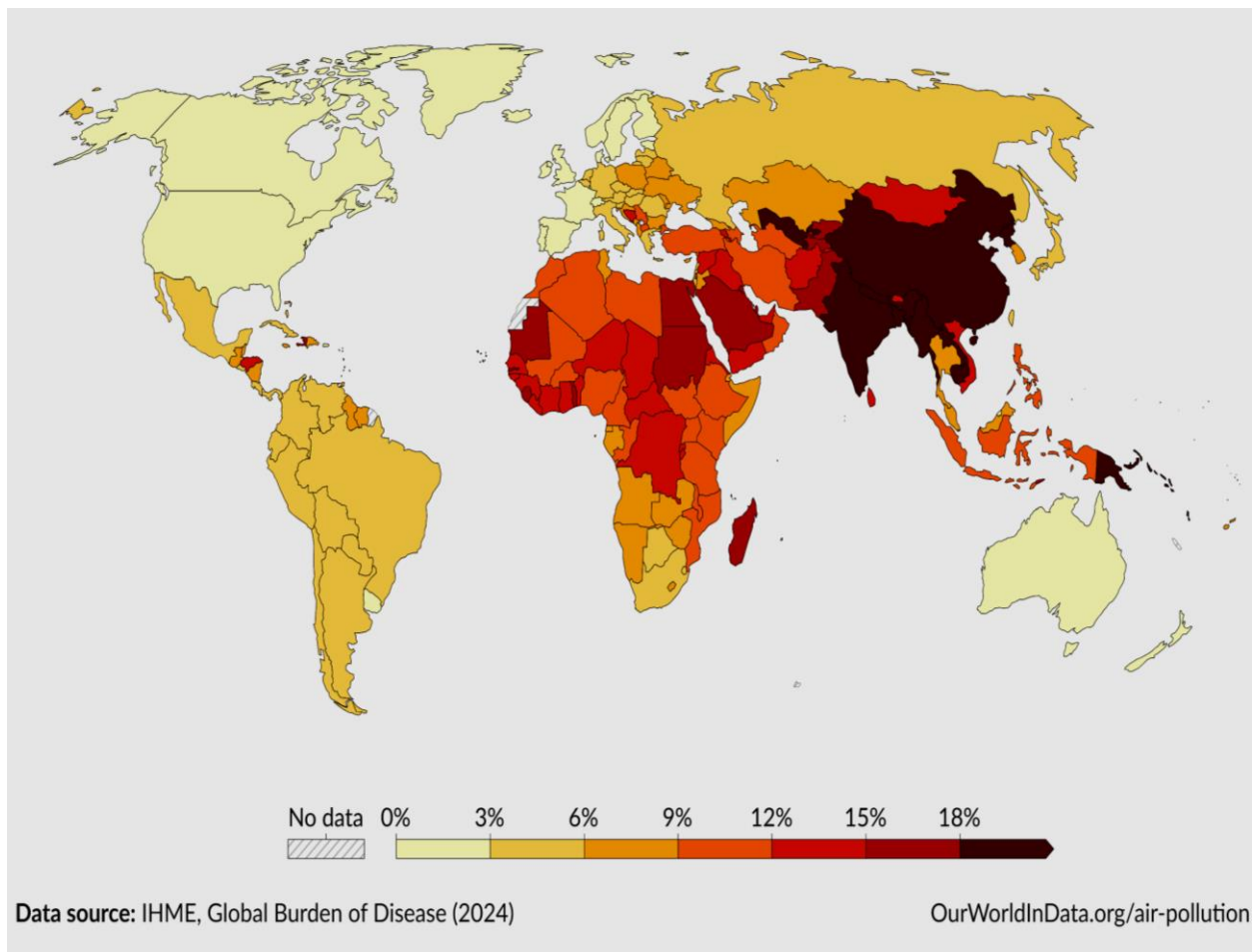


Рисунок 1.6 – Частка смертей через забруднення повітря у 2021 р.

В Україні частка смертей пов’язаних з забрудненням повітря становить 7,8 %, що нижче за світовий рівень 11,9 %, але значно більш ніж у країнах ЄС, таких як Франція – 2,1 %, Іспанія – 2,7 %. І це попри те, що загальна кількість викидів в Україні стрімко зменшувалася останні 30 років.

## 1.2. Стан атмосферного повітря та динаміка шкідливих викидів в Україні

Стан атмосферного повітря України формується завдяки викидів забруднюючих речовин від стаціонарних та пересувних джерел забруднення. За даними Державної служби статистики України, у 2021 році викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел склали 2242,0 тис. тон. За видами економічної діяльності у 2021 році найбільшими забруднювачами атмосферного повітря була переробна

промисловість (рис. 1.7), зокрема металургійні підприємства, підприємства з виробництва коксу та продуктів нафтоперероблення. Процеси спалювання в різних галузях промисловості наносять найбільшу шкоду атмосферному повітрю в Україні.

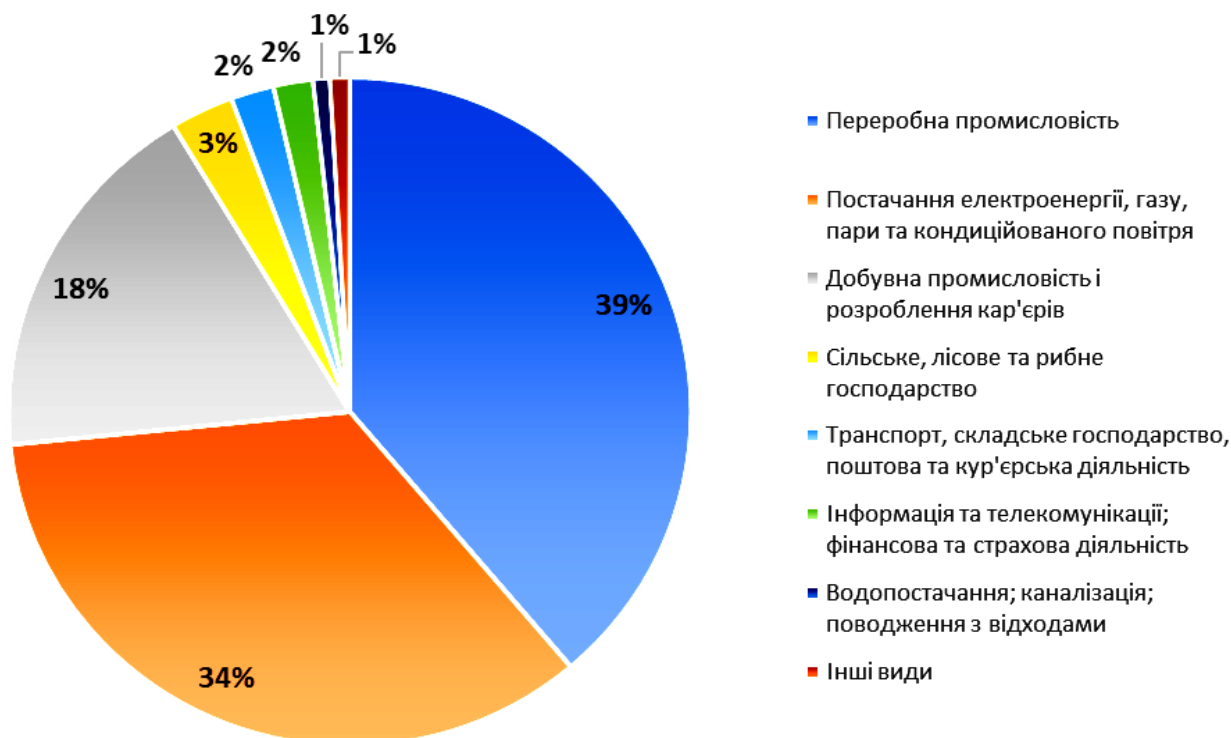


Рисунок 1.7 – Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за видами економічної діяльності у 2021 р.

Загальний рівень забруднення атмосферного повітря в Україні за індексом забруднення атмосфери\* (ІЗА) у 2021 р. становив 7,1 і оцінювався, як високий.

Як видно з даних наведених в табл. 1.1 найбільші викиди від стаціонарних джерел у 2021 р. спостерігалися в Донецькій області – 744,1 тис. т, Дніпропетровській – 537,6 тис. т, Івано-Франківській – 172,4 тис. т та Запорізькій області – 148,2 тис. т.

\* ІЗА менше 5,0 – низький рівень;  
ІЗА від 5,0 до 7,0 – підвищений;  
ІЗА від 7,0 до 14,0 – високий;  
ІЗА 14,0 та вище – дуже високий.

Таблиця 1.1 – Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2021 р.

Регіон	Кількість викидів забруднюючих речовин і парникових газів, тон	Кількість викидів забруднюючих речовин і парникових газів на одну особу, кг	Кількість викидів забруднюючих речовин і парникових газів на одиницю площі, кг на одиницю площі
Донецька	744120,586	182,390	28062,020
Дніпропетровська	537635,055	172,360	16841,621
Івано-Франківська	172425,315	127,114	12380,650
Запорізька	148194,402	89,680	5451,731
Вінницька	79264,983	52,171	2991,922
Львівська	75433,081	30,319	3455,320
Харківська	73371,666	28,043	2335,264
Київська	59309,949	33,101	2109,098
Полтавська	52434,458	38,501	1823,744
Черкаська	47651,587	40,745	2278,236
м. Київ	38790,433	13,117	46400,039
Одеська	35905,958	15,216	1077,804
Луганська	35084,978	16,611	1314,881
Чернігівська	22972,988	23,732	720,089
Хмельницька	21146,405	17,104	1025,081
Сумська	18275,171	17,495	766,833
Херсонська	17073,769	16,919	599,901
Миколаївська	12186,288	11,077	495,680
Житомирська	11893,139	10,017	398,737
Кіровоградська	11091,566	12,163	451,097
Рівненська	9378,414	8,190	467,728
Тернопільська	8298,426	8,087	600,248
Волинська	5588,577	5,456	277,431
Закарпатська	2825,974	2,266	221,593
Чернівецька	1667,591	1,866	205,977
<b>Україна</b>	<b>2242020,759</b>	<b>54,184</b>	<b>3888,293</b>



На кожного жителя України в 2021 році припадало 54,2 кг викидів забруднюючих речовин у атмосферу. На кожен квадратний кілометр території країни припадало 3,9 тони забруднюючих речовин.

Також стаціонарними джерелами викинуто 111,8 млн тон діоксиду вуглецю. У табл. 1.2 наведено динаміку викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря України від стаціонарних та пересувних джерел.

Таблиця 1.2 – Динаміка викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря України від стаціонарних та пересувних джерел за 1990 – 2023 роки

Роки	Обсяги викидів забруднюючих речовин			Крім того, викиди діоксиду вуглецю		
	усього, тис. т	у тому числі		усього, млн т	у тому числі	
		стаціонарними джерелами	пересувними джерелами		стаціонарними джерелами	пересувними джерелами
1	2	3	4	5	6	7
1990	15549,4	9439,1	6110,3	...	...	59,9
1991	14315,4	8774,6	5540,8	...	...	45,5
1992	12269,7	8632,9	3636,8	...	...	37,2
1993	10015,0	7308,3	2706,7	...	...	23,8
1994	8347,4	6201,4	2146,0	...	...	21,1
1995	7483,5	5687,0	1796,5	...	...	20,3
1996	6342,3	4763,8	1578,5	...	...	20,8
1997	5966,2	4533,2	1433,0	...	...	18,3
1998	6040,8	4156,3	1884,5	...	...	15,5
1999	5853,4	4106,4	1747,0	...	...	17,0
2000	5908,6	3959,4	1949,2	...	...	15,4
2001	6049,5	4054,8	1994,7	...	...	17,2
2002	6101,9	4075,0	2026,9	...	...	19,6
2003	6191,3	4087,8	2103,5	...	...	20,7
2004	6325,9	4151,9	2174,0	148,8	126,9	21,9
2005	6615,6	4464,1	2151,5	173,6	152,0	21,6
2006	7027,6	4822,2	2205,4	201,9	178,8	23,1
2007	7380,0	4813,3	2566,7	213,3	184,0	29,3
2008	7210,3	4524,9	2685,4	204,3	174,2	30,1
2009	6442,9	3928,1	2514,8	180,3	152,8	27,5
2010	6678,0	4131,6	2546,4	193,2	165,0	28,2
2011	6877,3	4374,6	2502,7	229,9	202,2	27,7
2012	6821,1	4335,3	2485,8	226,6	198,2	28,4

Закінчення табл. 1.2

1	2	3	4	5	6	7
2013	6719,8	4295,1	2424,7	225,8	197,6	28,2
2014	5346,2	3350,0	1996,2	193,0	166,9	26,1
2015	4521,3	2857,4	1663,9	161,2	138,9	22,3
2016	4686,6	3078,1	1608,5	173,9	150,6	23,3
2017	4230,6	2584,9	1645,7	148,2	124,2	24,0
2018	4121,2	2508,3	1612,9	150,5	126,4	24,1
2019	4108,3	2459,5	1648,8	147,2	121,3	25,9
2020	3675,3	2238,6	1436,7	131,9	109,1	22,8
2021	3788,8	2242,0	1546,8	144,1	111,8	32,3
2022	...	1189,6	...	...	63,4	...
2023	...	1222,1	...	...	65,3	...

Дані наведено без урахування тимчасово окупованих російською федерацією територій та частини територій, на яких ведуться (велися) бойові дії. Інформація сформована на основі фактично поданих підприємствами звітів (рівень звітування у 2022 році становив 90,8 %, у 2023 – 87 %).

У зв'язку з агресією РФ об'єктивним є зменшення обсягів викидів внаслідок скорочення виробництва, знищення виробничих потужностей та неможливості здійснення діяльності через активні бойові дії. Ведення активних бойових дій на території України суттєво погіршує якість повітря внаслідок щоденних викидів забруднюючих речовин через вибухи та пожежі.

### 1.3. Стан атмосферного повітря в Харківській області

До стаціонарних джерел забруднення атмосферного повітря Харківської області слід віднести викиди потужних підприємств паливно-енергетичного комплексу, машинобудування, коксового та хімічного виробництв (табл. 1.3).

Серед областей України, за обсягами викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів у 2021 році, Харківська область посіла 7 місце.

Таблиця 1.3 – Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення Харківської області за видами економічної діяльності у 2021 р.

Види економічної діяльності	Обсяги викидів по регіону, тон	% до загального підсумку
<b>Усі види економічної діяльності</b>	<b>73371,7</b>	<b>100</b>
Постачання електроенергії, газу, пари та кондиційованого повітря	49798,5	67,87
Добувна промисловість і розроблення кар'єрів	12331,3	16,81
Переробна промисловість	5787,3	7,89
Сільське, лісове та рибне господарство	2192,1	2,99
Транспорт, складське господарство, поштова та кур'єрська діяльність	1231,60	1,68
Водопостачання; каналізація, поводження з відходами	555,7	0,76
Тимчасове розміщування й організація харчування	416,2	0,57
Державне управління й оборона; обов'язкове соціальне страхування	330,6	0,45
Оптова та роздрібна торгівля; ремонт автотранспортних засобів і мотоциклів	188,7	0,26
Будівництво	148,6	0,2
Охорона здоров'я та надання соціальної допомоги	141,8	0,19
Операції з нерухомим майном	116,8	0,16
Освіта	76,4	0,1
Мистецтво, спорт, розваги та відпочинок	16,1	0,02
Професійна, наукова та технічна діяльність	14,5	0,02
Діяльність у сфері адміністративного та допоміжного обслуговування	13	0,02
Інформація та телекомунікації	10,4	0,01
Надання інших видів послуг	1,8	0,002
Фінансова та страхова діяльність	0,2	0,0003

Основними стаціонарними забруднювачами атмосферного повітря у Харківській області є Зміївська ТЕС ПАТ «Центрэнерго», Філія «Теплоелектроцентрально» ТОВ «ДВ нафтогазовидобувна компанія», ПрАТ «Харківська ТЕЦ-5», ТОВ «Куп'янськспецпереробка», Шебелинське відділення бурових робіт БУ «Укрбургаз», Приватне акціонерне товариство

«Балцем», Приватне акціонерне товариство «Харківський плитковий завод».

Із загальної кількості викидів забруднюючих речовин найбільшу частину складають діоксид та інші сполуки сірки (42,73 % від загального обсягу викидів), діоксид азоту (10,76 %), оксид вуглецю (9,66 %). Крім того, від стаціонарних джерел забруднення у 2021 році в атмосферу надійшло 6,2 млн тон діоксиду вуглецю.

ІЗА міста Харкова в 2021 році дорівнював 4,44. У рейтингу комплексних індексів забруднення атмосферного повітря міст України, який складається за результатами спостережень гідрометеорологічних організацій у 39 містах України, у 2021 році (табл. 1.4), Харків посів 33 місце що є найкращим із показників серед обласних центрів України (м. Дніпро – 3 місце, м. Одеса – 4 місце, Київ – 6 місце).

Таблиця 1.4 – Комплексний індекс забруднення атмосферного повітря міст України у 2021 році

Місце	Місто	ІЗА	Місце	Місто	ІЗА	Місце	Місто	ІЗА
1.	Маріуполь	15,7	14.	Краматорськ	7,0	27.	Житомир	4,2
2.	Кам'янське	14,7	15.	Вінниця	6,8	28.	Хмельницький	3,7
3.	Дніпро	12,8	16.	Рівне	6,8	29.	Чернігів	3,6
4.	Одеса	12,5	17.	Суми	6,8	30.	Івано-Франківськ	3,5
5.	Кривий Ріг	12,1	18.	Рубіжне	5,9	31.	Олександрія	3,5
6.	Київ	8,6	19.	Слов'янськ	5,8	32.	Українка	3,5
7.	Миколаїв	8,5	20.	Севродонецьк	5,7	33.	Харків	3,4
8.	Запоріжжя	8,0	21.	Полтава	5,4	34.	Світловодськ	3,2
9.	Херсон	7,8	22.	Лисичанськ	4,8	35.	Обухів	3,2
10.	Кременчук	7,5	23.	Ужгород	4,7	36.	Бровари	3,1
11.	Черкаси	7,4	24.	Кропивницький	4,3	37.	Чернівці	3,0
12.	Луцьк	7,3	25.	Біла Церква	4,3	38.	Ізмаїл	2,8
13.	Львів	7,2	26.	Тернопіль	4,2	39.	Горішні Плавні	2,0

Переважну більшість викидів від пересувних джерел в Харківській області дає автомобільний транспорт, значно менше – виробничий транспорт.

Роль залізничного та авіаційного транспорту у забрудненні атмосферного повітря є незначною. Високі рівні забруднення атмосферного повітря Харкова завдяки пересувних джерел пояснюють головним чином експлуатацією технічно застарілого автомобільного парку, аварійним станом доріг, невідпрацьованими режимами швидкості дорожнього руху, особливо в центрі міста, а також тим, що рух транспорту супроводжується підвищенням рівня вторинної запиленості.

Середньорічна концентрація пилу в цілому по місту Харкову становить  $0,07 \text{ мг/м}^3$ , гранично допустима концентрація (ГДК) середньодобова дорівнює  $0,15 \text{ мг/м}^3$ , тобто середньорічна концентрація пилу в цілому по місту не перевищує середньодобову гранично допустиму норму. Але відсоток проб з концентраціями, перевищуючими відповідні гранично допустимі за пилом становив  $0,3 \%$ . У 2021 р. найбільш запиленим виявився район Іванівки де максимальна концентрація перевищувала відповідну гранично допустиму максимальну разову по пилу в  $1,7$  рази.

#### **1.4. Основні джерела забруднення атмосферного повітря**

Основними антропогенними джерелами забруднення атмосферного повітря є:

- теплоенергетика (теплові та атомні електростанції, промислові та міські котельні та ін.);
- підприємства чорної металургії;
- підприємства кольорової металургії;
- підприємства нафтовидобутку та нафтохімії;
- виробництво будматеріалів;
- автотранспорт.

При спалюванні палива в атмосферу виділяється дим, що містить продукти повного (діоксид вуглецю та пари води) та неповного (оксиди вуглецю, вуглеводні та ін.) згоряння. Викиди у вигляді продуктів згоряння викликають істотне місцеве забруднення повітря. Сучасна

теплоелектростанція (ТЕС) потужністю 2,5 млн кВт може витратити до 20 тис. т вугілля на добу та виробляти за цей час до 680 т  $\text{SO}_2$  та  $\text{SO}_3$ , до 200 т оксидів азоту, а також до 120–140 т твердих частинок (зола, пил, сажа).

Основними забруднюючими речовинами, які надходять в атмосферу при спалюванні палива, є тверді частинки (попіл, сажа), оксиди сірки ( $\text{SO}_2$  і  $\text{SO}_3$ ), оксиди азоту ( $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ ). При неповному згорянні палива в газоподібних викидах можуть накопичуватися оксиди вуглецю ( $\text{CO}$ ), вуглеводні типу  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , поліциклічні ароматичні вуглеводні, бензапірен ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ), а також п'ятиокис ванадію ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Останні дві сполуки належать до класу надзвичайно небезпечних.

Діоксид ( $\text{SO}_2$ ) і триоксид ( $\text{SO}_3$ ) сірки є головними компонентами забруднення природного середовища при спалюванні палива.

Атомні електростанції, хоч і вважаються більш небезпечними, однак залишаються джерелами забруднення повітря токсичними речовинами: радіоактивним йодом, радіоактивними інертними газами та аерозолями. Індивідуальні котельні також роблять чималий внесок у забруднення атмосфери твердими частинками (сажа, зола) та газоподібними продуктами неповного згоряння. Через невелику висоту димових труб токсичні речовини у високих концентраціях розсіюються поблизу котелень.

Чорна та кольорова металургія є дуже потужним джерелом забруднення атмосфери твердими частинками, оксидами сірки та оксидом вуглецю, а також у невеликих кількостях такими небезпечними забруднювачами як марганець, свинець, фосфор, миш'як, пари ртуті та ін. При виробництві сталі в атмосферу потрапляють парогазові суміші, що складаються з фенолу, формальдегіду, бензолу, аміаку та інших токсичних речовин.

При виробництві кольорових металів додається забруднення газами та пилом, що містять токсичні похідні свинцево-цинкових, мідних та сульфідних руд, а також алюмінію.

На різноманітних хімічних виробництвах у повітря потрапляють оксиди сірки, сполуки фтору, аміак, нітрозні гази (суміш оксидів азоту), хлористі

сполуки, сірководень, неорганічний пил, і навіть інші різноманітні токсичні речовини.

При видобутку та переробці мінеральної сировини на нафто- та газопереробних заводах може також відбуватися інтенсивне забруднення атмосферного повітря. Джерелами забруднення повітря можуть бути гірничі виробки, а також спалювання сміття та горіння порід у відвалах (териконах) тощо.

Промисловий пил утворюється в результаті механічної обробки різних конструкційних матеріалів (різання, дроблення, розмелювання, підривання, заповнення, розрівнювання), теплових процесів (спалювання, прожарювання, сушка, плавлення), транспортування сипучих матеріалів (навантаження, просіювання, класифікація).

Також на окремих виробництвах (кольорова металургія, виробництво цементу) з'являються рідкі забруднюючі речовини, які утворюються при конденсації пари, розпиленні і розливі рідин. Реакції відновлення також є джерелом газоподібних забруднюючих сполук, наприклад, виробництво коксу, соляної кислоти з хлору і водню, аміаку з атмосферного азоту.

Слід зазначити, що для зменшення викидів в атмосферу у розвинених країнах Світу повсякчасно встановлюються системи контролю викидів продуктів згорання, не зважаючи на велику вартість таких систем. Постійно посилюється контроль над вмістом вихлопних газів автотранспорту, а за перевищення норм накладається досить великий штраф. Дає гарні результати установка очисних споруд на електростанціях та інших промислових підприємствах. Введення технології десульфуризації димового газу на ТЕС, які працюють на вугіллі, дозволяють значно скоротити вміст двоокису сірки у димі.

Потужним джерелом газоподібних сполук є хімічні реакції розкладання (виробництво фосфорних добрив), електрохімічні процеси (виробництво алюмінію), випарювання, дистиляція та ін.

## 1.5. Методи знешкодження газових викидів

Усі викиди в атмосферу класифікують за:

- агрегатним станом (газоподібні, рідкі, тверді та змішані);
- характером організації відведення та контролю (організовані та неорганізовані);
- режимом відведення (безперервні та періодичні);
- температурним потенціалом – нагріті (температура викидів перевищує температуру атмосферного повітря) та холодні;
- локалізацією (основне, допоміжне, підсобне виробництво);
- ознаками очищення – видалені без очищення (організовані та неорганізовані) та після очищення (організовані).

Розрізняють також первинні викиди, які потрапляють у атмосферу безпосередньо від джерел забруднень, і вторинні викиди, які, є продуктами перетворень первинних викидів, можуть бути більш токсичні і небезпечні.

Під очищенням газового потоку розуміють відокремлення від нього або перетворення на нешкідливу форму забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу разом з газовим потоком. Повітряними масами забруднення можуть переноситися на великі відстані та суттєво впливати на стан атмосфери та здоров'я людини.

Для очищення викидів від шкідливих речовин використовуються механічні, фізичні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані методи.

Механічні методи базуються на використанні сил ваги (гравітації), сил інерції, відцентрових сил, принципів сепарації, дифузії, захоплення тощо. Фізичні методи базуються на використанні електричних та електростатичних полів, охолодження, конденсації, кристалізації, поглинання. У хімічних методах використовуються реакції окислення, нейтралізації, відновлення, каталізації, термоокислення. Фізико-хімічні методи базуються на принципах сорбції (абсорбції, адсорбції, хемосорбції), коагуляції та флоатації.

Класифікація методів для знешкодження газових викидів від різних



домішок наведена на рис. 1.8. Ця класифікація є наближеною. Вона не охоплює всіх наявних методів і тим паче апаратів для газоочищення.



Рисунок 1.8 – Класифікація методів знешкодження газових викидів від різних домішок

Вибір методу очищення залежить від багатьох факторів:

- концентрації компонентів у газах, що відходять;
- обсягу та температури газу;
- вмісту домішок;
- наявності необхідних хемосорбентів;
- можливості використання продуктів рекуперації;
- необхідного ступеня очищення.

Вибір методу очищення практично завжди виконують виходячи з результатів техніко-економічних розрахунків.

Для знешкодження аерозолів (пилів і туманів) використовують сухі,

мокрі та електричні методи. Крім того, апарати відрізняються один від одного як за конструкцією, так і за принципом осадження зважених частинок. В основі роботи сухих апаратів лежать гравітаційні, інерційні та відцентрові механізми осадження або фільтраційні механізми. У мокрих пиловловлювачах здійснюється контакт запилених газів з рідиною. При цьому осадження відбувається на краплі, поверхню газових бульбашок або плівку рідини. У електрофільтрах відділення заряджених частинок аерозолію відбувається на осадних електродах.

Вибір методу та апарату для уловлювання аерозолів в першу чергу залежить від їхнього дисперсного складу, який наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Основні апарати і розміри частинок, які уловлюються

Розмір частинок, мкм	Апарати
40–1000	Пилоосаджувальні камери
20–1000	Циклони діаметром 1–2 м
5–1000	Циклони діаметром 1 м
20–100	Скрубери
0,9–100	Тканинні фільтри
0,05–100	Волокнисті фільтри
0,01–10	Електрофільтри

Для знешкодження газів, що відходять від газоподібних і пароподібних токсичних речовин застосовують такі методи: абсорбції (фізичної та хемосорбції), адсорбції, каталітичні, термічні, конденсації та компримування (підвищення тиску газу з допомогою компресора).

Метод абсорбції полягає в поглинанні окремих компонентів газової суміші абсорбентом (поглиначем), яким виступає рідина. Абсорбент вибирають з умови розчинності в ньому газу, що підлягає видаленню з газової суміші. Приміром, для очищення газів від аміаку, хлористого і фтористого водню як абсорбент застосовують воду, для вловлювання пари – сірчану кислоту, а для вловлювання ароматичних вуглеводнів – олії.

При абсорбції відбувається конвективна дифузія паро- та газоподібних компонентів газу, що очищається, в рідкі поглиначі. Для високоефективного вилучення забруднюючої речовини необхідне добре перемішування газу, що очищається, з абсорбентом. Це реалізується при очищенні у колонах з насадками, у форсункових та барботажно-пінних апаратах.

Регенерацію (відновлення) розчинника здійснюють зниженням загального (або парціального) тиску домішки, підвищенням температури, або і тим, і іншим одночасно.

Для фізичної абсорбції на практиці застосовують воду, органічні розчинники, які не вступають у реакцію з видобутим газом, та водні розчини цих речовин. При хемосорбції як абсорбент використовують водні розчини солей і лугів, органічні речовини та водні суспензії різних речовин.

Метод хемосорбції оснований на поглинанні газів і пари твердими чи рідкими поглиначами, в результаті чого утворюються малолеткі та малорозчинні сполуки. Хемосорбцію раціонально застосовувати при низьких концентраціях забруднювачів у газових сумішах, що очищаються. Хемосорбція полягає в промивці газу розчинами, що вступають у хімічну реакцію з окремими газоподібними компонентами, які містяться в газі, що дозволяє вилучити їх або знешкодити. Наприклад, очищення газів від оксидів азоту здійснюється за допомогою вапняного розчину, для очищення газів від сірководню застосовують миш'яково-лужний розчин.

Абсорбційні методи очищення газів підрозділяють за такими ознаками:

- 1) за компонентом, що абсорбується;
- 2) за типом застосовуваного абсорбенту;
- 3) за характером процесу – з циркуляцією та без циркуляції газу;
- 4) за використанням абсорбенту – з регенерацією і поверненням його в цикл (циклічні) і без регенерації (не циклічні);
- 5) за використанням уловлюваних компонентів – з рекуперацією і без рекуперації;
- 6) за типом рекуперованого продукту;

- 7) за організацією процесу – періодичні та безперервні;
- 8) за конструктивними типами абсорбційної апаратури.

Метод адсорбції ґрунтується на вловлюванні шкідливих газових домішок поверхнею твердих тіл. Адсорбція застосовується при незначному вмісті паро- та газоподібних забруднюючих компонентів (пара розчинників, ефіру, ацетону, різних вуглеводнів) у газах, що очищаються. Найбільш широко відомий і застосовуваний адсорбент – активоване вугілля. Його застосовують для очищення газів від органічної пари та деяких інших домішок. Застосовують також активований глинозем, силікагель, активований оксид алюмінію тощо. Очищення газів здійснюють їх пропусканням через нерухомі та рухомі шари адсорбенту. Процеси очищення проводять в адсорберах періодичної чи безперервної дії. Перевагою цих методів є високий рівень очищення, а недоліком – неможливість очищення запилених газів.

У рекупераційній техніці поряд з іншими методами для уловлювання парів летючих розчинників використовують методи конденсації та компримування.

В основу методу конденсації покладено явище зменшення тиску насиченої пари розчинника при зниженні температури.

Суміш парів розчинника з повітрям попередньо охолоджують у теплообміннику, а потім конденсують. Перевагами даного методу є простота апаратурного оформлення та експлуатації рекупераційної установки. Однак проведення процесу очищення пароповітряних сумішей методом конденсації суттєво ускладнено, оскільки вміст парів летючих розчинників у цих сумішах зазвичай перевищує нижню межу їхньої вибуховості. До недоліків цього методу відносяться високі витрати холодильного агенту та електроенергії, а також низький відсоток конденсації парів (вихід) розчинників – зазвичай не перевищує 70–90 %. Метод конденсації є рентабельним лише при вмісті парів розчинника в потоці, який очищується  $\geq 100$  г/м<sup>3</sup>, що істотно обмежує область застосування установок конденсаційного типу.

Метод компримування базується на тому ж явищі, що і метод конденсації, але стосовно парів розчинників, що знаходяться під надлишковим тиском. Однак метод компримування більш складний в апаратурному оформленні, так як у схемі уловлювання парів розчинників необхідний компруючий агрегат (компресор). Крім того, він зберігає всі недоліки, які притаманні методу конденсації, і не забезпечує можливість уловлювання парів летючих розчинників при їх низьких концентраціях.

Каталітичні методи очищення засновані на хімічних перетвореннях токсичних компонентів на нетоксичні на поверхні твердих каталізаторів. Очистці підлягають гази, що не містять пилу та каталізаторних отрут. Дія каталізаторів проявляється в проміжній хімічній взаємодії каталізатора з реагуючими речовинами, у результаті чого утворюються проміжні сполуки. Як каталізатори використовують метали (платину, паладій, мідь тощо) або їх сполуки. Ці методи використовуються для очищення газів від оксидів азоту, сірки, вуглецю та органічних домішок. Їх проводять у реакторах різної конструкції.

Термічні методи (методи прямого спалювання) застосовуються для знешкодження газів від легкозаймистих токсичних, а також неприємно пахнучих домішок. Ці методи засновані на спалюванні горючих домішок у топках печей чи смолоскипах. Перевагою методу є простота апаратури та універсальність використання. Основними недоліками є додаткова витрата палива при спалюванні низькоконцентрованих газів, а також необхідність додаткового абсорбційного або адсорбційного очищення газів після спалювання.

Слід зазначити, що складний хімічний склад викидів і високі концентрації токсичних компонентів заздалегідь визначають багатоступінчасті схеми очищення, що є комбінацією різних методів.

## **🔗 Контрольні запитання до розділу 1**

- 1. Наведіть класифікацію методів знешкодження газових відходів.*
- 2. Як залежить вибір пиловловлюючого апарату від дисперсності частинок?*
- 3. Які методи застосовуються для знешкодження аерозолів?*
- 4. Які механізми покладено в основу роботи сухих пиловловлювачів?*
- 5. Які методи застосовуються для знешкодження газів, що відходять від газоподібних і пароподібних токсичних речовин?*
- 6. Які явища лежать в основі методів конденсації та компримування?*
- 7. У чому суть абсорбційних та адсорбційних методів газоочищення?*
- 8. На чому засновані каталітичні методи очищення?*
- 9. Наведіть фактори від яких залежить вибір методу очищення.*
- 10. Наведіть фактори за якими класифікують усі викиди в атмосферу.*
- 11. Назвіть основні антропогенні джерела забруднення атмосферного повітря.*

## РОЗДІЛ 2. РЕКУПЕРАЦІЯ ПИЛУ

### 2.1. Класифікація пилу

Зазвичай пил кваліфікують за трьома ознаками:

1. За механізмом утворення:

- *аерозолі дезінтеграції* (при подрібнюванні, розмелюванні, шліфуванні, свердлінні тощо);

- *аерозолі конденсації* (твердіння у повітрі пари розплавлених металів та інші речовини).

2. За походженням:

- *неорганічний* (мінеральний, металевий);

- *органічний* (рослинний, тваринний);

- *змішаний*.

3. За дисперсністю:

- *видимий* (понад 10 мкм);

- *мікроскопічний* (від 0,25 до 10 мкм);

- *ультрамікроскопічний* (менше 0,25 мкм).

### 2.2. Утворення пилу та шляхи його використання

Пил утворюється під час багатьох технологічних процесів майже в усіх галузях промисловості.

При переробці сировини, наприклад кам'яного вугілля, колчедану, руди, одержанні напівфабрикатів і готового продукту в промисловості утворюється пил – зважені в газах тверді дрібнодисперсні частинки. Пилоподібні напівфабрикати використовують у лакофарбовій промисловості – пігменти фарб, у гумотехнічній промисловості – сажу і тому подібне. Пил утворюється також при отриманні та транспортуванні готового продукту: цементний пил у виробництві цементу, пил залізних котунів (окатків) у гірничо-металургійній промисловості, тонкодисперсні пили у виробництві

мінеральних добрив та сипучих продуктів хімічної, хіміко-фармацевтичної та інших галузей.

На розмір та концентрацію частинок пилу в газах істотно впливає технологія отримання продукту. Пилоутворення може відбуватися при механічному подрібненні твердих матеріалів (дроблення, стирання), а також при пересипанні та транспортуванні сипких матеріалів. Розміри частинок пилу при цьому становлять 5–100 мкм та більше. Пил також утворюється в хіміко-термічних процесах (конвертерна виплавка сталі, міді та інших металів, процеси в доменних та шахтних печах, печах для випалу колчедану, в сажевих генераторах). Пил може виділятися також в результаті фізичних процесів, наприклад, конденсації парів з отриманням рідких або твердих дисперсних продуктів. Прикладами суспензій пилів при конденсації є туман смол, що утворюється в генераторних і коксових газах, пил кольорових металів (олова, цинку, сурми, свинцю та ін.) у кольоровій металургії.

Можливі шляхи використання промислового пилу наступні:

- використання як цільових продуктів;
- повернення до виробництва, у технології якого відбувається утворення такого виду пилу;
- переробка в іншому виробництві з метою отримання товарних продуктів;
- утилізація з метою будівництва;
- переробка зі здобуттям цінних компонентів;
- сільськогосподарське використання (в окремих випадках як добрив);
- утилізація в процесах, де використовуються окремі фізико-хімічні властивості (або сукупність таких властивостей) пилюватих матеріалів.

### **2.3. Сучасні методи уловлювання, рекуперації, ліквідації та ізоляції промислового пилу**

Залежно від способу уловлювання (сухі та мокрі), природи, кількості, фізико-хімічних властивостей, концентрації потенційно корисного



компонента, його токсичності, вартості, перспектив подальшої переробки та низки інших показників, існують методи рекуперації, ліквідації та ізоляції промислового пилю. З усіх вищезазначених методів найбільш раціональним є метод рекуперації пилю.

Розгляньмо деякі приклади використання пилю як цільового продукту.

Як правило, це належить до технології, спрямованої на спеціальне отримання продукції у вигляді тонкодисперсного матеріалу. Типовим прикладом такої технології є виробництво сажі.

Сажу широко використовують у багатьох галузях промисловості: у гумовій та шинній промисловості (> 90 % загальної виготовленої кількості), лакофарбовій тощо. Її отримують у процесі спалювання нафтопродуктів або горючих газів за браку кисню (у задимленому полум'ї). Особливістю сажі є висока дисперсність її складових частинок (0,01–5,5 мкм) та їх низький питомий електричний опір. Щільність сажі знаходиться в межах 1750–200 кг/м<sup>3</sup>. Залежно від способу виробництва сажі та її сорту застосовують різні схеми сажовловлювання з технологічних газів.

На рис. 2.1, як ілюстрацію, наведено схему очищення технологічних газів у виробництві форсункової сажі. Таку сажу отримують при спалюванні рідких нафтопродуктів, які розпилюються форсунками в реакторах за умови браку повітря. Вона характеризується більшою дисперсністю – її питома поверхня складає 25–35 м<sup>2</sup>/г. У газах, що надходять до очищення, вміст сажі складає 80–100 г/м<sup>3</sup>. Варто враховувати, що гази, які утворюються завдяки сажовому виробництву, горючі та вибухонебезпечні.

Для виділення форсункової сажі з технологічних газів сажового виробництва використовують горизонтальні односекційні триполицеві електрофільтри. Вони мають сталевий корпус та забезпечені вибуховими клапанами з метою усунення пікового тиску при виникненні в системі «хлопків». Задля уникнення підсмоктування повітря та утворення вибухонебезпечних сумішей електрофільтри працюють під надлишковим тиском 50–100 Па.

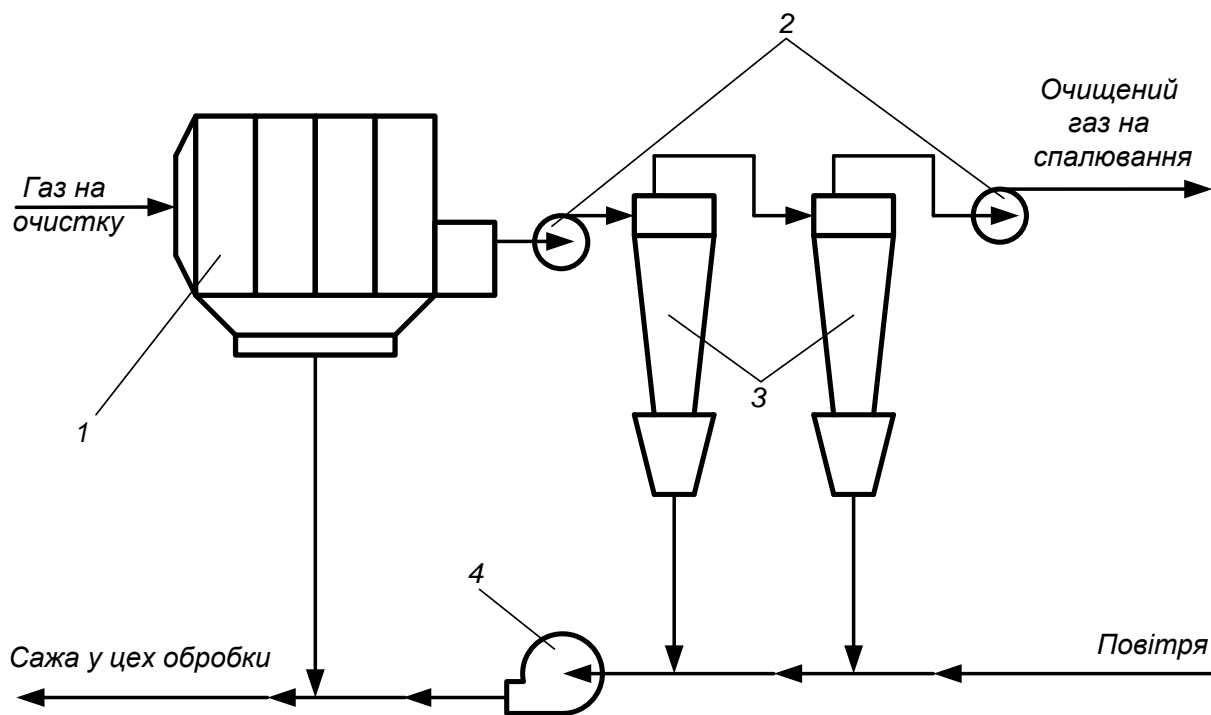


Рисунок 2.1 – Схема рекуперації сажі з технологічних газів виробництва форсункової сажі:

1 – електрофільтр; 2 – димосос; 3 – циклони; 4 – вентилятор пневмотранспортера

Найбільш стійкий температурний діапазон їх роботи 180–230 °С. Допустимий вміст кисню в газах, що надходять на очищення, становить < 1,3 % (об.).

В електрофільтрах відбувається часткова коагуляція зважених часток, тому для уловлювання утворюваних агломератів, використовують другий ступінь очищення, яким слугують послідовно встановлені циклони. Ступінь очищення в першому ступені становить 97 %, у другому – 80 %. У середньому залишковий вміст сажі в газах після електрофільтрів перебуває в межах 1,5–4,5 г/м<sup>3</sup>, після циклонів – 0,5–0,7 г/м<sup>3</sup>. Після другого ступеня очищення гази спрямовують на спалювання. Виділену з газової фази сажу пневмотранспортом передають до цеху обробки, де її відвіують від сторонніх включень, пропускають через мікроподрібнювачі та ущільнювачі, а потім гранулюють і у вигляді готової продукції затарюють у мішки або барабани.

Повернення пилу до виробництва є одним із найбільш поширених та

раціональних прийомів забезпечення безвідхідного виробництва з одночасним збільшенням його ефективності та вирішенням природоохоронних завдань. Технологія повернення вловлюваних пилових матеріалів до основного виробництва зазвичай визначається використовуваними способами газоочищення (сухі, мокрі, одно- і двоступінчасті, комбіновані) і доцільністю введення цих продуктів у визначений апарат технологічної схеми в тому чи іншому агрегатному стані.

Наприклад, під час отримання декаоксотрифосфату натрію (триполіфосфат, STPP– харчовий стабілізатор, більш відомий як E451) з роздільним сушінням розчину в розпилювальній сушарці та прожарюванням сухих ортофосфатів у турбокальцинаторі, гази, що надходять до системи очищення відділення сушіння (рис. 2.2), складаються з продуктів згоряння природного газу, надлишкового повітря, вологи та пилу ортофосфатів натрію ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).

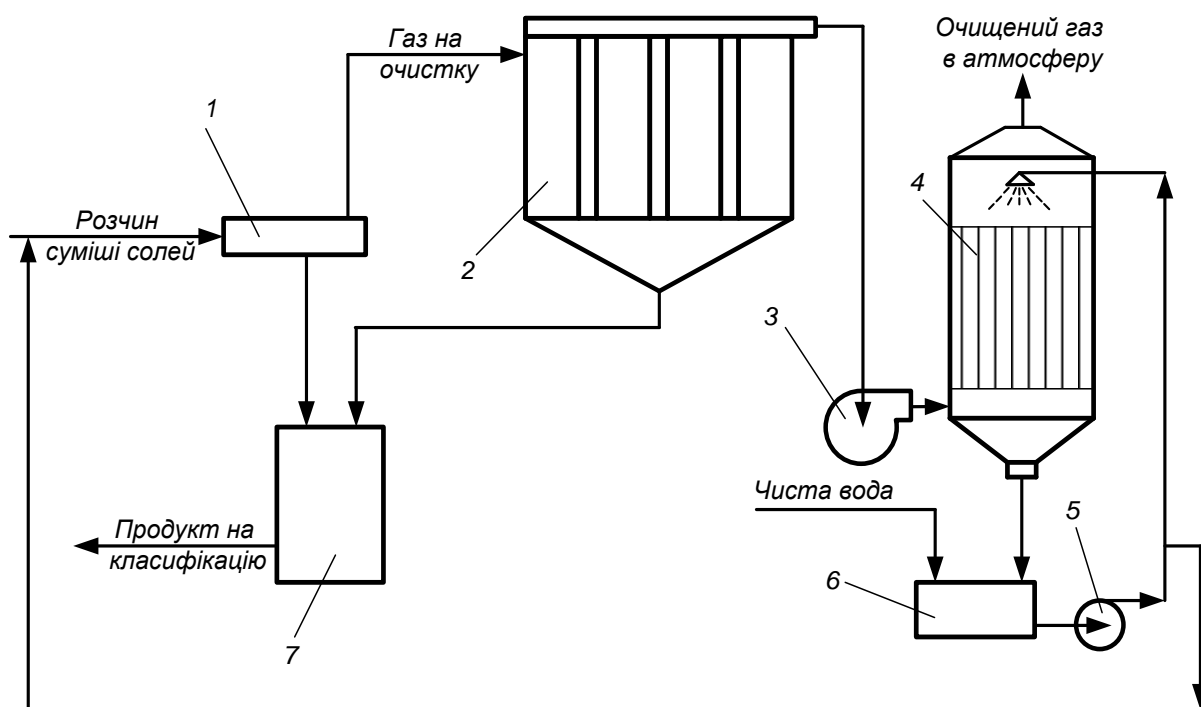


Рисунок 2.2 – Схема рекуперації пилу з газів розпилювального сушіння ортофосфатів натрію:

- 1 – розпилювальна сушарка; 2 – батарейний циклон; 3 – димосос;  
 4 – порожнистий скруббер; 5 – насос; 6 – ємність для зрошувального розчину;  
 7 – турбокальцинатор

Пил ортофосфатів натрію належить до середньодисперсної. Кількість пилу становить близько 44 % від продуктивності установки з ортофосфату натрію. Основну його частину вловлюють у батарейному циклоні 2. Дисперсний склад пилу ортофосфатів, що вловлюється циклоном наведено нижче.

Загальна ефективність очищення для батарейного циклона за його нормальної роботи зазвичай становить 96,4 %.

Фракція, мкм	0-20	20-30	30-50	50	> 50
Вміст пилу, %					
вловленої	2,3	6,7	22,0	70,0	69,0
на виході	40,0	27,0	23,0	10,0	23,0

Фракційна ефективність очищення характеризується такими показниками:

Фракція, мкм	0-10	10-15	15-20	> 20
Ефективність, %	5,4	20,0	50,0	87,0

Попередньо очищені гази подають потім у порожнистий скруббер 4, що зрошується розчином ортофосфату натрію, який насичується в процесі циркуляції до густини 1300 кг/м<sup>3</sup>, після досягнення якої розчин виводять із циклу й передають на сушіння, а систему заповнюють свіжою водою. Витрата розчину, поданого на форсунки скруббера, становить 0,237 л на 1 м<sup>3</sup> очищуваного газу. Дисперсну суміш солей із пилозбирального бункера батарейного циклона транспортують у кальцинатор для подальшого отримання високоякісного продукту.

Ефективність очищення газів у порожнистому скруббері становить 55–60 % і розраховується за рівнянням

$$\eta = \eta' (1 - a/m),$$

де  $\eta'$  – ефективність очищення під час зрошення чистою водою,  $\eta' = 0,58$ ;  $a$  – кількість промивної рідини, що виноситься з апарата у вигляді бризків,  $a = 9,44 \times 10^{-3}$  л/м<sup>3</sup>;  $m$  – витрата промивної рідини,  $m = 0,237$  л/м<sup>3</sup>.

У низці виробничих процесів, що супроводжуються пилоутворенням продуктів на окремих стадіях, використовують ще простіші рекупераційні схеми. Так, під час виробництва аміачної селітри та карбаміду – багатотонних продуктів, які використовують переважно як добрива в сільському господарстві, на стадіях відповідно охолодження висушеного в апаратах киплячого шару після грануляції продукту, охолодження та сушіння готового продукту в кристалізаторах утворюються пилоповітряні суміші зі значним вмістом цих речовин. Для їх уловлювання та очищення повітря перед його викидом в атмосферу використовують різного виду апарати мокрого поглинання (пінні, порожнисті та інші скрубери), зрошувані водними розчинами видобутих компонентів, що циркулюють у системі очищення до досягнення певної концентрації, після чого утворені розсоли повертають у той чи інший апарат технологічної нитки. Як ілюстрацію на рис. 2.3 наведено схему рекуперації аміаку й пилоподібного карбаміду з пилогазової суміші, що виходить із кристалізаторів карбамідного виробництва.

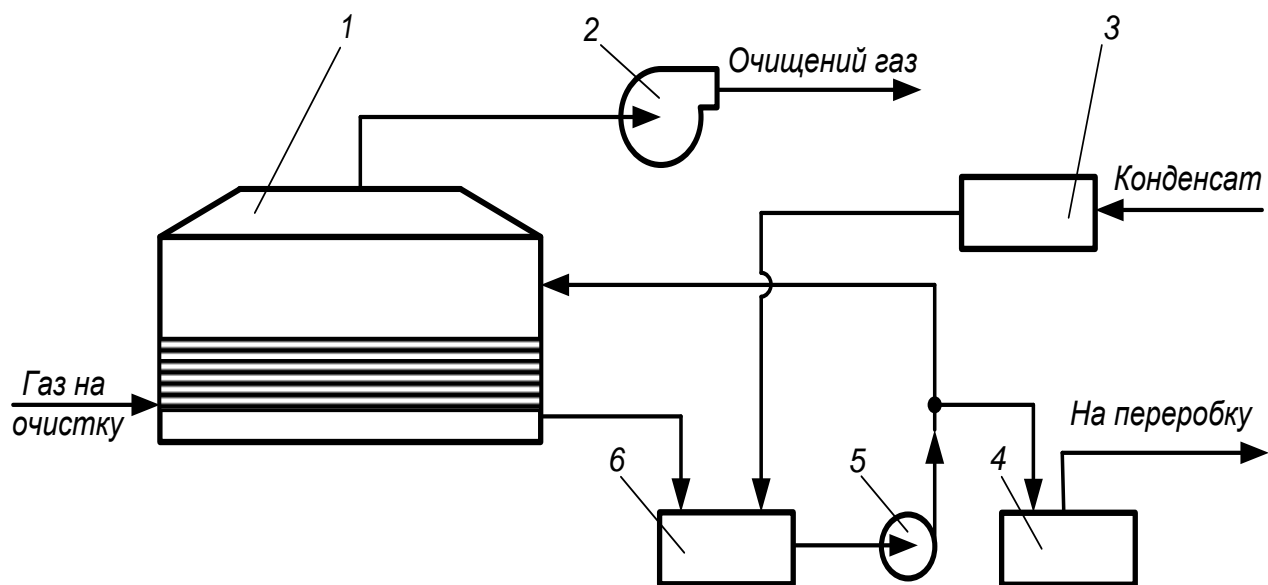


Рисунок 2.3 – Схема рекуперації газоподібного аміаку та пилоподібного карбаміду з газів, що відходять із кристалізаторів у виробництві карбаміду:

1 – пінний апарат; 2 – вентилятор; 3 – ємність для конденсату; 4 – проміжна ємність; 5 – насос; 6 – ємність для поглинального розчину

Поглиналий розчин циркулює в системі до досягнення 40–50 %-ої концентрації в ньому карбаміду, після чого його передають до основного виробництва на переробку в товарний продукт, а для продовження процесу очищення використовують нову порцію конденсату.

Аналогічно може бути організована рекупераційна технологія пиловловлювання у виробництві аміачної селітри на стадії очищення газів процесу гранулювання, у виробництві адипінової кислоти на стадії її сушіння й у деяких інших процесах. Так само, із безпосереднім поверненням уловлюваного пилу у вигляді водного розчину в основне виробництво, організовують рекупераційні цикли під час очищення вентиляційних викидів у виробництвах хлориду кальцію і низки інших продуктів.

Утилізація пилу, уловленого в одному виробництві, в якості сировини для іншого виробництва, також є досить поширеним способом використання пилоподібних відходів у хімічній та інших галузях промисловості.

Так, недогарковий пил, що вловлюється в батарейних циклонах і сухих електрофільтрах під час очищення обпалювального газу, який містить діоксид сірки, у виробництві сірчаної кислоти з колчедану, та містить у середньому: 40–63 % заліза, 1–2 % сірки, 0,33–0,47 % міді, 0,42–1,35 % цинку, 0,32–0,58 % свинцю, 10–20 г/т дорогоцінних металів та інші сполуки, після відповідного оброблення або без нього можна використовувати в шихті для виплавки чавуну.

Сажу, виділену під час очищення технологічних газів і газів, що відходять, низки виробництв, можна використовувати для приготування гранул або брикетів, які слугують котельним паливом. Наприклад, у процесах газифікації рідких палив під час мокрогочислення одержуваного синтез-газу, використововуваного як сировина для різних хімічних синтезів, сажовий пил виводять у вигляді водного розчину, відстій якого (шлам) може бути перероблений у процесі, схему якого наведено на рис. 2.4.

За цією схемою синтез-газ очищають від сажі в кілька ступенів з використанням послідовно встановлених за ходом газу скрубера 1, пінного

апарату 2 та електрофільтра 3.

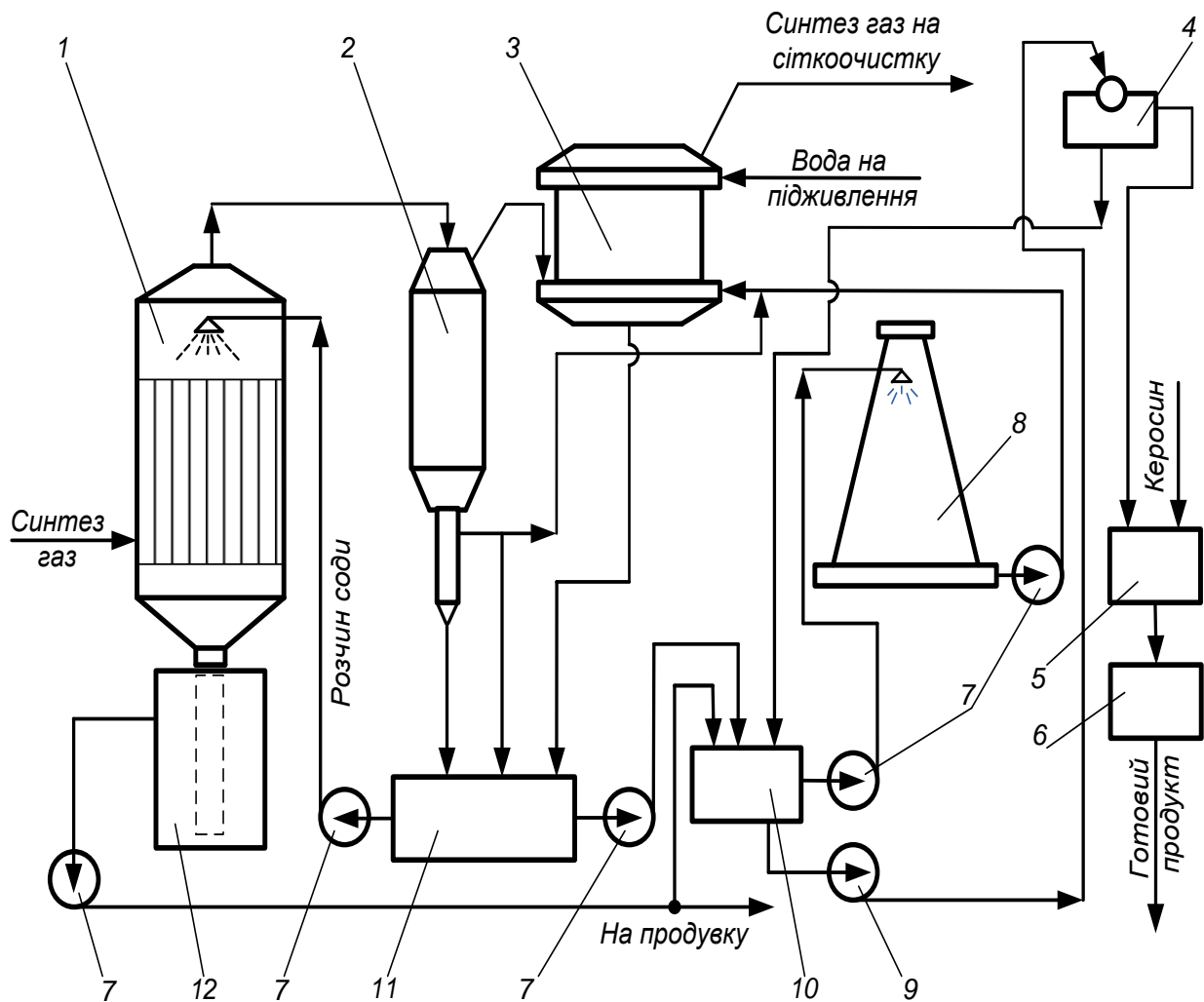


Рисунок 2.4 – Схема виробництва паливних гранул із сажі, рекуперованої під час очищення синтез-газу в процесі газифікації рідких палив:

- 1 – скруббер; 2 – пінний апарат; 3 – електрофільтр; 4 – вакуум-фільтр;  
 5 – змішувач; 6 – тарілчастий гранулятор; 7 – насос; 8 – градирня; 9 – шламований насос; 10 – відстійник; 11 – змішувач; 12 – гідрозатор

Як робочу рідину в системі використовують воду, циркуляція якої забезпечується відцентровими насосами. Щоб уникнути накопичення у воді шкідливих домішок і солей жорсткості, у системі водообігу сажоочищення (окрім дегазації та охолодження води в градирні) передбачено її підлужування і продування (зазвичай воду скидають разом із сажовою пульпою). Відокремлювану у відстійнику 10 сажову пульпу (шлам із вмістом

сажі близько 5 %) зневоднюють на вакуум-фільтрі 4. Отриманий концентрат змішують у змішувачі 5 з керосином (або іншими подібними продуктами) з розрахунку 140 кг на 1 м<sup>3</sup> шламу і гранулюють у 6.

Готовий продукт – паливні гранули розміром 5–15 мм – містить: 25 % сажі; 70 % гасу і 5 % вологи.

Наприклад, при приготуванні сировинних сумішей для портландцементного клінкеру потрібного складу сировинну суміш складають з декількох компонентів.

Основні компоненти:

- вапняний, що складається переважно з вуглекислого кальцію (карбонатна порода);
- глинистий, що містить велику кількість кислотних оксидів SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

У деяких випадках, коли є можливість, два основні компоненти замінюють одним мергелем, що являє собою природну суміш глинистих речовин і CaCO<sub>3</sub> у необхідному для виробництва клінкеру співвідношенні. Іноді замість природного глинистого компонента використовують відходи (шлаки, золи, нефеліновий шлам, недогарковий пил тощо) різних галузей промисловості, що мають відповідний склад. Недогарковий пил застосовують також у виробництві деяких мінеральних пігментів.



## Контрольні запитання до розділу 2

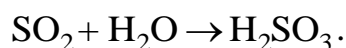
1. Назвіть можливі шляхи використання промислових пилів.
2. Як здійснюється рекуперація сажі з технологічних газів виробництва форсункової сажі?
3. Які рекупераційні схеми пиловловлювання застосовуються у виробництві аміачної селітри та карбаміду?
4. Опишіть технологічну схему рекуперації пилу з газів розпилювального сушіння ортофосфатів натрію.
5. Опишіть технологічну схему рекуперації газоподібного аміаку та пилоподібного карбаміду з відхідних газів кристалізаторів у виробництві карбаміду.
6. Опишіть технологію виробництва паливних гранул із сажі, що рекуперується під час очищення синтез-газу в процесі газифікації рідких палив.
7. Як розраховується ефективність очищення газів у порожнистому скрубєрі?

## РОЗДІЛ 3. УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ

### 3.1. Абсорбційні методи утилізації діоксиду сірки

#### 3.1.1. Фізична абсорбція

Абсорбція водою SO<sub>2</sub> супроводжується реакцією



Розчинність SO<sub>2</sub> у воді незначна. У зв'язку із цим для очищення потрібна велика її витрата і абсорбери з великими робочими об'ємами. Видалення SO<sub>2</sub> з розчину ведуть при нагріванні його до 100 °С. Таким чином, проведення процесу пов'язане зі значними енерговитратами.

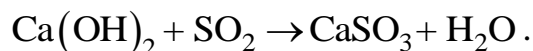
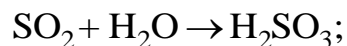
У Норвегії наприкінці ХХ сторіччя було розроблено процес "Flakt-Hydro", в якому як поглинач SO<sub>2</sub> використовують морську воду, що має слабколужне середовище. Завдяки цьому розчинність SO<sub>2</sub> у ній зростає. Гази спочатку очищають від золи в електрофільтрах або мультициклонах, а потім охолоджують у скрубери Вентурі водою. Абсорбцію SO<sub>2</sub> проводять у порожнистому скрубери, після якого газу нагрівають теплом гарячих потокових газів, частково відібраних після економайзера. Стічні води після скрубера й абсорбера обробляють повітрям для окислення сульфідних сполук у сульфатні та скидають назад у море.

#### 3.1.2. Хемосорбційні методи

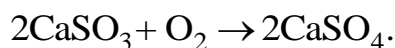
Очищення газів від діоксиду сірки проводять переважно хемосорбційними методами за допомогою вапна або вапняку.

Переваги цих методів – доступність і дешевизна абсорбентів, проста технологічна схема процесу, низькі капітальні та експлуатаційні витрати. Недоліки: невисока ефективність очищення, недостатній ступінь використання вапняку, утворення відходів у вигляді шламу або забрудненого гіпсу.

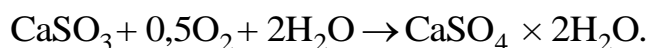
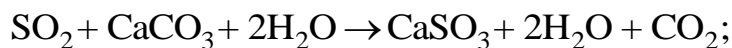
При абсорбції вапняним молоком процес протікає за реакціями:



Отриманий у процесі шлам або захоронюють після попереднього згущення, або переробляють на гіпс шляхом окислення сульфїту в сульфат повітрям за підвищеного тиску



У разі використання суспензій вапняку сумарні реакції мають вигляд:

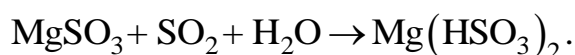
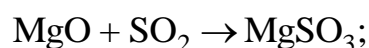


Ці методи класифікуються як nereкyперацийні, тобто методи, в яких поглинач не може бути регенований і знову спрямований на очищення.

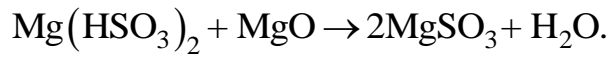
Одним із перспективних і дешевих nereкyперацийних методів очищення газів від діоксиду сірки є метод, заснований на використанні лужних стічних вод підприємств. При цьому досягається високий ступінь очищення газів і одночасна нейтралізація цих стоків.

До рекуперацийних методів очищення газів від  $\text{SO}_2$  з регенерацією хемосорбентів належать магнезитовий та цинковий методи, абсорбція хемосорбентами на основі натрію, подвійний лужний метод, аміачні методи, абсорбція ароматичними амінами.

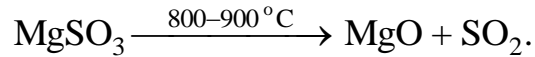
Магнезитові методи ґрунтуються на взаємодії  $\text{SO}_2$  із суспензією окису магнію і сульфїту магнію:



Бісульфїт магнію нейтралізується додаванням відповідної кількості свіжого окису магнію



Розчинність  $\text{MgSO}_3$  у воді обмежена, і він утворює осад у вигляді  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Осад піддають термічному розкладанню



Окис магнію повертається на абсорбцію, а  $\text{SO}_2$  перероблюється в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або сірку.

Технологічну схему магnezитового методу наведено на рис. 3.1.

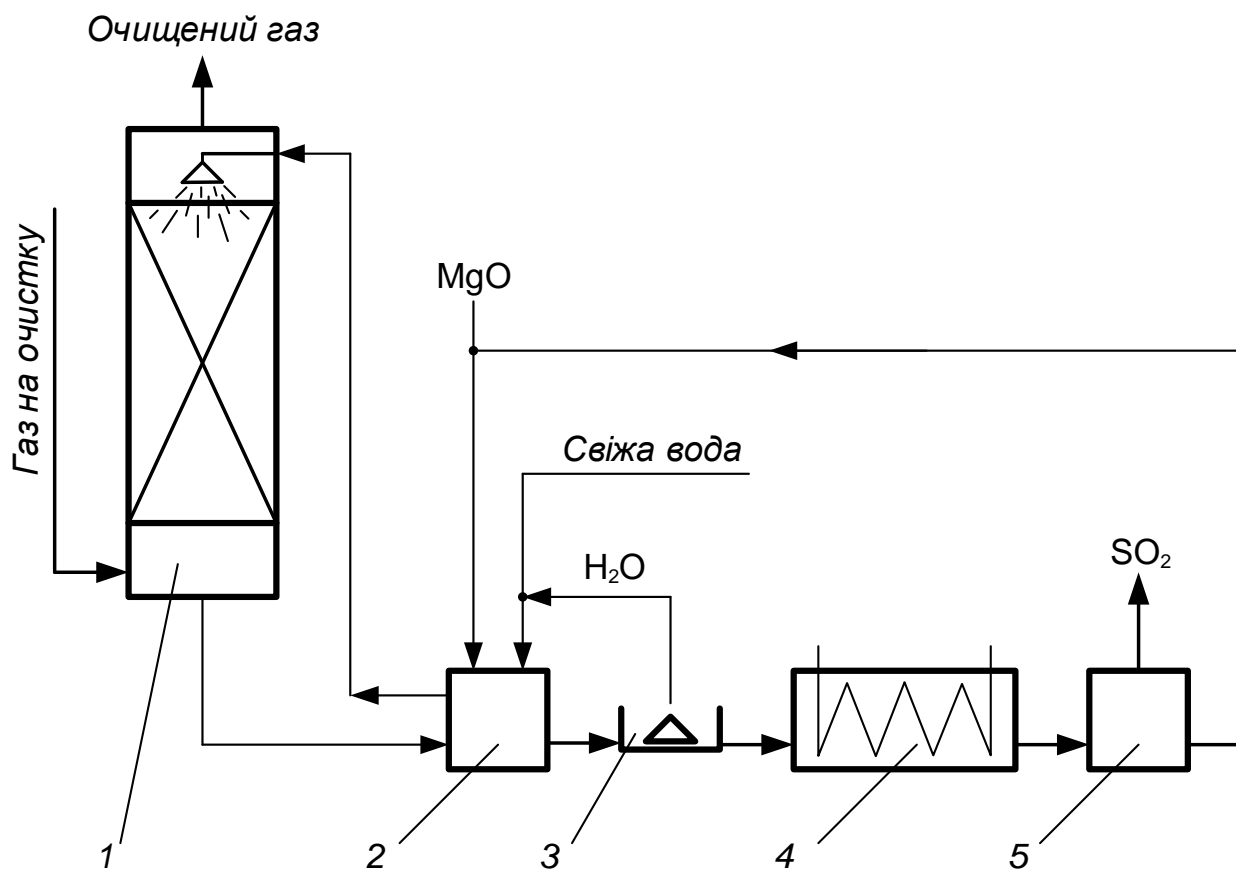
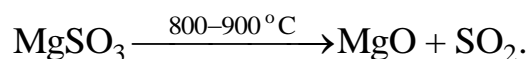


Рисунок 3.1 – Технологічна схема магnezитового методу:

1 – абсорбер Вентурі; 2 – нейтралізатор; 3 – центрифуга; 4 – сушарка; 5 – піч

Димові гази надходять в абсорбер Вентурі, зрошуваний суспензією, що циркулює. Утворений бісульфіт магнію нейтралізується додаванням свіжої  $\text{MgO}$ . З нейтралізатора частину суспензії виводять на центрифугу для відокремлення кристалів солей магнію. Зневоднення солей здійснюють у сушарках барабанного типу. Безводні кристали обпалюють в оберткових

печах або печах киплячого шару при 900 °С. При цьому відбувається реакція



Концентрація SO<sub>2</sub> у газах, що виходять з печі, становить 7–15 %. Газ охолоджується, очищається від пилу і сірчаноокислотного туману і спрямовується на переробку в сірчану кислоту. Вивантажений з печі продукт (86,1 % MgO та 8,4 % MgSO<sub>3</sub>) охолоджують до 120 °С, після чого спрямовують на абсорбцію.

Порівняно з вапняковим циклічний магнезитовий метод очищення має низку переваг:

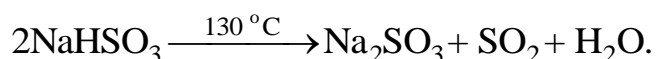
- можливість очищати великі об'єми газів;
- подавати гази на очищення без попереднього охолодження;
- отримувати як продукт утилізації сірчану кислоту.

Замість оксиду магнію може бути використано оксид цинку.

Значне поширення має сульфітний спосіб очищення від оксидів сірки (рис. 3.2), який здійснюють за низької температури (приблизно 40 °С) за реакцією



Після очищення розчин сульфіт-бісульфіту натрію надходить у випарник-кристалізатор, де під час нагрівання його до 110–130 °С відбувається розкладання бісульфіту на сульфіт натрію і двоокис сірки (зворотна реакція):



Випар, що складається із суміші двоокису сірки з парами води, охолоджується для конденсації парів води і подається на компримування як товарний продукт.

Утворений у вигляді кристалів сульфіт натрію окислюється до сульфату натрію і виводиться з системи, інша частина у вигляді розчину спрямовується знову до абсорберу.

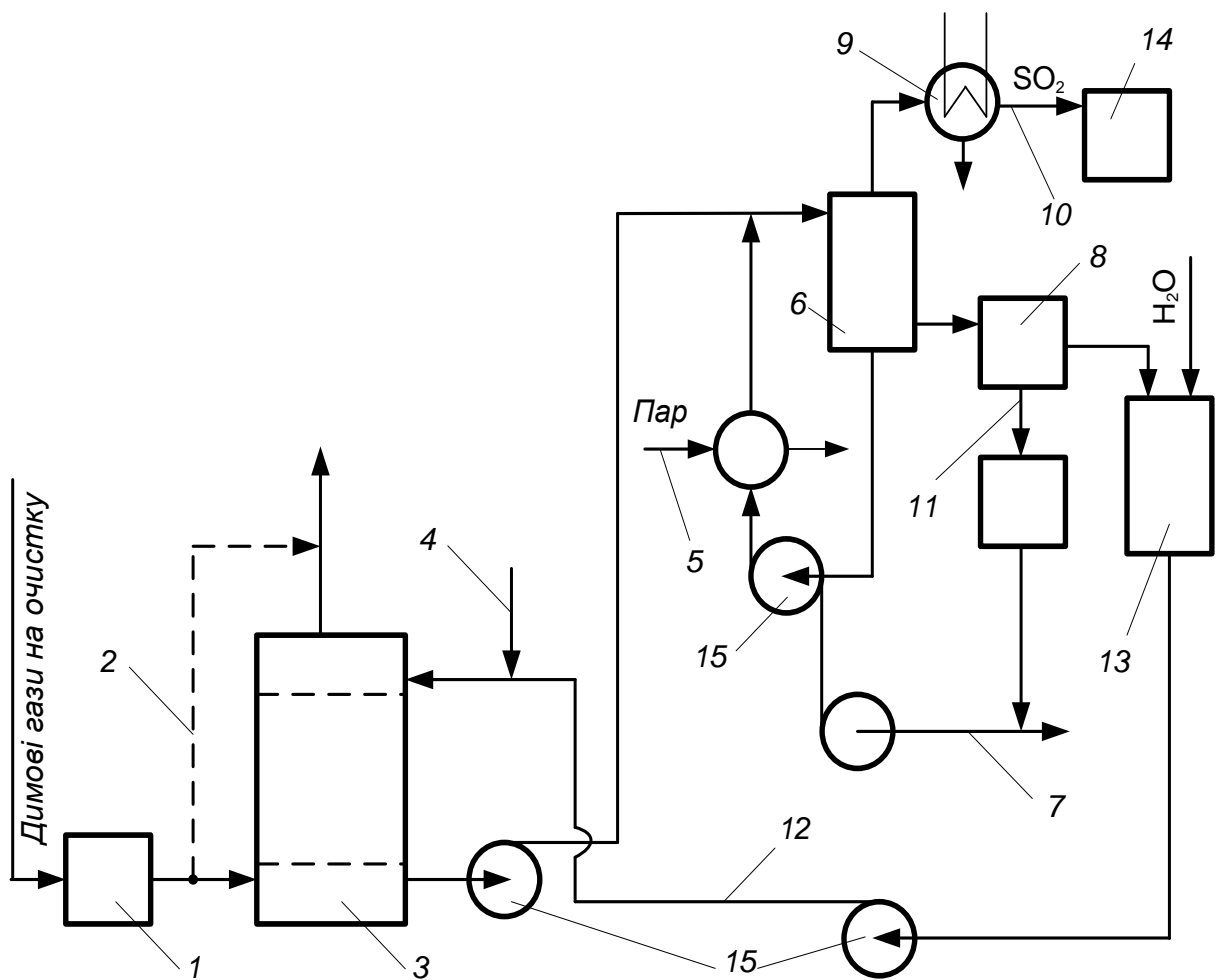
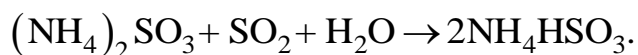
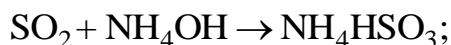


Рисунок 3.2 – Сульфітний спосіб очищення газів від  $\text{SO}_2$ :

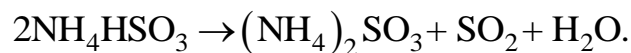
1 – сажовловлювач; 2 – байпас; 3 – скруббер; 4 – подача лугу; 5 – подача пари; 6 – кристалізатор; 7 – повернення; 8 – сепаратор солі; 9 – конденсатор; 10 –  $\text{SO}_2$  на виробництво  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 11 – відбір солі; 12 – подача реагенту на скруббер; 13 – ємність для приготування реагенту; 14 – установка для виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 15 – насоси

Ступінь очищення димових газів від  $\text{SO}_2$  досягає при цьому способі 90 %.

Високий ступінь уловлювання  $\text{SO}_2$  досягається при використанні аміачного способу. У цих методах поглинання  $\text{SO}_2$  досягається аміачною водою або водними розчинами сульфіт-бісульфіт амонію з подальшим його виділенням:



При нагріванні бісульфіт амонію розкладається



Недолік методу – значна витрата  $\text{NH}_3$ , складність схем уловлювання і складність регенерації поглинальних розчинів.

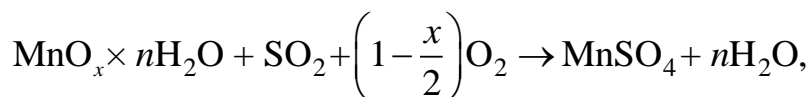
### 3.2. Адсорбційне очищення газів від діоксиду сірки

Недоліки абсорбційних методів очищення газів від сірчаного діоксиду призвели до розроблення процесів, що ґрунтуються на використанні твердих хемосорбентів шляхом їхнього введення в пилоподібній формі до топки та (або) газоходів теплоенергетичних агрегатів. Як хемосорбенти можуть бути використані вапняк, доломіт або вапно.

Поряд з переліченими хемосорбентами, як агенти для зв'язування діоксиду сірки можуть бути використані й деякі оксиди металів, найперспективнішими серед яких є оксиди: Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zr. Практичну реалізацію отримав окисно-марганцевий метод (метод фірми "Mitsubishi").

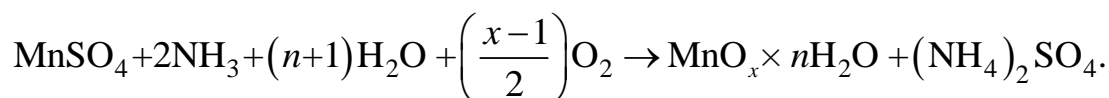
За цим методом гарячі димові гази ( $\approx 135$  C) обробляють оксидом марганцю у вигляді порошку (рис. 3.3).

У процесі контакту оксиду марганцю з діоксидом сірки і киснем відбувається реакція:



де  $x = 1,6-1,7$ .

Утворюваний сульфат марганцю після його виділення з газу обробляють у вигляді водної пульпи аміаком з метою регенерації оксиду марганцю



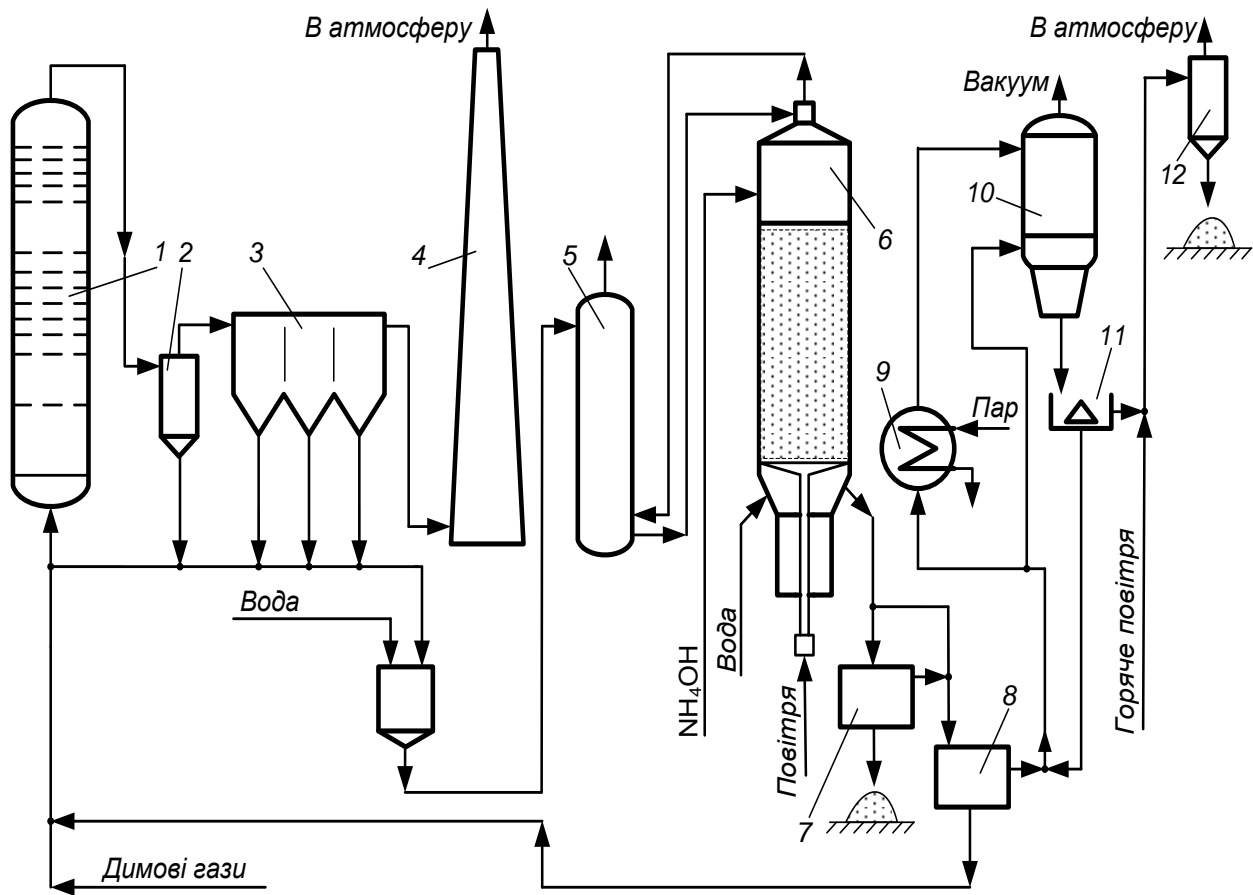


Рисунок 3.3 – Схема установки очищення димових газів від діоксиду сірки окисно-марганцевим методом:

- 1 – адсорбер; 2 – циклон; 3 – електрофільтр; 4 – димова труба; 5 – амонійний скруббер; 6 – реактор; 7 – сепаратор; 8 – фільтр; 9 – кип'ятильник;  
10 – кристалізатор; 11 – центрифуга; 12 – циклон

Відповідно до рис. 3.3 оксид марганцю, інжектований у димові гази, взаємодіє з діоксидом сірки, що міститься в них, у адсорбері. Гази, що виходять з адсорбера, звільняють від завислих домішок у циклоні та електрофільтрі, після чого через димову трубу з температурою  $\approx 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  очищені гази надходять до атмосфери.

Основну кількість хемосорбенту з циклона й електрофільтра знову спрямовують на контактування з димовими газами, а невелику його частину у вигляді водної пульпи з метою регенерації оксиду марганцю послідовно обробляють в амонійному скруббері та реакторі водним розчином аміаку й повітрям. Уловлену в процесі газоочищення сажу, що міститься в пульпі, яка



надходить із реактора, відокремлюють у сепараторі. Регенований оксид марганцю виділяють із розчину на фільтрі й спрямовують у голову процесу. Звільнений від зважених речовин розчин сульфату амонію через кип'ятильник передають на вакуум-кристалізацію. Кристали сульфату амонію, що утворюються, відокремлюють від маточного розчину на центрифугі й після висушування гарячим повітрям відокремлюють від останнього в циклоні.

За умови вмісту діоксиду сірки в газі, що подається на очищення, 0,15 % (об.) окисно-марганцевий метод відповідно до такої технології забезпечує його 90 %-ве вилучення.

Сухі процеси санітарного очищення газів від діоксиду сірки забезпечують можливість реалізації обробки газів за підвищених температур без зволоження очищуваних потоків, що дає змогу зменшити корозію апаратури, спрощує технологію газоочищення і скорочує капітальні витрати на неї. Разом із цим вони зазвичай передбачають можливість циклічного використання поглинача та (або) утилізацію продуктів процесу очищення газів.

Найбільшою мірою досліджено й випробувано у виробничих умовах вуглецеві поглиначі (здебільшого активне вугілля і напівкокси), які дають змогу проводити обробку газів за 110–150 °С.

Розроблені способи уловлювання діоксиду сірки вуглецевими адсорбентами, зважаючи на дефіцитність і високу вартість адсорбентів, можуть бути рекомендовані лише для оброблення відносно невеликих обсягів газів, що відходять, у виробництвах сірчаної кислоти, целюлози, на нафтопереробних підприємствах та в низці інших процесів.

Сорбційна здатність силікагелів за діоксидом сірки становить істотну величину. Регенерацію насиченого поглинача через його негорючість можна проводити нагрітим повітрям.

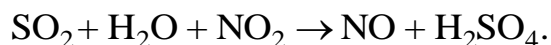
Як ефективні агенти уловлювання діоксиду сірки з газів, що відходять, зарекомендували себе кислотостійкі цеоліти, зокрема природні (здебільшого

кліноптилоліт\* і морденітвмісні\*\* породи). Утилізація відпрацьованих цеолітів залишається завданням, яке потребує ефективного вирішення, що поряд зі значними енерговитратами на десорбцію насичених поглиначів і низкою інших обставин стримує вирішення питань практичної реалізації процесів санітарного очищення газів від сірчаного діоксиду цеолітами.

Більшість сухих методів очищення газів від діоксиду сірки потребує значних витрат тепла на регенерацію. Їхня реалізація пов'язана також із підвищеними капітальними витратами з огляду на необхідність виконання адсорбційної апаратури з дорогих спеціальних матеріалів, оскільки вона призначається для роботи в умовах корозійних середовищ за підвищених температур. Це перешкоджає впровадженню адсорбційних процесів для очищення газів.

### **3.3. Каталітичне очищення газів від діоксиду сірки**

Розроблена технологія каталітичного очищення відхідних газів від діоксиду сірки ґрунтується на принципі окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , який використовується у виробництві сірчаної кислоти, нітрозним (баштовим) або контактним методом. У першому випадку до димових газів спалювання, які містять діоксид сірки й оксиди азоту, додатково вводять  $\text{NO}_2$ , що забезпечує (за температур близько  $140\text{ }^\circ\text{C}$  і відношення  $\text{NO}_2 : \text{SO}_2 \geq 2 : 1$ ) протікання реакції



Концентрація сірчаної кислоти, що утворюється, така, що за цих умов вона перебуває в пароподібному стані. Димові гази, що містять пари сірчаної кислоти, надходять на стадію окиснення  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2\text{O}_3$  введеним у них киснем повітря, а потім із них відмивають пари  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{N}_2\text{O}_3$  міцною (80 %-ною) сірчаною кислотою, що завершує очищення газів і призводить до утворення

---

\* Кліноптилоліт – мінерал, водний алюмосилікат лужних металів з групи цеолітів. Один із найпоширеніших природних цеолітів..

\*\* Морденіт – мінерал, водний алюмосилікат натрію, калію та кальцію каркасної будови, групи цеолітів.

нітрозилсірчаної кислоти. Продуванням останньої повітрям з неї виділяють  $\text{NO}_2$  з утворенням  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , основну частину якої повертають на відмивання димових газів, а її надлишок відводять як товарний продукт. Певну частину продувального повітря, що містить  $\text{NO}_2$ , вводять до димових газів, що надходять на очищення, а іншу його частину з'єднують із водою з метою отримання  $\text{HNO}_3$ . Газу азотно-кислотного виробництва, що містять  $\text{NO}$ , змішують із димовими газами, що підлягають очищенню.

Описана технологія під час обробки димових газів, що містять близько 0,3 %  $\text{SO}_2$ , 0,01 %  $\text{SO}_3$  і приблизно 0,06 %  $\text{NO}_x$ , забезпечує 95 %-ве очищення від оксидів сірки та 75 %-ве видалення  $\text{NO}_x$  з отриманням 80 %-ої сірчаної кислоти та 50 %-ої азотної кислоти.

Відповідно до другого методу димові газу, на 99 % звільнені від летючої золи, за температури  $450^\circ\text{C}$  подають у реактор, в якому на ванадієвому каталізаторі  $\text{SO}_2$  окислюють у  $\text{SO}_3$  киснем, що міститься в газах. Конвертовані газу охолоджують до  $230^\circ\text{C}$ , промивають в абсорбері сірчаною кислотою і після уловлювання у волокнистому фільтрі сірчано-кислотного туману викидають в атмосферу через димар. Продуктом процесу газоочищення є сірчана кислота середньою концентрацією 80 %.

В іншому варіанті цього методу в конвертовані на ванадієвому каталізаторі димові газу вводять аміак. Утворений при цьому аерозоль сульфату амонію видаляють з оброблюваних газів в електрофільтрі, спрямовуючи знешкоджений газовий потік у димову трубу.

Існує технологія каталітичної десульфурізації промислових газів і газів, що відходять, які містять оксиди сірки і сірководень, з отриманням товарної сірчаної кислоти (рис. 3.4). Ефективність очищення газів у процесі становить щонайменше 95 %.

Високоєфективне очищення газів від сірчистих сполук забезпечується шляхом каталітичної конверсії їх у триоксид сірки з подальшим отриманням товарної концентрованої сірчаної кислоти.

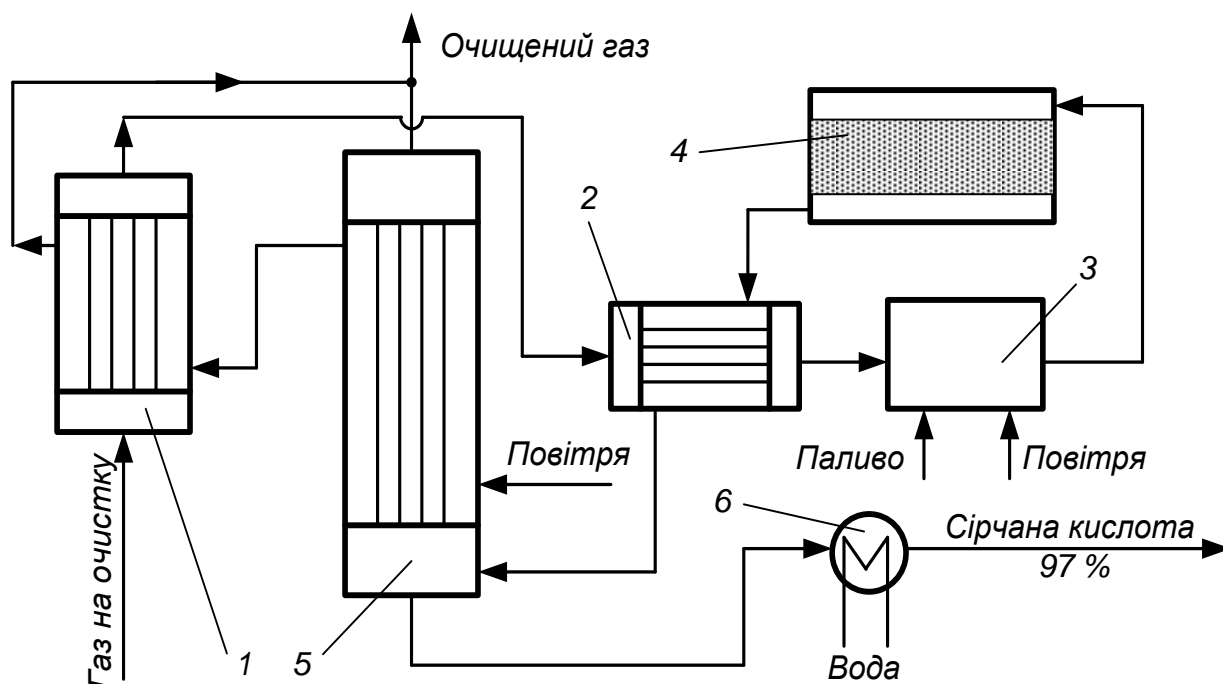
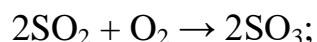
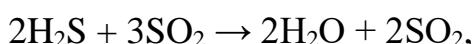


Рисунок 3.4 – Технологічна схема установки для очищення газів від сірчистих сполук:

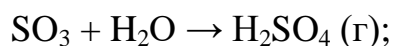
- 1, 2 – теплообмінники-рекуператори; 3 – підігрівач; 4 – каталітичний реактор;  
 5 – баштовий апарат для виділення сірчаної кислоти (конденсатор-концентратор);  
 6 – теплообмінник

Процес відбувається за такими стадіями:

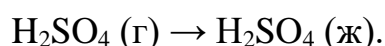
- каталітичне окислення сірчистих компонентів



- гідроліз триоксиду сірки



- конденсація сірчаної кислоти



Очищений газ послідовно підігрівається в теплообмінниках-рекуператорах 1 і 2 і підігрівачі 3 до температури  $\approx 420$  °C і надходить до реактора 4, де відбувається каталітичне окислення сірчистих компонентів газу до триоксиду сірки. Газ, що виходить з реактора 4, охолоджується в

рекуператорі 2, і триоксид сірки, що міститься в ньому, гідролізується в газоподібну сірчану кислоту. Якщо газ не містить парів води, до нього додають пару, при цьому температуру газу підтримують таким чином, щоб вона була значно вищою за точку роси сірчаної кислоти. Концентрована сірчана кислота виділяється в башті 5, яка є конденсатором-концентратором. Очищений газ, що містить сірчану кислоту, проходить трубним простором і охолоджується атмосферним повітрям або газом, що надходить на очищення і скеровується у міжтрубний простір. Сірчана кислота збирається на дні вежі і через пластинчастий теплообмінник-охолоджувач 6 відкачується до накопичувальної ємності. Концентрація отриманої сірчаної кислоти становить 93–98 %.

Повітря, нагріте в башті 5, використовується для підігріву газу, що надходить на очищення в рекуператор 1, а потім спрямовується на змішування з очищеним газом, що відходить на викид у трубу.

### **Контрольні запитання до розділу 3**

- 1. Опишіть нерекупераційні абсорбційні методи утилізації діоксиду сірки.*
- 2. У чому полягає магнезитовий метод рекуперації діоксиду сірки?*
- 3. Опишіть технологічну схему сульфитного способу очищення газів від діоксиду сірки.*
- 4. Опишіть хімізм і установку окисно-марганцевого методу утилізації діоксиду сірки.*
- 5. Які поглиначі застосовують для утилізації діоксиду сірки методом фізичної адсорбції?*
- 6. Опишіть технологію каталітичного методу утилізації діоксиду сірки за нітрозним способом.*
- 7. Опишіть технологію каталітичного методу утилізації діоксиду сірки за контактним способом.*
- 8. Опишіть технологію каталітичної десульфуризації промислових газів і газів, що відходять, які містять оксиди сірки та сірководень, з отриманням товарної сірчаної кислоти. Охарактеризуйте основні стадії процесу.*

## РОЗДІЛ 4. УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ СІРКОВОДНЮ

### 4.1. Абсорбційне очищення від сірководню

Сірководень міститься як домішка в природному газі та нафтових, коксохімічних газах, виділяється під час випарювання целюлозних лугів. Технологічні та топкові гази, що містять сірководень, дуже корозійноагресивні.

Для очищення газів від сірководню застосовують різні хемосорбційні методи. Характеристика абсорбентів сірководню та параметри процесів наведені в табл. 4.1.

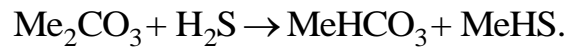
Таблиця 4.1 – Характеристика абсорбентів сірководню та параметри процесу

Абсорбент	Ємність поглинача, моль/моль	Концентрація поглинача в розчині		Температура абсорбції, °С	Ступінь абсорбції, %
		%	г/л		
Миш'яково-содовий	1/1	17,38	–	20–45	92–98
Миш'яково-поташний	3/1	–	16–18	35–50	94–99
Етаноламіни	1/2	–	10–15	20–50	96–98
Нормальний метил-2-піролідон	–	–	–	26–40	96–98
Содовий	–	15–18	–	40	90
Поташний	–	20–25	–	40–50	90–98
Ціаномід кальцію	3/1	–	150–200	30–45	98–99
Розчини соди та сульфату нікелю	–	15–25	–	30–40	95–97
Розчин фосфату калію	1/1	40–50	–	20–40	92–97
Аміачний розчин	1/1	5–15	2	20–30	85–90

#### 4.1.1. Вакуум-карбонатні методи

У цих методах сірководень поглинається з газів водним розчином карбонату натрію або калію. Потім розчин регенерують нагріванням під вакуумом, охолоджують і знову повертають на абсорбцію.

Підґрунтям цих методів є реакція



Технологічну схему очищення газу від сірководню вакуум-карбонатним методом з отриманням із сірководню сірчаної кислоти наведено на рис. 4.1.

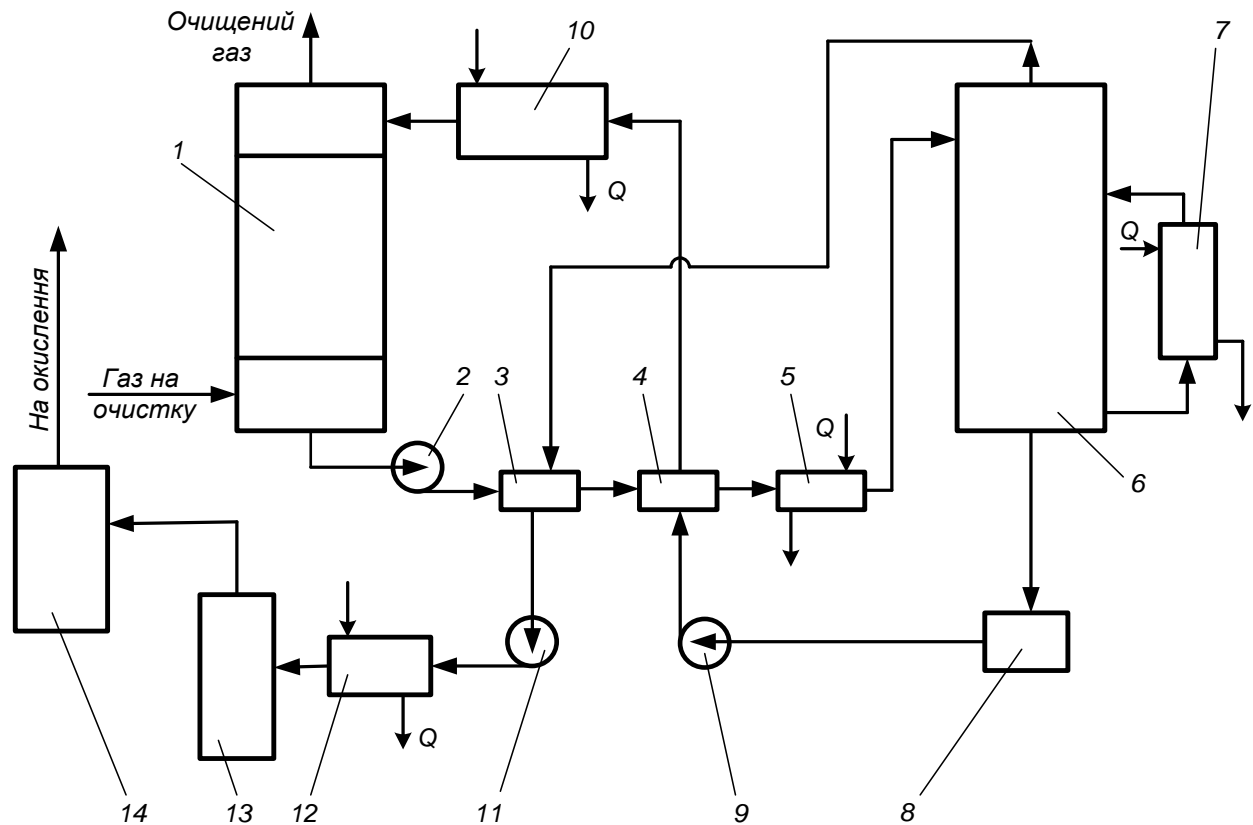


Рисунок 4.1 – Схема установки очищення газу від сірководню вакуум-карбонатним методом:

1 – абсорбер; 2, 9 – насоси; 3 – холодильник-конденсатор; 4 – теплообмінник;  
5 – підігрівач; 6 – регенератор; 7 – циркуляційний підігрівач; 8 – збірник;  
10 – холодильник; 11 – вакуум-насос; 12 – холодильник; 13 – піч; 14 – котел-утилізатор

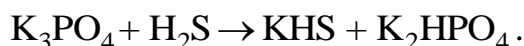
Після очищення газу в абсорбері розчин надходить до холодогенератора-конденсатора, де його підігривають завдяки теплу конденсації парів, що виділяються під час регенерації поглинального розчину. Потім розчин проходить теплообмінник і підігривач і надходить до



регенератору. Розчин регенерують кип'ятінням під вакуумом (15,6 кПа). Регенований розчин спрямовують у ємність, а потім крізь теплообмінник і холодильник – на зрошення абсорбера. Пари сірководню й води, що виділяються під час регенерації розчину, відсмоктують вакуум-насосом через конденсатор-холодильник, де конденсується значна частина парів води. Далі пари надходять у холодильник, а потім у піч для спалювання сірководню. З печі газова суміш, що складається з діоксиду сірки, водяної пари, кисню та інертних газів, за температури 900 °С надходить до котла-утилізатора, де охолоджується до 440–450 °С, а потім спрямовується на окиснення в контактний апарат. Після окислення газу спрямовують на абсорбцію для отримання сірчаної кислоти.

#### *4.1.2. Фосфатний процес*

Для абсорбції сірководню фосфатним методом застосовують розчини, що містять 40–50 % фосфату калію

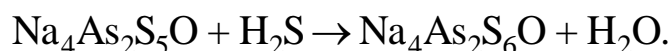


З розчину сірководень видаляють кип'ятінням при 107–115 °С. Розчини стабільні, не утворюють продуктів, що погіршують їхню якість. Перевагою процесу є також селективність розчину до сірководню в присутності  $\text{SO}_2$ .

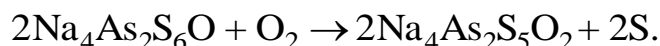
#### *4.1.3. Миш'яково-лужні методи*

Залежно від абсорбенту ці методи поділяються на миш'яково-содовий і миш'яково-аміачний. Для приготування абсорбентів миш'як ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) розчиняють у розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Абсорбція відбувається за реакцією



Під час регенерації отриманої солі киснем повітря виділяється сірка:

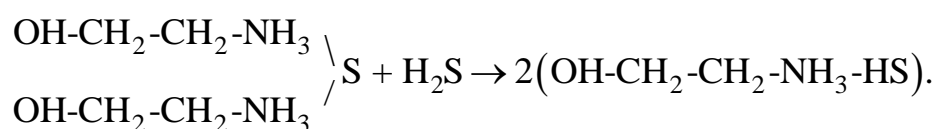
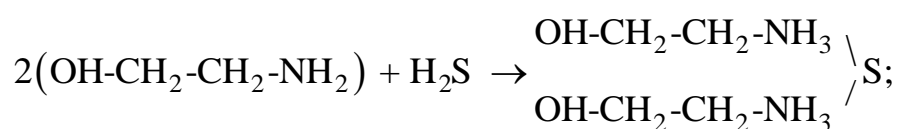


Сірку відокремлюють від розчину, а регенований розчин повертають на абсорбцію.

#### 4.1.4. Абсорбція етаноламінами

У цих методах сірководень і діоксид вуглецю поглинаються розчинами моноетаноламіну (МЕА) або триетаноламіну. Переважно використовують 15–20 %-вий водний розчин МЕА, оскільки він має більшу поглинальну здатність на одиницю маси розчинника, більшу реакційну здатність і легко регенерується.

У процесі поглинання відбуваються реакції:



За температури 25–40 °С напрямок реакції поглинання зліва направо, з підвищенням температури до 90 °С і вище напрямок – справа наліво з видаленням з розчину сірководню й діоксиду вуглецю. Це пов'язано з тим, що розчин поступово втрачає свої лужні властивості, а утворені сульфідні і карбонатні амінів дисоціюють із виділенням сірководню і діоксиду вуглецю в газову фазу.

Основними апаратами етаноламінового очищення газів є абсорбер і десорбер колонного типу з насадкою або тарілками. Технологічну схему типової установки очищення вуглеводневих газів від сірководню й діоксиду вуглецю розчином МЕА наведено на рис. 4.2. Продуктивність установки за сировиною – 170 тис. т/рік.

Очищення газу відбувається за двома етапами.

Газ, що надходить на очищення, потрапляє в сепаратор для відділення супутнього йому конденсату. Газ, що виходить з верху сепаратора 1,

спрямовується в низ абсорбційної колони 2, де, піднімаючись угору, він контактує на тарілках (або насадці) з 15–17 %-вим водним розчином МЕА, який подають у колону зверху.

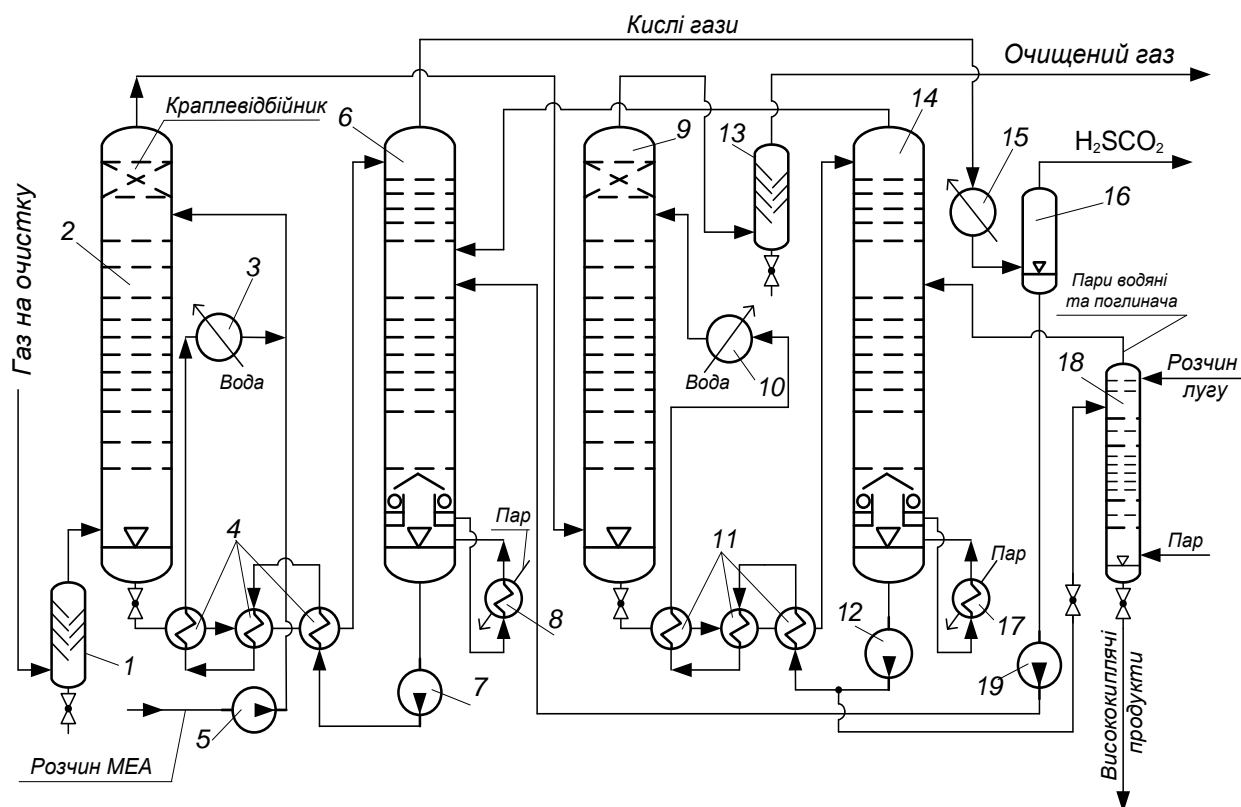


Рисунок 4.2 – Технологічна схема установки етаноламінового очищення газів: 1, 13 – гідросепаратори; 2, 9 – абсорбційні колони; 3, 10, 15 – водяні холодильники; 4, 11 – теплообмінники; 5, 7, 12, 19 – насоси; 6, 14 – десорбери; 8, 17 – парові кип'ятильники; 16 – газоводовіддільник; 18 – відгінна колона

У колоні є 22–24 ситчасті тарілки (або 15 м насадки з кілець Рашига). Насадковий абсорбер перевершує тарілчастий за швидкістю абсорбції та коефіцієнтом масопередавання майже вдвічі. Температура в колоні 2 від 25 до 40 °С, тиск 1,47–1,57 МПа.

Частково очищений газ виводиться з колони зверху й подається в низ абсорбційної колони 9. На верх цієї колони вводиться 10–12 %-ний розчин МЕА. Пристрій колони 9 аналогічний пристрою колони 2. Температура в колоні 20–40 °С, тиск 1,37–1,47 МПа.

Насичений розчин МЕА, що виходить з низу колони 2, послідовно

нагрівається в теплообмінниках 4 до 80–90 °С регенованим розчином МЕА та надходить до десорберу 6. Десорбер являє собою колонний апарат, обладнаний 14–16 ситчастими або жолобчастими тарілками, що працює за тиску 0,15–0,20 МПа. Низ колони відгороджений глухою тарілкою, з якої розчин МЕА перетікає в кип'ятильник 8, де підігрівається й з температурою близько 130 °С повертається в колону 2 під глуху тарілку. У десорбері видаляються залишки сірководню й діоксиду вуглецю.

Регенований розчин МЕА насосом 7 скеровується в теплообмінники 4, водяний холодильник 3 і з температурою 20–30 °С повертається в колону 2. Туди ж насосом 5 подається свіжий розчин МЕА. Очищений вуглеводневий газ, що виходить з верху абсорбційної колони 9, проходить сепаратор 13 і виводиться з установки. Насичений розчин МЕА з низу колони 9 нагрівається в теплообмінниках 11 і проходить регенерацію в десорбері 14. Регенований розчин МЕА з низу десорбера 14 забирається насосом 12, прокачується через теплообмінники 11 та холодильник 10 і повертається на абсорбцію в колону 9. Низ десорбера 14 підігрівається завдяки теплу кип'ятильника 17. Сірководень і діоксид вуглецю, що виходять з верху десорбера 14, скеровуються в десорбер 6. Разом із десорбованими  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$  після I ступеня очищення газу проходять водяний холодильник 15, де конденсується водяна пара, що потрапляє до газоводвіддільника 16. З верху газосепаратора виводяться кислі газу (сірководень, діоксид вуглецю та домішки), а знизу – водний конденсат, який насосом 19 спрямовується в десорбер 6.

У результаті побічних реакцій МЕА з діоксидом вуглецю й наявним у вуглеводневому газі киснем, сірковуглецем, тіооксидом вуглецю та іншими сполуками утворюється складна суміш, що має високу температуру кипіння. З сірководнем, наприклад, за наявності кисню утворюється тіосульфат, що не регенується в умовах очищення МЕА. Кількість побічних продуктів, що утворюються, приблизно 0,5 % (мас.) на циркулюючий розчин МЕА. Щоб уникнути накопичення в системі продуктів, що не регенуються, частина

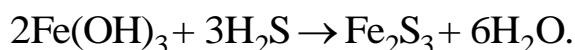
розчину МЕА з низу десорбера 14 насосом 12 спрямовується на розгонку в колону 18 (часто замість колони ставлять періодично діючий перегінний куб), куди подається розчин лугу. Водяні пари МЕА, що виділилися під час розгонки, повертаються в десорбер 14, залишок висококиплячих продуктів скидається в каналізацію.

Температура у відгінній колоні вгорі 170 °С, внизу 200 °С. Досить часто розгонку здійснюють під вакуумом.

#### 4.2. Адсорбційне очищення від сірководню

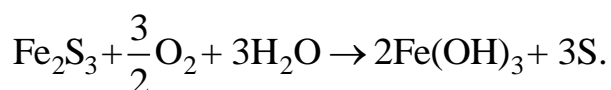
Найглибше очищення газів від H<sub>2</sub>S забезпечують адсорбційні методи з використанням гідроксиду заліза, активного вугілля, цеолітів та інших поглиначів.

Процес очищення газів від H<sub>2</sub>S гідроксидом заліза використовується давно. Під час проходженні газу через шар гідроксиду заліза H<sub>2</sub>S поглинається



Одночасно утворюється певна кількість FeS.

Наявний в очищуваному газі кисень окислює сульфідну сірку з утворенням гідроксиду заліза



У сучасній промисловій практиці поглинальну масу готують із болотяної руди або відходів виробництва глинозему, з бокситів – червоних шламів вологістю 50–55 %, що містять 45–48 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на суху речовину).

Червоні шлами використовують у процесі газоочищення без попередньої підготовки. Болотяну руду попередньо подрібнюють до розмірів зерен 6–8 мм, перемішують із тирсою в об'ємній пропорції 1 : 1 і невеликою кількістю гашеного вапна для створення лужного середовища. Перед

розміщенням у реакторі приготувану таким чином суміш змочують водою до вмісту вологи 30–50 %.

Очищення проводять при тиску, що близький до атмосферного, і температурі 28–30 °С в ящиківих (прямокутні ящики, усередині яких на дерев'яних знімних ґратах розміщують від 2 до 6 шарів поглинальної маси), ящиківих-баштових і, найчастіше за великих об'ємів газів, які очищують, у баштових реакторах, що включають 10–12 кошиків (царг) багатогранної або округлої форми, що розміщені одна над одною, на ґратах яких розміщують шар поглиначів заввишки до 0,4 м. У газ, що подається на очищення, за необхідності вводять повітря для того, щоб концентрація кисню в газі не перевищувала 1 %.

Процес відбувається в масі поглиначів аж до накопичення в ньому сірки (40–50 %), після чого поглинач підлягає заміні через різке зниження його поглинальної здатності завдяки обволіканню частинок активного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  сіркою, що накопичилася.

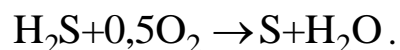
Рекуперацію сірки з відпрацьованого поглиначів зазвичай проводять шляхом його випалювання, спрямовуючи гази, що утворюються в цьому процесі, у сірчано-кислотне виробництво. У деяких випадках використовують обробку відпрацьованого поглиначів розчинниками (сірковуглецем, тетрахлоретиленом) з подальшим відокремленням екстрагованої сірки кристалізацією або відгонкою розчинника.

На практиці концентрація газів за  $\text{H}_2\text{S}$  досягає 20–25 г / г/м<sup>3</sup>. Під час обробки таких газів вважають доцільним вилучення основної кількості  $\text{H}_2\text{S}$  шляхом абсорбції з подальшим доочищенням гідроксидом заліза, що забезпечує можливість досягнення залишкової концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  у газі до 0,02 г/м<sup>3</sup>.

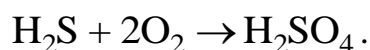
Ефективним поглиначем  $\text{H}_2\text{S}$  є активоване вугілля.

Присутність в очищуваному газі кисню є необхідною умовою реалізації процесу, в якому поряд із поглинанням  $\text{H}_2\text{S}$  відбувається окиснення останнього в адсорбенті, що супроводжується виділенням тепла (220 кДж на

1 моль H<sub>2</sub>S)



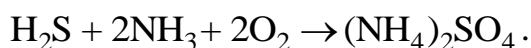
Одночасно із цим процесом в адсорбенті відбувається також екзотермічна (790 кДж на 1 моль H<sub>2</sub>S) каталітична реакція перетворення H<sub>2</sub>S на сірчану кислоту



Кількісна частка останньої реакції тим вища, чим більше важких металів, зокрема заліза, міститься в мінеральній складовій активованого вугілля; вона може становити понад третину щодо поглинутого H<sub>2</sub>S.

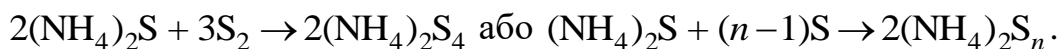
Висока екзотермічність процесів окислення H<sub>2</sub>S за значних концентрацій його в газах, що очищуються, зумовлює інтенсивне розігрівання шару поглинача та пов'язаний із цим ризик займання активованого вугілля. У зв'язку із цим використання активованого вугілля для очищення газів від H<sub>2</sub>S зазвичай обмежують газами, що містять до 5 г/м<sup>3</sup> цього забруднювача, хоча відомі реалізовані у промисловій практиці процеси поглинання активованим вугіллям H<sub>2</sub>S із газів із високою його концентрацією (10–13 г/м<sup>3</sup>).

Для нейтралізації сірчаної кислоти, що утворюється у вугіллі, може бути використаний розчин карбонату натрію (сода) або газоподібний аміак. Використання останнього більш ефективно, оскільки для вимивання водою з вугілля амонійних солей потрібна менша її витрата. Крім того, аміак інтенсифікує окислення H<sub>2</sub>S, тому його можна вводити до очищуваного газу з метою забезпечення протікання реакції, паралельної основній реакції окислення:



Сіркостійність активованого вугілля, що використовується для очищення газів від H<sub>2</sub>S, становить 200–520 кг/м<sup>3</sup>. За висоти шару вугілля понад 1 м досяжний ступінь насичення поглинача перевищує 90 %. Регенерацію

насиченого вугілля найчастіше проводять розчином сульфїду амонїю, який готують пропусканням через амїачну воду газоподїбного  $\text{H}_2\text{S}$  (110–120 кг/м<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$  і 75–80 кг/м<sup>3</sup> сульфїдної сїрки). Під час регенерації відбувається реакція



Утворений розчин багатосїрчистого амонїю (200–250 кг/м<sup>3</sup> S) обробляють гострою парою за температури 125–130 °C під тиском  $(1,6\text{--}1,9) \times 10^5$  Па з метою видїлення сїрки



В умовах такої обробки розкладається і  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , тому пари  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , що утворюються, конденсують і повертають у процес. Одержувану рїдку сїрку (99,92–99,97 % S) відокремлюють від розчину декантацією. Екстраговане вугїлля звільнюють від сульфїдної сїрки промиванням його водою, відпарюють для видалення амонїйних солей і сушать.

Безперервний процес очищення газів від  $\text{H}_2\text{S}$  за використанням псевдозрїдженого шару активного вугїлля наведено на рис. 4.3.

Для екстракції сїрки з вугїлля в деяких випадках застосовують ксилол, використовуючи суттєву рїзницю розчинності в ньому сїрки за звичайних і підвищених температур. Обробку вугїлля ксилолом здїснюють за температури 100–110 °C і тиску  $2,5 \times 10^5$  Па. При подальшому охолодженні витяжки до 30 °C з неї видїляють застиглу сїрку. Екстраговане вугїлля обробляють парою для звільнення від ксилолу, промивають водою для видалення інших продуктів перетворень, що відбуваються на вугїллі, і знову пропарюють.

Ефективним засобом очищення газів від полярних сполук, зокрема  $\text{H}_2\text{S}$ , є синтетичні цеолїти (NaA, CaA, NaX), поглинання яких за цією складовою може досягати 14–16 г на 100 г поглинача залежно від його концентрації в очищуваному газі. Зї збїльшенням температури цей показник синтетичних цеолїтів зменшується, залишаючись проте досить високим. При тому самому вмісті  $\text{H}_2\text{S}$  у газах і температурі 150 °C він досягає 0,2–7,5 г на 100 г



поглинач. Крім високої поглинальної здатності, за низьких концентрацій  $H_2S$  у газових потоках ці адсорбенти характеризуються селективністю його вилучення, зокрема, за одночасної присутності  $CO_2$ .

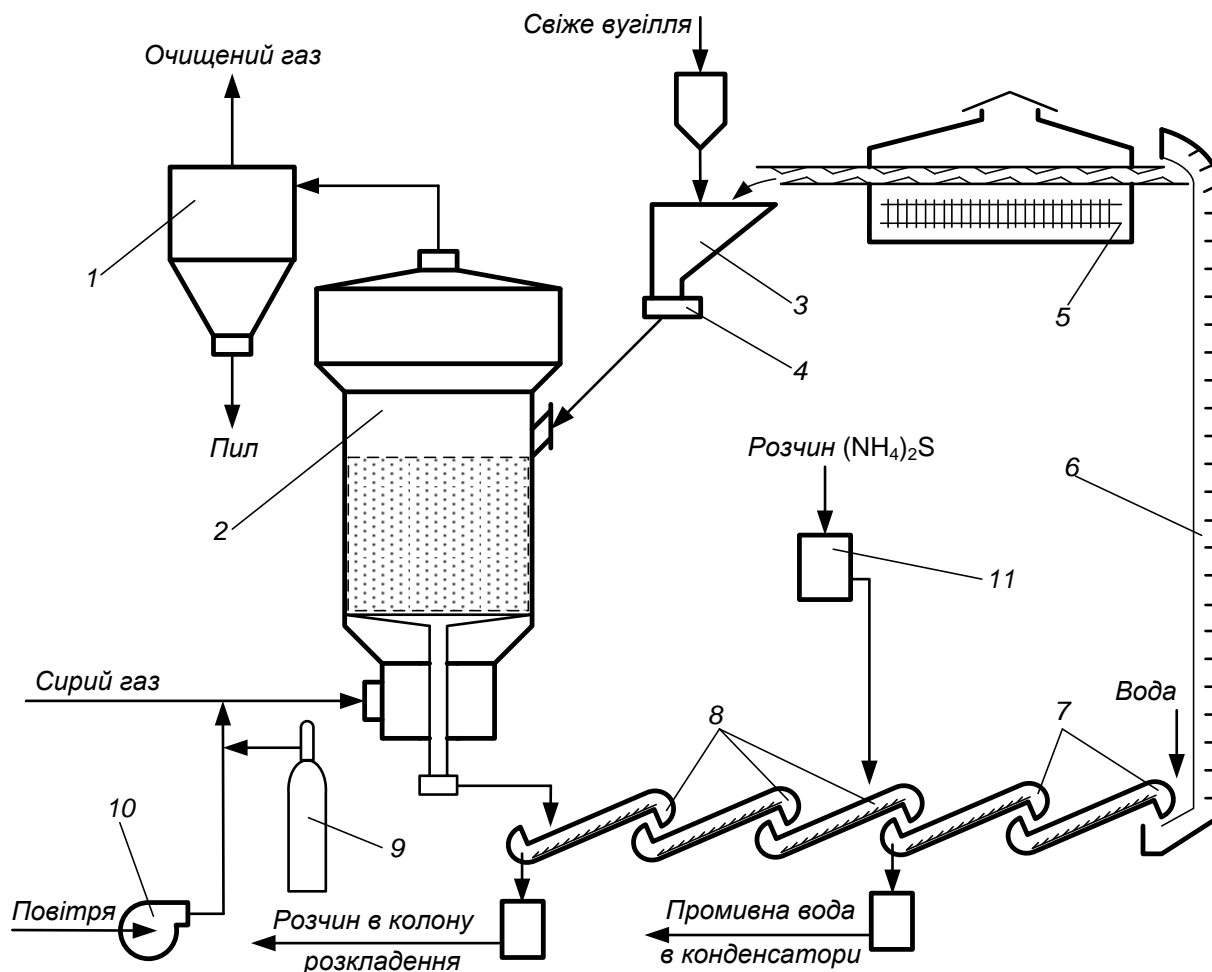


Рисунок 4.3 – Схема установки очищення газу від сірководню в псевдозрідженому шарі вугілля:

- 1 – пилловловлювач; 2 – реактор; 3 – бункер; 4 – живильник; 5 – сушарка;  
 6 – елеватор; 7 – відділення промивання; 8 – відділення екстракції сірки;  
 9 – балон з аміаком; 10 – повітрорудувка; 11 – бак з розчином  $(NH_4)_2S$

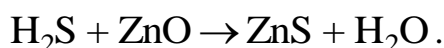
У практиці технологічного очищення газів від  $H_2S$  використовують різні прийоми регенерації насичених цеолітів:

- обробку їх діоксидом сірки за  $315\text{ }^\circ\text{C}$  (цеоліт каталізує процес утворення з  $H_2S$  і  $CO_2$  води й елементарної сірки, пари якої конденсують із подальшим спалюванням третини рідкої сірки до  $SO_2$ );
- десорбцію водяною парою;

- продування очищеними від  $\text{H}_2\text{S}$  газами з температурою 300–350 °С із подальшим промиванням газів десорбції водою та спрямуванням їх у цикл.

Практичне використання синтетичних цеолітів для вирішення завдань санітарного очищення від  $\text{H}_2\text{S}$  газових викидів промислових виробництв стримується значною вартістю цих адсорбентів і деякими іншими факторами.

У практиці очищення від  $\text{H}_2\text{S}$  технологічних газів знаходять застосування твердофазові поглиначі, одержувані на основі оксиду цинку



Реакція практично необоротна в інтервалі температур 200–500 °С, тому необхідне попереднє нагрівання газових потоків, що піддаються обробці. Відпрацьовані поглиначі зазвичай не регенерують, хоча відновлення їхньої поглинальної здатності, що ускладнює і робить дорожчими відповідні процеси, можливе, зокрема, завдяки окисненням сульфідів киснем за температури 500–550 °С.

#### **4.3. Установа виробництва сірки з технічного сірководню**

На нафтопереробних заводах (НПЗ) сірку отримують із технічного сірководню. На українських НПЗ сірководень здебільшого виділяють за допомогою 15 %-ного водного розчину МЕА з відповідних потоків з установок гідроочищення й гідрокрекінгу. Блоки регенерації сірководню з насичених розчинів МЕА монтують на установках гідроочищення дизельного палива, гасу або бензину, гідрокрекінгу або безпосередньо на установках виробництва сірки, куди збирають розчини МЕА, які містять сірководень.

Регенований МЕА повертається на установки гідроочищення, де знову використовується для вилучення сірководню. На установках виробництва сірки використовують сірководневмісний газ, у якому не менше

83,8 % (об.) сірководню. Вміст вуглеводневих газів у сировині має бути не більше 1,64 % (об.), парів води (за 40 °С і 0,05 МПа) – не більше 5 % (об.) і діоксиду вуглецю не більше 4,56 % (об.). На установках виробляють високоякісну сірку з її вмістом щонайменше 99,98 % (мас.); інші сорти містять сірку щонайменше 99,0 і 99,85 % (мас.). Вихід сірки від її потенційного вмісту в сірководні становить 92–94 % (мас.). Зі збільшенням концентрації сірководню в сировині, наприклад до 90 % (об.), вихід сірки від потенціалу збільшується до 95–96 % (мас.).

Основні стадії процесу виробництва сірки з технічного сірководню:

- термічне окиснення сірководню киснем повітря з отриманням сірки та сірчаного діоксиду;
- взаємодія сірчаного діоксиду з сірководнем у реакторах (конверторах), завантажених каталізатором.

Процес термічного окислення протікає в основній топці, змонтованій в одному агрегаті з котлом-утилізатором. Змішування й нагрівання сірководню та діоксиду сірки здійснюється в допоміжних топках. Каталітичне виробництво сірки зазвичай проводять у два етапи. Як і термічне, каталітичне виробництво сірки здійснюється за невеликого надлишкового тиску. Технологічну схему установки виробництва сірки наведено на рис. 4.4.

Сировина – сірководневмісний газ (технічний сірководень) – звільнюється від застосованого МЕА й води в приймачі 1 і нагрівається до 45–50 °С у паропідігрівачі 2. Потім 89 % (мас.) від загальної кількості сірководневмісного газу вводиться через направляючу форсунку в основну топку 4. Крізь ту саму форсунку повітродувкою 5 до топки подається повітря. Витрату сировини й задане об'ємне співвідношення повітря : газ, що дорівнює (2–3) : 1, підтримуються автоматично.

Температура на виході технологічного газу з основної топки вимірюється термопарою або пірометром.

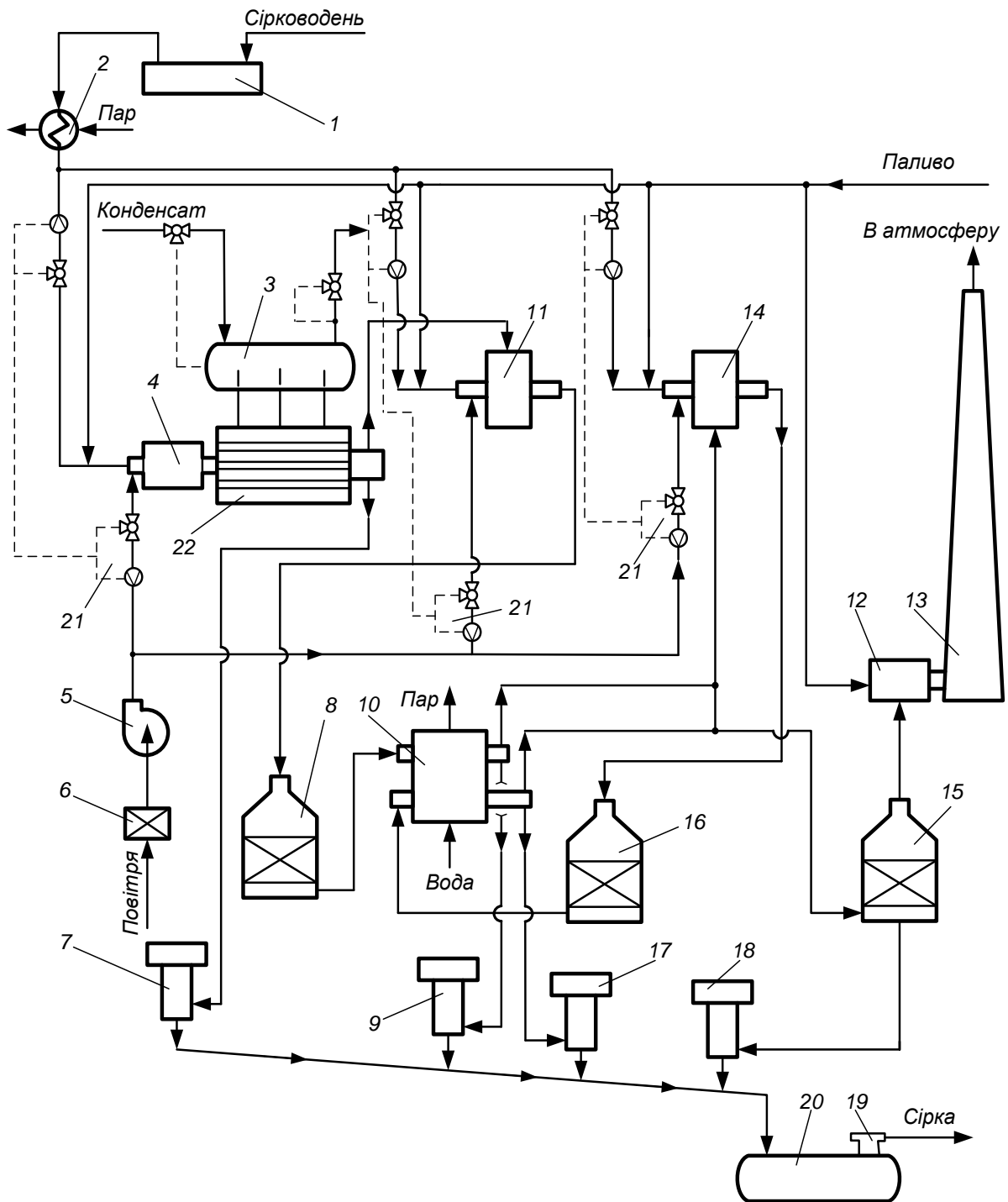


Рисунок 4.4 – Технологічна схема установки виробництва сірки з технічного сірководню:

- 1 – приймач; 2 – паровий підігрівач; 3 – деаератор; 4 – основна топка;  
 5 – повітродувка; 6 – фільтр; 7, 9, 17, 18 – гідравлічні затвори; 8 – реактор I ступеня; 10 – конденсатор-генератор; 11, 14 – топки; 12 – піч допалювання;  
 13 – димова труба; 15 – сірковловлювач; 16 – реактор II ступеня; 19 – насос;  
 20 – сховище сірки; 21 – регулятори витрати з блоками співвідношення повітря-сировина; 22 – котел-утилізатор основної топки

Потім газ охолоджується послідовно всередині першого, а потім другого конвективного пучка котла-утилізатора 22 основної топки. Конденсат (хімічно очищена вода) надходить до котла-утилізатора з деаератора 3, з верхньої частини якого відводиться отримана водяна пара.

У котлі-утилізаторі основної топки виробляється пара з тиском 0,4–0,5 МПа, яка використовується в паросупутниках\* трубопроводів установки. У трубопроводах, якими транспортується сірка, а також у сховищі рідкої сірки підтримується температура 130–150 °С. Сконденсована в котлі-утилізаторі сірка через гідравлічний затвор 7 стікає в підземне сховище 20. Збагачений діоксидом сірки технологічний газ із котла-утилізатора спрямовується в камеру змішування допоміжної топки 11 каталітичного ступеня I. У камеру спалювання топки надходить сірковмісний газ (6 % мас. загальної кількості) і повітря від повітродувки 5. Об'ємне співвідношення повітря : газ, що дорівнює (2–3) : 1, тут також підтримується автоматично.

Суміш продуктів згоряння з камери змішування допоміжної топки 11 надходить зверху вниз у вертикальний реактор (конвертор) I ступеня 8. У реакторі на перфоровану решітку завантажено каталізатор – активний оксид алюмінію. Під час проходження каталізатора температура газу зростає, що обмежує висоту шару, оскільки з підвищенням температури зростає ймовірність дезактивації каталізатора. Технологічний газ із реактора 8 направляється в окрему секцію конденсатора-генератора 10. Сконденсована сірка стікає через гідравлічний затвор 9 у підземне сховище сірки 20, а газ спрямовується в камеру змішування допоміжної топки 14 каталітичного ступеня II. Вироблена в конденсаторі-генераторі пара тиском 0,5 або 1,2 МПа використовується на установці або відводиться в заводський паропровід. У камеру спалювання топки 14 надходить сірководневмісний газ (5 % мас. загальної кількості) і повітря від повітродувки 5 (в об'ємному співвідношенні 1 : (2–3)). Суміш продуктів згоряння сірководневісного і технологічного газів із камери змішування допоміжної топки 14 надходить до реактора

---

\* Паросупутник – система парового обігріву технологічних трубопроводів.

(конвертора) II ступеня 16, у який також завантажено активний оксид алюмінію. З реактора газ надходить до другої секції конденсатора-генератора 10, де сірка конденсується і стікає в підземне сховище 20 через гідравлічний затвор 17. Технологічний газ проходить сірковловлювач 15, у якому механічно віднесені краплі сірки затримуються шаром насадки з керамічних кілець. Сірка через гідравлічний затвор 18 стікає в сховище 20. Газ спрямовується в піч допалювання 12, де нагрівається до 580–600 °С за рахунок спалювання паливного газу. Повітря для горіння палива і допалювання залишків сірководню до діоксиду сірки інжектуються паливним газом за рахунок тяги димової труби 13.

Рідка сірка з підземного сховища 20 відкачується насосом 19 на відкритий склад сірки, де вона застигає у вигляді грудок і зберігається до навантаження в залізничні вагони. Іноді рідку сірку пропускають через спеціальний барабан, на якому в результаті швидкого охолодження отримують лускату сірку, яку потім завантажують у вагони.

Сірка широко застосовується в різних галузях промисловості – у виробництві сірчаної кислоти, барвників, сірників, як вулканізувальний агент у гумовій промисловості тощо. Використання сірки високого ступеня чистоти зумовлює і високу якість одержуваної продукції. Наявність у сірковмісному газі вуглеводнів і їх неповне згорання призводять до утворення вуглецю, при цьому якість сірки погіршується, зменшується вихід.

Аналіз складу технологічних газів на різних стадіях виробництва сірки дає змогу коригувати розподіл сірководневмісного газу по топках, співвідношення кисню і сировини на вході в топку. Так, збільшення частки діоксиду сірки в димових газах після печі допалювання понад 1,45 % (об.) свідчить про підвищений вміст сірководню, що не прореагував, у процесі отримання сірки. У цьому разі коригують витрату повітря в основну топку або перерозподіляють сірководневмісний газ по топках.

Найважливішою умовою безперервної роботи установки є підтримання температури 130–150 °С рідкої сірки в трубопроводах, апаратурі, у

підземному сховищі. Під час плавлення сірка перетворюється на рухому жовту рідину, але за 160 °С буріє, а за температури близько 190 °С перетворюється на в'язку темно-коричневу масу, і лише при подальшому нагріванні в'язкість сірки зменшується.

#### **4.4. Установа виробництва сірчаної кислоти із сірководню**

На НПЗ сірчану кислоту отримують із технічного сірководню. Сировина – сірковмісний газ – має містити не менш як 84 % (об.) сірководню; допускається вміст вуглеводнів не більше 2,5 % (об.) і азоту, діоксиду вуглецю та ін. не більше 13,5 % (об.). На установці виробляють сірчану кислоту: поліпшену з вмістом моногідрату  $H_2SO_4$  92,5–94 % (мас.) або технічну з вмістом моногідрату  $H_2SO_4$  не менше 92,5 % (мас.). Зазвичай на НПЗ для виробництва сірчаної кислоти використовують метод мокрого каталізу.

Основні стадії процесу такі:

- отримання діоксиду сірки внаслідок спалювання в топці сірководневого газу;
- охолодження отриманого діоксиду сірки в котлі-утилізаторі з отриманням водяної пари;
- окиснення діоксиду сірки до триоксиду в контактному апараті, завантаженому ванадієвим каталізатором;
- конденсація триоксиду сірки та водяної пари з утворенням сірчаної кислоти;
- уловлювання туману та крапель сірчаної кислоти в електрофільтрі.

Технологічну схему установки представлено на рис. 4.5.

Сірководневмісний газ відстоюється від води й залученого МЕА в приймачі-вологівідділювачі 1 і крізь форсунку надходить у піч 2. Крізь ту саму форсунку повітродувкою 4 у піч подається повітря в об'ємному співвідношенні до сировини, рівному (8–12) : 1.

Продукти згоряння сировини газоходами котла-утилізатора 9, у якому діоксид сірки охолоджується, спрямовуються в контактний апарат 3.

Вироблена в котлі-утилізаторі водяна пара відводиться через деаератор 10.

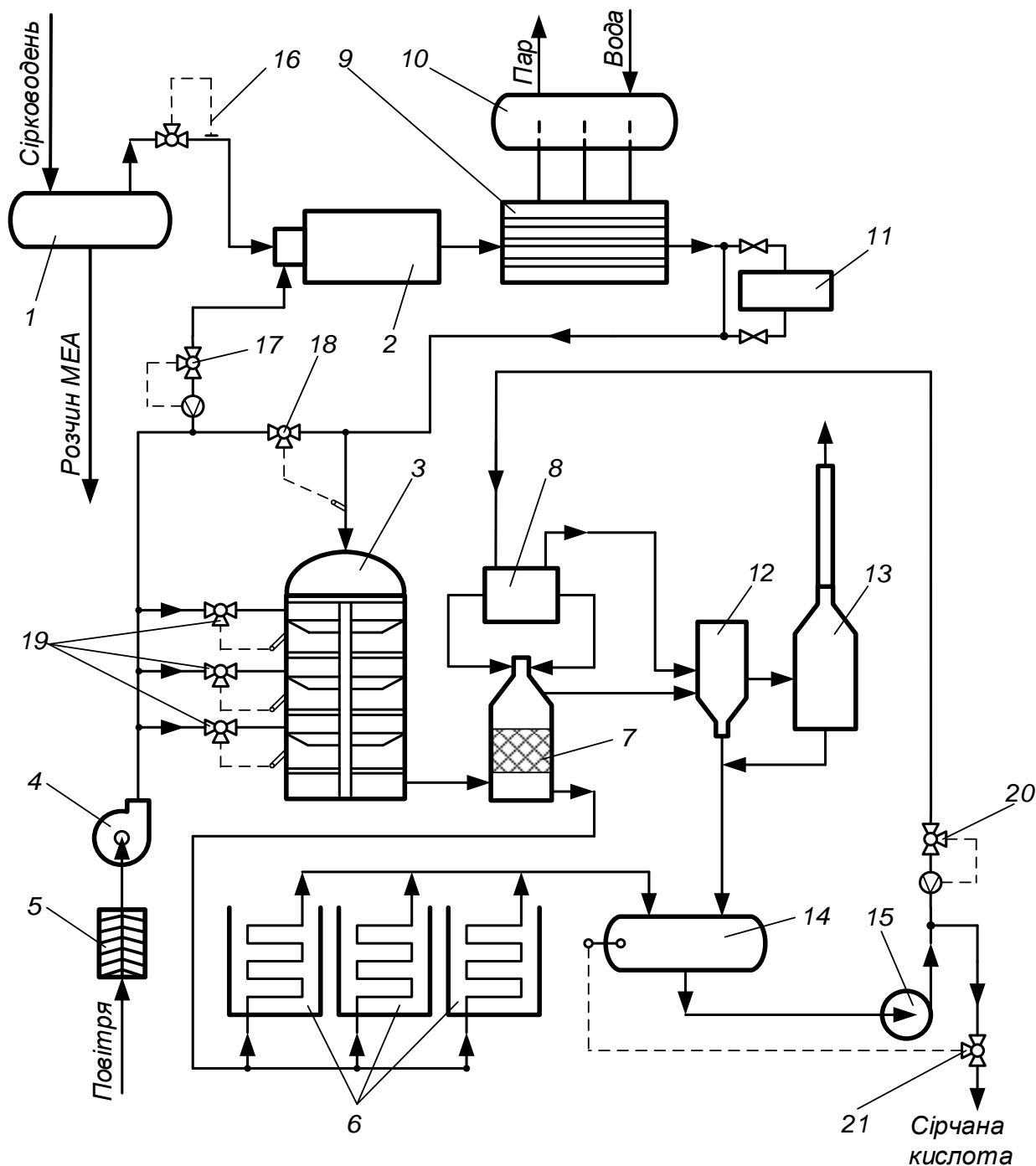


Рисунок 4.5 – Технологічна схема установки виробництва сірчаної кислоти з технічного сірководню:

1 – приймач-вологівддільник; 2 – піч; 3 – контактний апарат; 4 - повітродувка; 5 – фільтр; 6 – холодильники; 7 – башта-конденсатор; 8 – напірний бак; 9 – котел-утилізатор; 10 – деаератор; 11 – аналізатор; 12 – гідравлічний затвор; 13 – електрофільтр; 14 – збірник; 15 – насос; 16 – регулятор тиску; 17 – регулятор витрати; 18, 19 – регулятори температури; 20 – регулятор витрати з корекцією за температурою; 21 – регулятор рівня



Концентрація діоксиду сірки в газі на виході з топки печі контролюється й коригується за показаннями аналізатора 11. Газ надходить до контактної апарату зверху й крізь розподільні решітки та змішувачі послідовно проходить чотири шари контактної маси. Для зняття тепла, що виділяється під час окислення діоксиду сірки, повітродувкою 4 крізь пневмо-заслінки регуляторів температури в контактний апарат (на воді й попереду кожного шару каталізатора) подається холодне повітря.

З апарату 3 газ надходить під колосникову решітку в нижню частину башти-конденсатора 7. На верх башти насосом 15 як зрошення подають холодну сірчану кислоту, яку вводять із напірного бака 8 крізь пристрої, що рівномірно розподіляють кислоту по перерізу башти-конденсатора. Сконденсована в башті сірчана кислота через холодильник 6 виводиться до збирача 14, звідки балансовий надлишок кислоти відводиться до резервуарів готової продукції.

Несконденсований газ із башти-конденсатора 7 футерованим газоходом крізь гідравлічний затвор 12 надходить у мокрі електрофільтри 13. Останні призначені для вловлювання з газів туману сірчаної кислоти з концентрацією 93–94 % (мас.). Гідравлічний затвор може також слугувати бризковловлювачем. Очищений газ виводиться в атмосферу.

Для початкового прогрівання каталізатора в контактному апараті використовують пусковий підігрівач (на схемі не показано), у якому повітря нагрівається завдяки спалюванню паливного газу.

Технологічний режим установки виробництва сірчаної кислоти:

Кількість сірковмісного газу, що поступає на установку – 800–1600 м<sup>3</sup>/год.

Температура газу, °С

на виході з печі .....	1000
на виході з котла-утилізатора .....	500–550
на вході в контактний апарат .....	440–480
на виході з I шару контактної апарату .....	580

на вході в II шар .....	435–460
на виході з II шару .....	515–545
на вході в III шар. ....	430–450
на виході з III шару .....	460–470
на вході в IV шар .....	425–430
на виході з контактного апарату .....	400–440
на виході з башти-конденсатора .....	50–60
на вході в електрофільтри .....	40–60
пари на виході з котла-утилізатора .....	380–430
Температура сірчаної кислоти, °С	
що подається на зрошення в башту-конденсатор .....	45–50
на виході з башти-конденсатора .....	60–70
Температура повітря після пускового підігрівача, °С .....	450–500
Вміст SO <sub>2</sub> у газі на виході з котла-утилізатора, % (об.) .....	6–10
Концентрація кислоти після башти-конденсатора, %(об.)	
не менше .....	92,5
Вміст туману сірчаної кислоти в газі після електрофільтрів, мг/л	
не більше .....	0,05

 **Контрольні запитання до розділу 4**

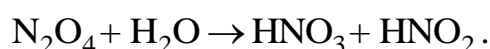
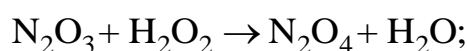
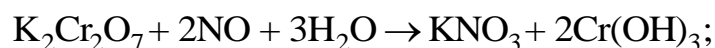
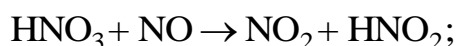
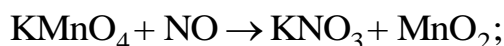
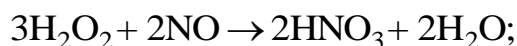
- 1. У чому полягає вакуум-карбонатний метод утилізації сірководню?*
- 2. Які поглиначі застосовують у фосфатному та миш'яково-лужному методі утилізації сірководню?*
- 3. Опишіть хімізм і технологічну схему абсорбції сірководню етаноламінами.*
- 4. Який хімізм утилізації сірководню гідроксидом заліза?*
- 5. Завдяки яким поглиначам можна здійснити фізичну адсорбцію сірководню?*
- 6. Опишіть хімізм і схему установки очищення газу від сірководню у псевдозрідженому шарі вугілля.*
- 7. Опишіть технологічну схему установки виробництва сірки з технічного сірководню.*
- 8. Опишіть технологічну схему установки виробництва сірчаної кислоти з технічного сірководню.*

## РОЗДІЛ 5. УТИЛІЗАЦІЯ ОКИСЛІВ АЗОТУ

### 5.1. Абсорбційний метод уловлювання NO<sub>x</sub>

На практиці здебільшого з відхідними газами вивільнюються NO і NO<sub>2</sub> за їх одночасної наявності. Найзначніша складність абсорбційних процесів пов'язана з низькою хімічною активністю та розчинністю оксиду азоту. У промисловості використовують метод гомогенного окислення NO до NO<sub>2</sub> у газовій фазі киснем, у рідкій фазі – киснем і окислення газоподібним киснем на каталізаторах (силікагель, карбоалюмогель, гопкаліт).

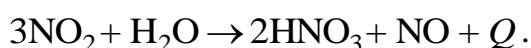
Окислення монооксиду азоту можна здійснювати й рідкими окисниками, такими, як водний розчин пероксиду водню, азотна кислота, хромати та біхромати, перманганат калію. Процес відбувається за звичайного тиску й температури:



Проте рідкі окисники дорогі, потрібна їхня регенерація, що призводить до появи великої кількості відходів.

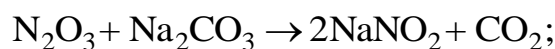
Під час абсорбції оксидів азоту використовують воду, розчини лугів, солей, селективні сорбенти, кислоти й окисники.

Під час абсорбції діоксиду азоту водою в газову фазу виділяється частина оксиду азоту



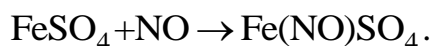
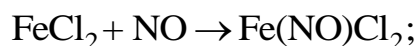
Для хемосорбційного очищення газів від оксидів азоту застосовують розчини: NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, MgCO<sub>3</sub> та ін.

Наприклад:

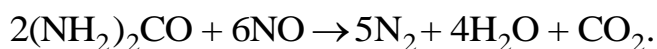
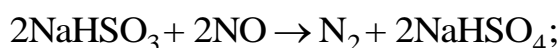


Для абсорбції оксидів азоту (за відсутності кисню, тобто коли NO не може бути окислений до NO<sub>2</sub>) використовують розчини : FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> тощо.

Наприклад:

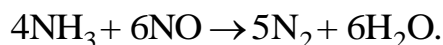


Під час нагрівання до 95–100 °С комплекси Fe(NO)Cl<sub>2</sub> і Fe(NO)SO<sub>4</sub> розпадаються. Розчин повертається на абсорбцію, а NO спрямовується на переробку. Застосування розчинів відновників NaHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> призводить до дефіксації азоту:

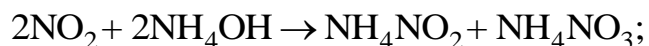
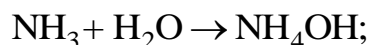


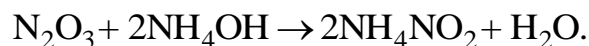
Так само взаємодіє NO і з розчинами ZnCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

За температури вище 200 °С NO взаємодіє з аміаком за реакцією

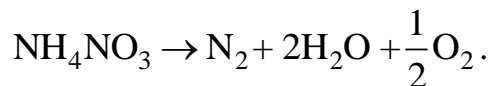
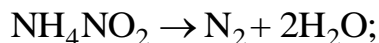


Під час взаємодії аміаку з NO<sub>x</sub> за наявності водяної пари в газовій фазі за температури 30–40 °С відбуваються такі екзотермічні процеси:

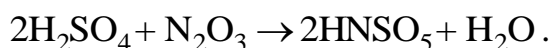
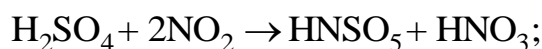




Подальше нагрівання газового потоку до 240 °С призводить до розкладання утворених аерозолів нітритів і нітратів амонію на нешкідливі продукти:



Сірчана кислота використовується для поглинання  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}_3$  з утворенням нітрозилсірчаної кислоти:



Під час нагрівання нітрозилсірчаної кислоти або при розведенні її водою відбувається виділення оксидів азоту



## 5.2. Адсорбційний метод уловлювання $\text{NO}_x$

У промисловій практиці очищення відхідних газів від оксидів азоту використання адсорбентів як агентів-акумуляторів  $\text{NO}_x$  вельми обмежене.

Доволі ефективними поглиначами  $\text{NO}_x$  є активоване вугілля. Однак під час їхнього контакту з оксидами азоту можливий значний розігрів, що може призвести до загоряння вугілля і навіть вибухів. Поряд із цим, активоване вугілля характеризується низькою механічною міцністю і відновлювальними властивостями, що спричиняють конверсію поглинуваного  $\text{NO}_2$  у  $\text{NO}$ , яке слабо поглинається.

Адсорбційна здатність за  $\text{NO}_x$  силікагелів дещо менша, ніж активованого вугілля, проте вони позбавлені недоліків останнього. З використанням силікагелів можна досягати високих ступенів уловлювання  $\text{NO}_x$ , що відповідають залишковим концентраціям до 0,005 %. Однак з

економічних причин процес у промисловості не реалізовано.

Порівняно незначною поглинальною здатністю щодо оксидів азоту характеризуються алюмогелі, що мають, крім того, і невисоку стійкість. Значна ємність відносно до  $\text{NO}_x$  і висока механічна та термічна стійкість властиві алюмосилікатам.

Хемосорбційне очищення відхідних газів від оксидів азоту може бути здійснено завдяки використанню різних твердих речовин, що здатні вступати в хімічну взаємодію з компонентами, що видаляються.

Наприклад, з метою уловлювання  $\text{NO}_x$  з газів, що відходять, розроблений метод адсорбції оксидів азоту торфолужними сорбентами в апаратах киплячого шару. При використанні найбільш дешевого та доступного сорбенту (суміш торфу та вапна-пушонки) ступінь очищення газів, що містять 0,1–2,0 %  $\text{NO}_x$ , при часі контакту фаз 1,6–3 с досягає 96–99 %, забезпечуючи вміст  $\text{NO}_x$  у очищених газів на рівні 0,01–0,04 %.

Ще більший ефект може бути досягнутий при використанні торфу, обробленого аміаком, або при введенні аміаку в киплячий шар торфу. Торф сприяє окисленню нітритів до нітратів. Відпрацьований сорбент являє собою торфоазотне добриво, що добре зберігається, не злежується та придатне для використання майже на будь-яких ґрунтах.

Відповідно до цієї схеми торф, що доставляється на установку в залізничних вагонах, зі складу направляють транспортером в приямок і далі ковшовим елеватором в бункер. Звідси шнековим транспортером торф подають у молоткові дробарки. Подрібнений хемосорбент шнековим транспортером, ковшовим елеватором і живильником направляють в адсорбер.

При очищенні 60 тис.  $\text{м}^3/\text{год}$  газу діаметр адсорбера становить 7,3 м, висота – 10,5 м, опір псевдозрідженого шару торфу заввишки 1,5 м – приблизно 4,9 кПа (500 мм вод. ст.).

Технологічна схема установки представлена на рис. 5.1.

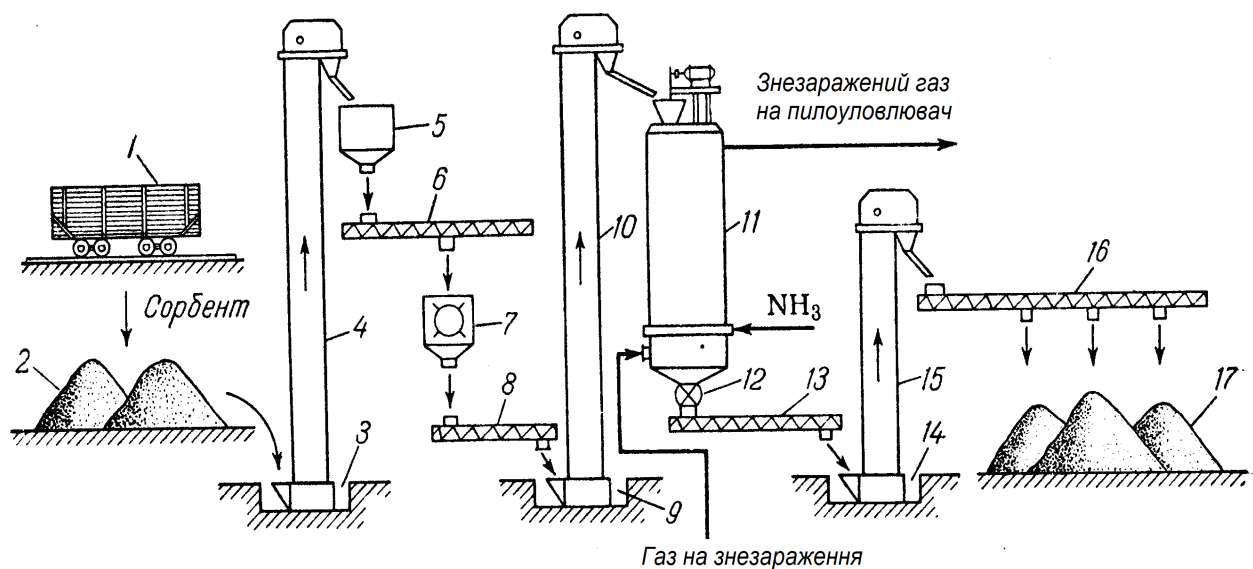


Рисунок 5.1 – Технологічна схема очищення нітрозних газів торфолужним сорбентом:

1 – залізничний вагон; 2, 17 – склади; 3, 9, 14 – приямки; 4, 10, 15 – ковшові елеватори; 5 – бункер; 6, 8, 13, 16 – шнекові транспортери; 7 – молоткова дробарка; 11 – адсорбер; 12 – секторний живильник

Під дуття решітки адсорбера вентилятором нагнітають нітрозний газ, який після очищення в адсорбері, направляють в пилоуловлювач, звідки викидають в атмосферу. Відпрацьовану тверду фазу виводять з адсорбера секторним живильником та транспортують на склад готової продукції (торфоазотного добрива).

Капітальні та експлуатаційні витрати за торфолужним методом очищення відхідних нітрозних газів нижче, ніж при каталітичному очищенні, проте недоліком методу є можливість самозаймання торфу.

Приблизно за такою ж технологією для денітрифікації відпрацьованих газів промисловості можливе використання бурого вугілля, фосфатної сировини, лігніну. При цьому тверді продукти газоочищення, як і у разі застосування торфолужного поглинача, не підлягають регенерації та можуть використовуватись як орґано-мінеральні добрива та промислові реагенти.

Як інші широкодоступні та дешеві поглиначі  $\text{NO}_x$  можуть використовуватися вапняк, вапно, сланцева зола. При цьому відпрацьовані хемосорбенти можна направляти на нейтралізацію кислих стоків або в



сільське господарство як азотовмісні добрива.

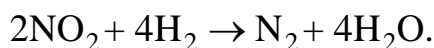
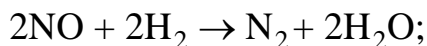
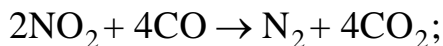
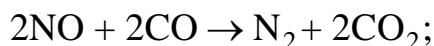
### 5.3. Твердофазове каталітичне очищення

Для знешкодження відхідних газів від оксидів азоту застосовують високотемпературне каталітичне відновлення, селективне каталітичне відновлення й розкладання гетерогенними відновниками.

#### 5.3.1. Високотемпературне каталітичне відновлення оксидів азоту

Процес відбувається під час контактування нітрозних газів із газами-відновниками на поверхні каталізаторів.

Сутність відновлювальних процесів відображається такими реакціями:



Як каталізатори використовують метали платинової групи (паладій, рутеній, платина, родій) або дешевші, але менш ефективні та стабільні в експлуатації сполуки, що містять нікель, хром, мідь, цинк, ванадій, церій та інші елементи. З метою збільшення поверхні контакту їх наносять на пористі або непористі матеріали (кераміка, оксид алюмінію, силікагель, металеві стрічки тощо) різної форми. Відновниками є метан, природний, коксовий або нафтовий газ, оксид вуглецю, водень або азотоводнева суміш.

Ефективність знешкодження  $\text{NO}_x$  залежить, насамперед, від активності використовуваного каталізатора. Зокрема, каталізатори на основі платинових металів за об'ємних швидкостей газу  $(2-12) \times 10^4 \text{ г}^{-1}$  дають змогу досягати залишкового вмісту  $\text{NO}_x$   $5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2} \%$  (об.).

Відхідні нітрозні гази азотно-кислотних виробництв зазвичай необхідно нагрівати від 30–35 °С до температури запалювання каталізатора. Остання залежить від природи використовуваного відновника:

- 450–480 °С – для метану;
- 350 °С – для пропану і бутану;
- 150–200 °С – для водню та оксиду вуглецю.

Нагрівання та відновлення нітрозних газів здійснюють шляхом їх змішування з газом-відновником і спалювання суміші, що утворюється, над шаром каталізатора. На практиці зазвичай використовують природний газ через його доступність і низьку вартість. Незважаючи на те, що всі процеси відновлення NO<sub>x</sub> екзотермічні, нагрівання реакційної суміші відбувається в основному завдяки реакції відновника з киснем, оскільки вміст останнього в нітрозних газах зазвичай у багато разів перевищує концентрацію в них NO<sub>x</sub>. У процесі відновлення температура газу швидко зростає до 700 °С і вище, тому виникає необхідність використання термостійких каталізаторів або відновників із низькою температурою запалювання або проведення ступеневого контактування з проміжним охолодженням оброблюваного газового потоку.

Схему високотемпературного каталітичного відновлення NO<sub>x</sub> у виробництві азотної кислоти наведено на рис. 5.2.

Гази, що відходять, містять: NO<sub>x</sub> – 0,05–0,1 % (об.); N<sub>2</sub> – 96,0–96,2 % (об.); O<sub>2</sub> – 2,2–3,0 % (об.) і певну кількість парів азотної кислоти, що виділяється з абсорбційної колони.

Для знешкодження нітрозні гази, що відходять, подають у підігрівач-сепаратор, де їх очищують від парів кислоти та нагрівають до 50 °С теплом технологічних нітрозних газів, потім нагрівають до 110–135 °С у теплообміннику, після чого змішують із гарячими топковими газами, отримуючи газову суміш при температурі 390–500 °С.

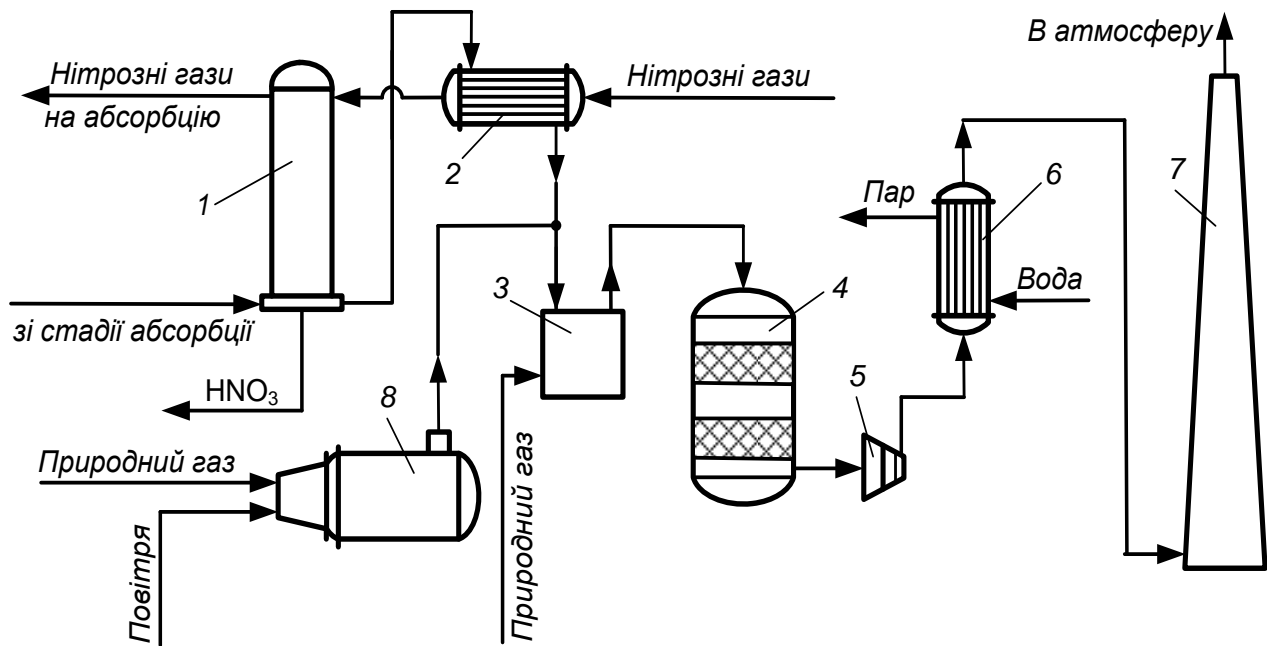


Рисунок 5.2 – Схема установки каталітичного знешкодження відхідних нітрозних газів виробництв слабкої азотної кислоти під тиском 0,73 МПа:

1 – підігрівач-сепаратор; 2 – теплообмінник; 3 – змішувач; 4 – реактор;  
5 – рекупераційна турбіна; 6 – котел-утилізатор; 7 – вихлопна труба; 8 – топка

У цю суміш додають природний газ із таким розрахунком, щоб співвідношення  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  становило 0,55–0,6. Отриману суміш спрямовують до реактора, де на паладійвмісному каталізаторі спалюють водневмісні компоненти природного газу й відновлюють  $\text{NO}_x$  до елементного азоту. Цей процес здійснюють за 700–730 °С під тиском  $(4,5\text{--}5,7) \times 10^5$  Па.

Знешкоджені нітрозні гази з реактора спрямовують у турбіну, де рекуперують їхню енергію, отримуючи на виході розширені гази з температурою 390–410 °С, які надходять до котла-утилізатора, де отримують перегріту пару за температури 230 °С під тиском  $13 \times 10^5$  Па. Температура газу при цьому зменшується до 185 °С, після чого гази викидають в атмосферу через вихлопну 150-метрову трубу. У їхньому складі міститься:  $\text{NO}_x$  – 0,005–0,01 % (об.);  $\text{CO}$  – 0,13 % (об.);  $\text{CH}_4$  – 0,4 % (об.);  $\text{O}_2$  – 0,15 % (об.).

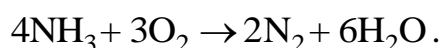
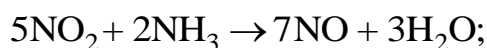
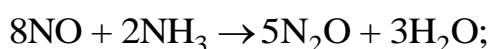
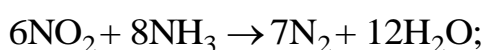
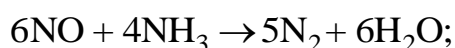
Витрати метану на каталітичне очищення вихлопних газів азотно-

кислотних цехів становлять 120–130 м<sup>3</sup> на 1 т виробленої кислоти у вигляді моногідрату, втрати паладію – до 0,05 г/т HNO<sub>3</sub>.

Процеси високотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту забезпечують високий ступінь їхнього знешкодження. Водночас вони характеризуються й низкою суттєвих недоліків, серед яких значні витрати газів-відновників, необхідність очищення конвертованих газів від утворюваного оксиду вуглецю, вміст якого становить 0,1–0,15 %, можливість використання лише низькоконцентрованих газів (до 0,5 % NO<sub>x</sub> и до 4–5 % O<sub>2</sub>).

### 5.3.2. Селективне каталітичне відновлення оксидів азоту

Цей процес вигідно відрізняється від високотемпературного тим, що протікає здебільшого вибірково: використовуваний відновник (зазвичай аміак) реагує переважно з NO<sub>x</sub> і майже не взаємодіє з киснем, який міститься в нітрозних газах, у зв'язку із чим його витрачають у кількостях, еквівалентних вмісту в знешкоджуваних газах оксидів азоту, або таких, що перевищують стехіометрію на 10–50 %, з метою повнішого перебігу таких екзотермічних реакцій:



Селективне каталітичне відновлення відбувається за відносно низьких температур (180–360 °С) з виділенням невеликих кількостей тепла. Внаслідок цього температура конвертованих газів збільшується в зоні каталізу лише на 10–20 °С.

Технологічну схему очищення відхідних виробничих газів від оксидів азоту наведено на рис. 5.3.

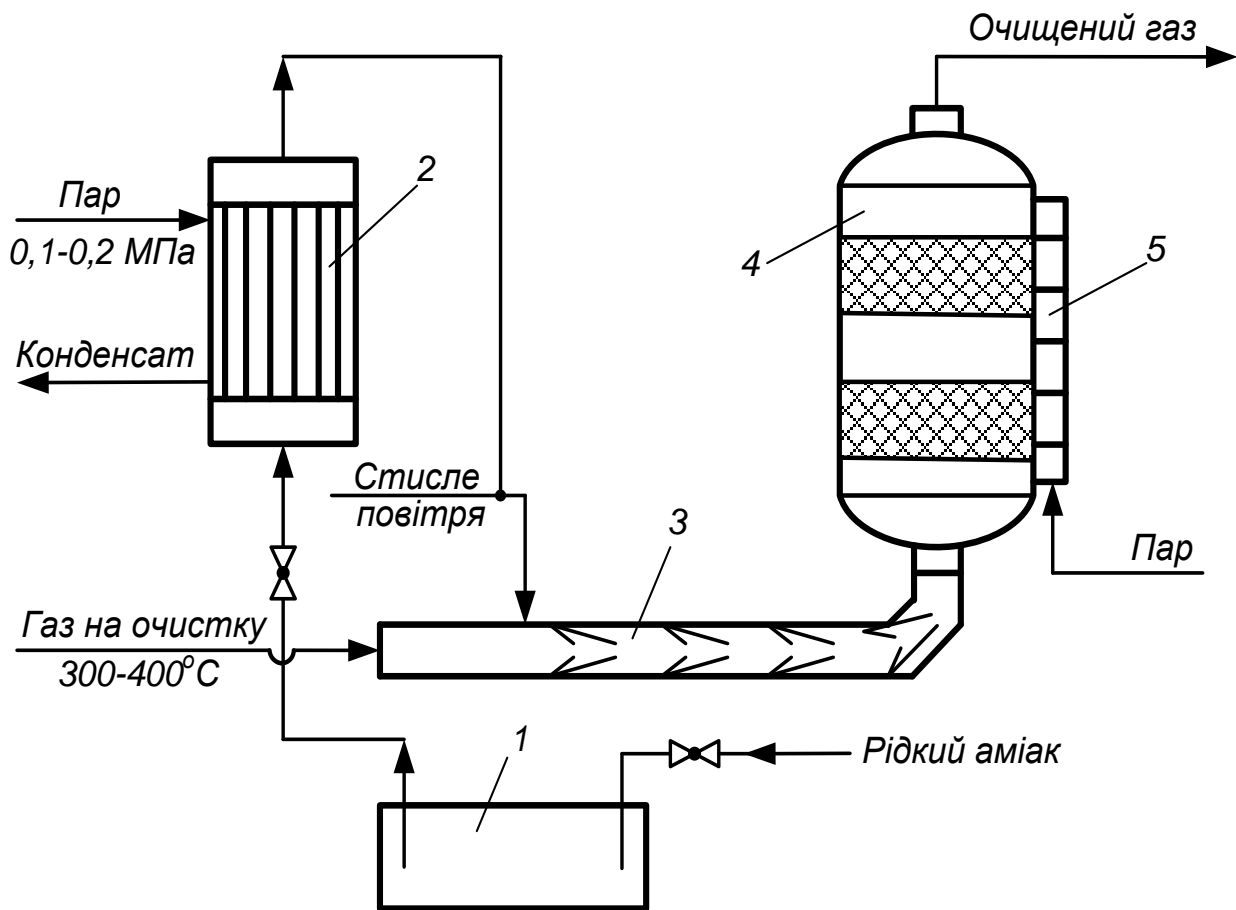


Рисунок 5.3 – Принципова технологічна схема очищення відхідних виробничих газів від оксидів азоту:

- 1 – резервуар для рідкого аміаку; 2 – випарник; 3 – сопловий розподільник;  
 4 – реактор; 5 – пароструменеві повітродувки

Рідкий аміак із резервуара 1 подають у випарник 2, звідки пари аміаку, змішуючись із повітрям високого тиску, надходять до газового потоку, що очищається, через сопловий розподільник 3, що забезпечує рівномірний розподіл аміаку в перерізі газового потоку.

Система газорозподілу на вході в реактор 4 забезпечує рівномірний профіль розподілу газу перед шаром каталізатора, що забезпечує ефективне використання останнього за порівняно низького аеродинамічного опору шару каталізатора. Реактор містить два або більше шари каталізатора, між якими, за необхідності, розташовують пароструменеві повітродувки 5 для видалення пилу й летючої золи з поверхні каталізатора.

#### 5.4. Метод одночасного очищення газів від діоксиду сірки та оксидів азоту

Відхідні гази, що містять  $\text{SO}_2 + \text{NO}_x$ , утворюються під час спалювання сірчистого палива. Для їх очищення застосовують комплексні методи. Абсорбційні методи видалення  $\text{NO}_x$  через низьку хімічну активність оксиду азоту містять ті чи інші стадії окиснення або відновлення. Ступінь очищення в комплексних методах зазвичай становить 90 % від  $\text{SO}_2$  і 70–90 % від  $\text{NO}_x$ . Одночасне очищення може проводитися лужними розчинами.

При абсорбції розчинами  $\text{NaOH}$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  як побічні продукти утворюються  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ , а при абсорбції  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  –  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Окислення  $\text{NO}$  може здійснюватися в газовій фазі повністю або частково до утворення еквімолярної суміші  $\text{NO} + \text{NO}_2$ , у рідкій фазі за використання рідиннофазних каталізаторів, наприклад, етилендіамін-тетраоцтової кислоти (ЕДТК) з додаванням сполук двовалентного заліза, які вводять у розчин їдкою натру або сульфіту натрію.

Під час реакцій оксиди сірки й азоту перетворюються на імідодисульфонат і дітіонат, які потім перетворюють на аміак, азот, сульфат натрію й гіпс. Метод може бути застосований для очищення газів, що утворюються при спалюванні високосірчистих палив.

Варіант процесу очищення з утворенням сульфату амонію (процес "Chisso Engineering") показано на рис. 5.4.

Топкові гази спочатку очищають від пилу і хлоридів у скрубєрі, зрошуваному водою. Після цього гази спрямовують до тарілчастого скрубєра, зрошуваного циркулюючою амонізованою рідиною, до складу якої входять іони заліза й ЕДТК. При контактуванні рідини та газу поглинається 70–85 %  $\text{NO}_x$ , і 90 %  $\text{SO}_2$ . Частина рідини після скрубєра спрямовують на окислення, яке здійснюють, барботуючи через розчин бісульфату амонію атмосферне повітря.

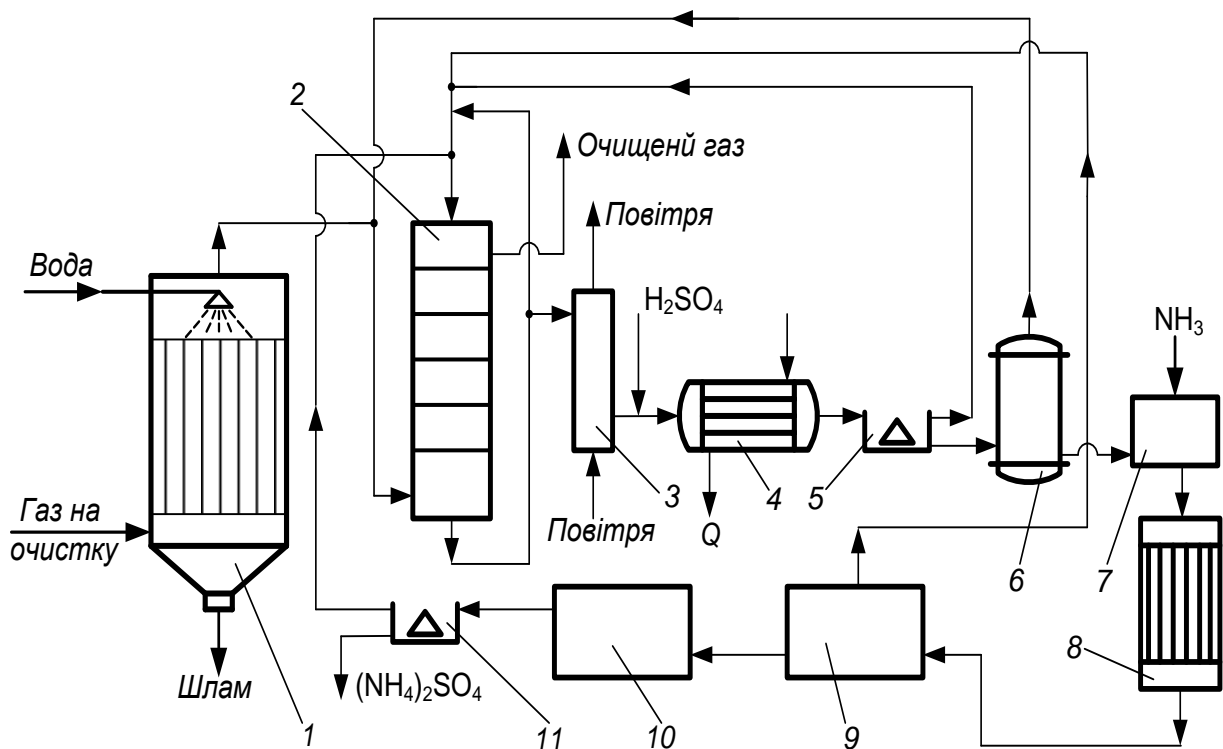


Рисунок 5.4 – Схема установки очищення газів від оксидів азоту та сірки з отриманням сульфату амонію:

1 – пиловловлювач; 2 – тарілчастий скруббер; 3 – реактор окиснення;  
 4 – холодильник; 5 – центрифуга; 6 – реактор; 7 – нейтралізатор; 8 – конденсатор;  
 9 – вузол відділення заліза; 10 – кристалізатор; 11 – центрифуга

Продукти реакції підкислюють сірчаною кислотою до  $\text{pH} = 0,5$ , а потім охолоджують у холодильнику до  $0 - (-10)^\circ\text{C}$ , що дає змогу кристалізувати 90 % ЕДТК. Її відокремлюють від розчину в центрифугі й повертають у скруббер. Імідодисульфат амонію і дітіонат, що міститься в маточній рідині, розщеплюють під час нагрівання до  $120-130^\circ\text{C}$  і за тиску  $0,3\text{ МПа}$  до сульфату амонію. Діоксид сірки, що виділяється, спрямовують до основного скрубера. Потім рідину нейтралізують аміаком, концентрують, звільнюють від сполук заліза й спрямовують на кристалізацію сульфату амонію. Сульфат амонію може бути використаний як добриво.

Можливі модифікації цього процесу, що виключають виведення сульфату амонію, з рекуперацією аміаку. За одним із варіантів, сульфат амонію, що утворився, обробляють вапном, у результаті виходить аміак і гіпс. За іншим варіантом, його термічно розкладають до бісульфіту амонію й

аміаку. Потім бісульфіт обробляють елементною сіркою з утворенням діоксиду сірки та аміаку. Діоксид сірки в середовищі сірководню конвертують у сірку. Весь аміак повертають до скрубера.

Для процесу очищення можливе використання натрієвих солей за наявності ЕДТК і солей заліза. Ступінь очищення в цьому випадку становить 80–90 % від  $\text{NO}_x$ , і 90 % від  $\text{SO}_2$ . Сульфат натрію, що утворюється, обробляють сульфідом кальцію й діоксидом сірки, отримуючи гіпс і регенеруючи іони натрію. Як поглинач  $\text{SO}_2 + \text{NO}_x$  можна також використовувати оксид магнію з отриманням гіпсу і нітрату кальцію.



 **Контрольні запитання до розділу 5**

1. *Напишіть реакції окиснення монооксиду азоту.*
2. *Опишіть абсорбційний метод уловлювання оксидів азоту.*
3. *Опишіть хемосорбційні методи уловлювання оксидів азоту.*
4. *Як здійснюється фізична адсорбція оксидів азоту?*
5. *Опишіть технологію очищення нітрозних газів торфолужним сорбентом.*
6. *Які протікають реакції та які застосовуються каталізатори в процесі високотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту?*
7. *Чим відрізняється селективне каталітичне відновлення оксидів азоту від високотемпературного каталітичного відновлення?*
8. *Опишіть технологічну схему очищення відхідних виробничих газів від оксидів азоту відновленням аміаком.*
9. *Опишіть технологію очищення відхідних газів від оксиду сірки та оксидів азоту за їх одночасної присутності.*

## РОЗДІЛ 6. ЗНЕСКОДЖЕННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ ВІД ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

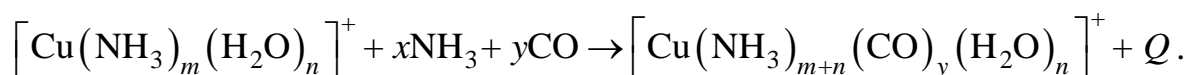
Оксид вуглецю є високотоксичним газом. Гранично допустимі концентрації його: у робочій зоні – 20 мг/м<sup>3</sup>, в атмосфері (максимально разова) – 3 мг/м<sup>3</sup>, середньодобова – 1 мг/м<sup>3</sup>.

Оксид вуглецю утворюється під час неповного згоряння речовин, що містять вуглець. Він входить до складу газів, що виділяються в процесах витоПЛення та переробки чорних і кольорових металів, вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння, газів, що утворюються під час вибухових робіт, тощо.

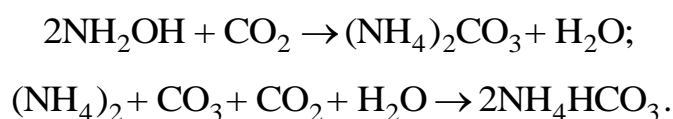
Для очищення газів від оксиду вуглецю використовують абсорбцію або промивання газу рідким азотом. Абсорбцію здійснюють також водно-аміачними розчинами закисних солей ацетату, форміату або карбонату міді.

### 6.1. Мідно-аміачне очищення

У разі застосування мідно-аміачних розчинів утворюються комплексні мідно-аміачні сполуки оксиду вуглецю



Розчин має слабкий лужний характер, тому одночасно поглинається й діоксид вуглецю:



Абсорбційна здатність розчину збільшується з підвищенням концентрації одновалентної міді, тиску CO і зменшенням температури абсорбції.

Для забезпечення глибокого очищення абсорбцію здійснюють під тиском 11,8–31,4 МПа і температурою розчину 0–20 °С. Схему установки наведено на рис. 6.1.

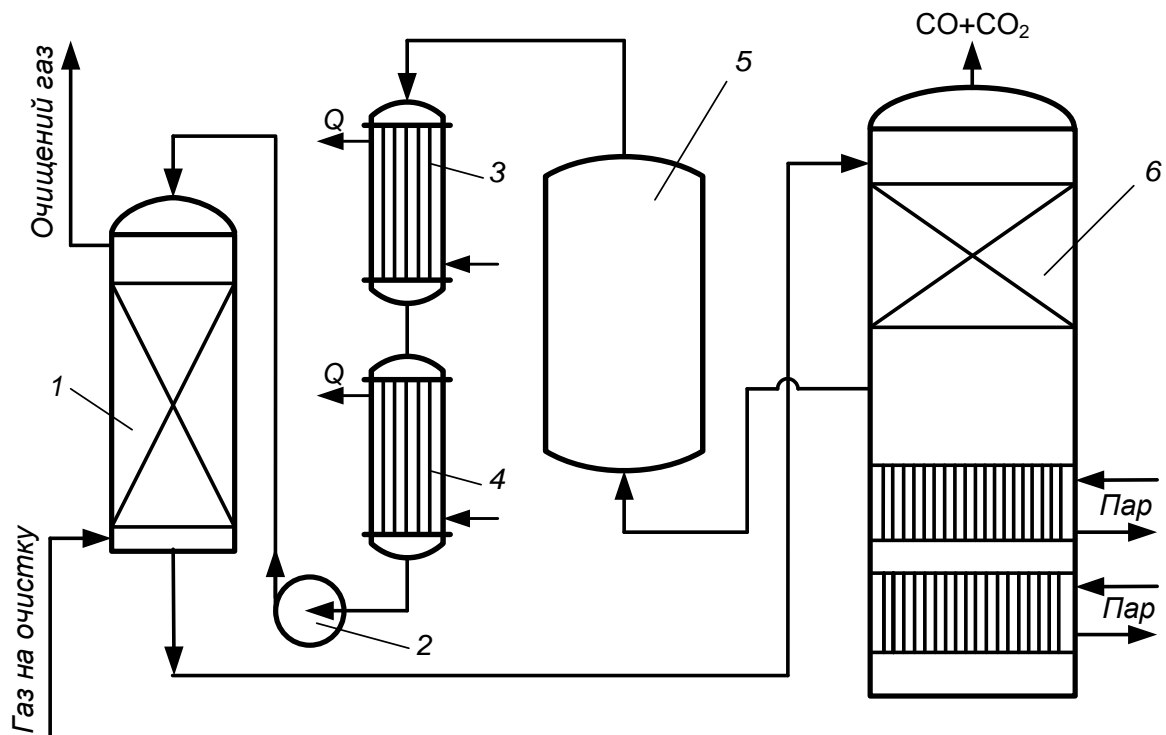


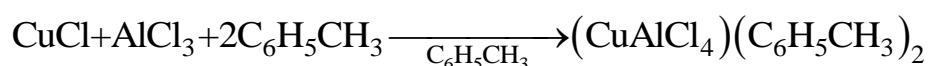
Рисунок 6.1 – Схема установки очищення газів від оксиду вуглецю мідно-аміачним розчином:

1 – абсорбер; 2 – насос; 3 – водяний холодильник; 4 – аміачний холодильник; 5 – ємність; 6 – десорбер

Регенерацію розчину проводять нагріванням його паром до температури 80 °С. Регенований розчин повертається до абсорбера, а гази – на подальшу переробку.

## 6.2. Абсорбція оксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридними розчинами

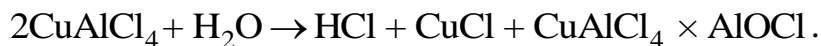
Процес заснований на хімічній абсорбції оксиду вуглецю розчином змішаної солі тетрахлориду міді та алюмінію в різних ароматичних вуглеводнях з утворенням комплексу з оксидом вуглецю. Рекомендовано розчин, що містить 20–50 %  $\text{CuAlCl}_4$  і 80–50 % толуолу. Процес абсорбції можна зобразити таким чином. Спочатку йде утворення комплексу



який потім абсорбує CO



Інші гази –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  – не реагують із комплексом, проте вода руйнує комплекс із виділенням  $\text{HCl}$



Тому перед абсорбцією газ має бути осушений, що є суттєвим недоліком процесу. Схема процесу зображена на рис. 6.2.

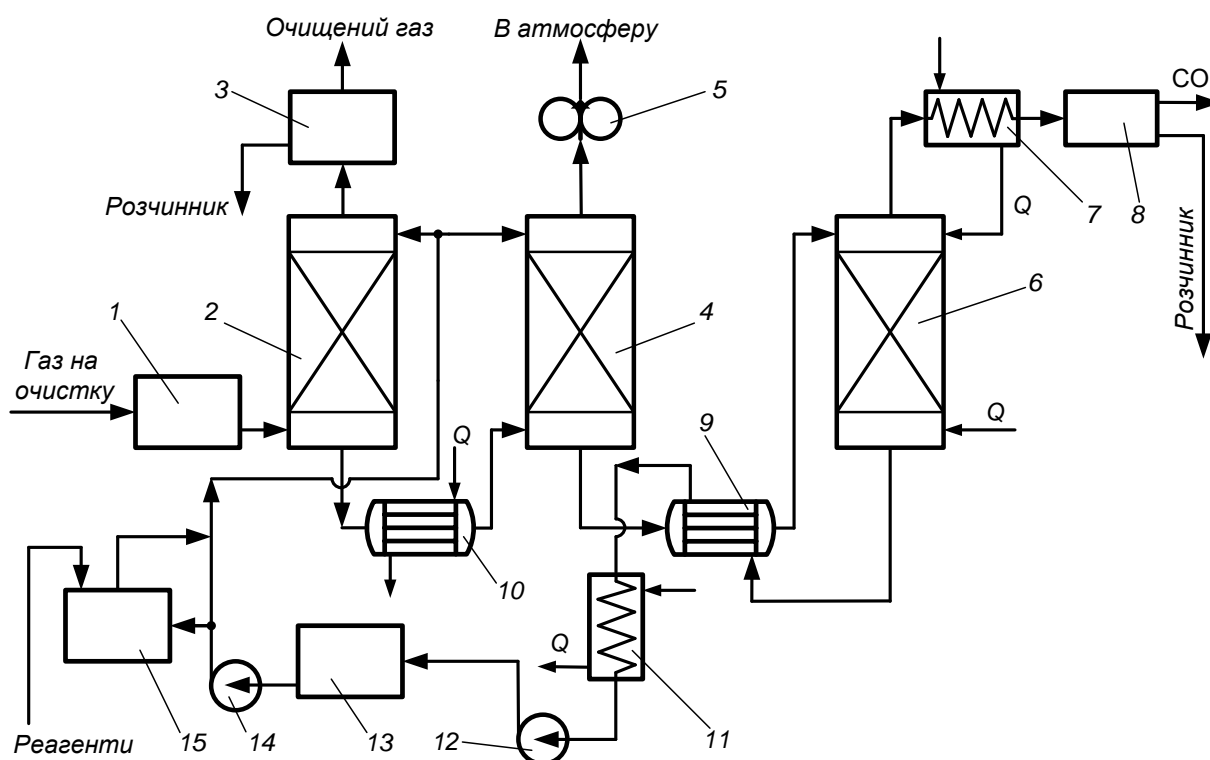


Рисунок 6.2 – Схема установки очищення газів від оксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридним розчином:

1 – блок осушення газу; 2 – абсорбер; 3 – блоки виділення парою толуолу;  
4 – проміжний десорбер; 5 – вакуум-насос; 6 – регенератор; 7, 11 – холодильники;  
9, 10 – теплообмінники; 12, 14 – насоси; 13 – ємність для розчину; 15 – вузол приготування розчину

Попередньо осушений газ спрямовують в абсорбер, який зрошується регенованим розчином. Насичений оксидом вуглецю розчин, що виходить з абсорбера, підігрівають до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  і спрямовують у проміжний десорбер, де

підтримують тиск 0,25 МПа. Десорбер зрошують регенованим розчином для поглинання CO, що виділяється під час десорбції. Частково регенований розчин після теплообмінника надходить у регенератор, де регенується при температурі 135–180 °С. Потім розчин охолоджують і подають до відстійника, з якого спрямовують в абсорбер і десорбер. Виділений із газових потоків розчинник (толуол) повертають у систему приготування розчину.

### **6.3. Очищення промиванням рідким азотом**

Цей процес являє собою фізичну абсорбцію. У ньому поряд з оксидом вуглецю одночасно поглинаються й інші компоненти газової суміші. Процес очищення, застосовуваний в азотній промисловості, складається з трьох стадій:

1. Попереднього охолодження й сушіння вихідного газу.
2. Глибокого охолодження газу та статичної конденсації компонентів.
3. Відмивання газів від оксиду вуглецю, кисню, метану тощо.

### **6.4. Каталітичне очищення газів від оксиду вуглецю**

Каталітичне окислення є найбільш раціональним методом знешкодження відхідних газів промисловості від оксиду вуглецю.

Для окиснення оксиду вуглецю використовують марганцеві, мідно-хромові й такі, що містять метали платинової групи, каталізатори. Залежно від складу відхідних газів, у промисловості застосовують різні технологічні схеми очищення.

На рис. 6.3 наведено схему установки каталітичного знешкодження відхідних газів у виробництві нітрилу акрилової кислоти.

Під час синтезу цього продукту на основі аміаку й пропілену технологічні гази відмивають від нітрилу акриловою кислотою водою.

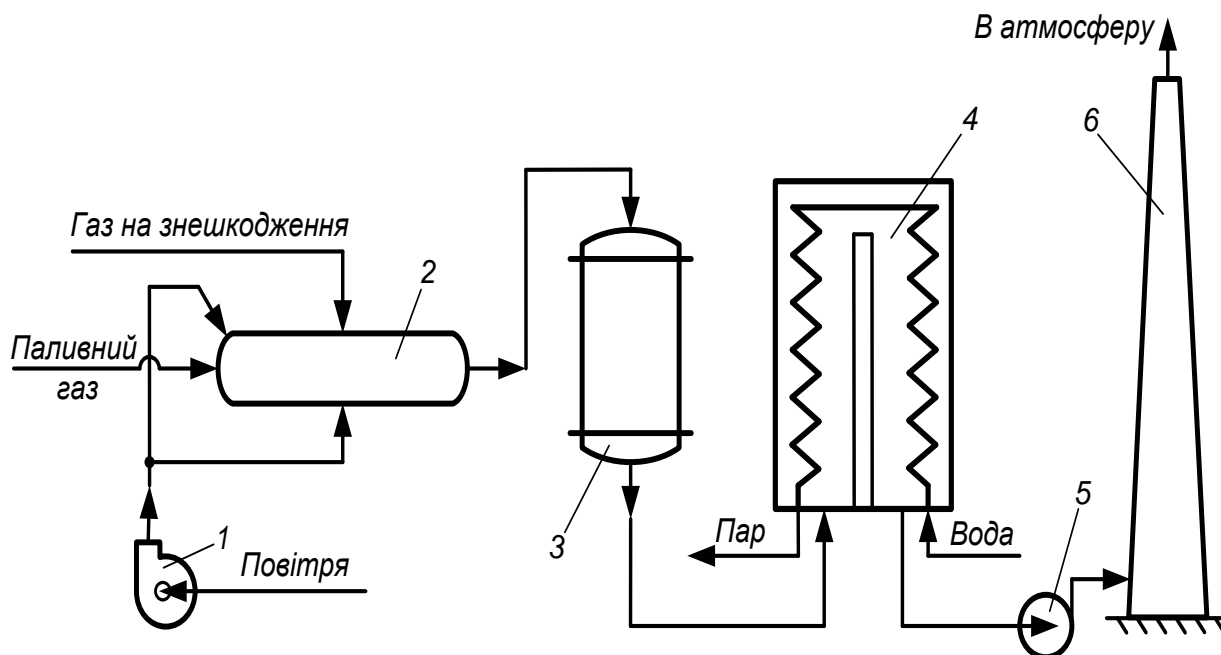


Рисунок 6.3 – Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів при виробництві нітрилу акрилової кислоти:

1 – повітродувка; 2 – топка-підігрівач; 3 – реактор; 4 – котел-утилізатор;  
5 – димосос; 6 – димова труба

Гази, що надходять зі стадії абсорбції, містять: оксиду вуглецю – 2,3 % (об.), пропілену – 0,5 % (об.), пропану – 0,04 % (об.), кисню – до 3,0 % (об.), інертні гази – решту.

Для очищення їх подають у топку-підігрівач, де нагрівають до 220–250 °С (залежно від типу використовуваного каталізатора) шляхом спалювання уведеного до топки паливного газу, у повітрі, яке нагнітається повітродувкою. Витрата повітря розрахована не тільки на спалювання паливного газу, а й на подальше каталітичне окислення оксиду вуглецю й вуглеводнів, які містяться в газах. Суміш топкових і відхідних газів із повітрям спрямовують у реактор, що працює в адіабатичних умовах. Використовується кульковий каталізатор ШПК-2, що містить 0,2 % платини, нанесеної на оксид алюмінію. Ступінь очищення досягає 98–99 %.

Окислювальні реакції, які відбуваються на каталізаторі, екзотермічні, що призводить до сильного розігріву продуктів каталізу. Конвертовані гази за температури до 700 °С спрямовують у котел-утилізатор, що забезпечує

виробництво перегрітої до 380 °С водяної пари під тиском 4 МПа. З котла-утилізатора знешкоджені гази, за температури близько 200 °С димососом евакуюють крізь димову трубу до атмосфери.

Для санітарного очищення промислових викидів від оксиду вуглецю та парів органічних забруднень розроблено іншу установку, представлену на рис. 6.4.

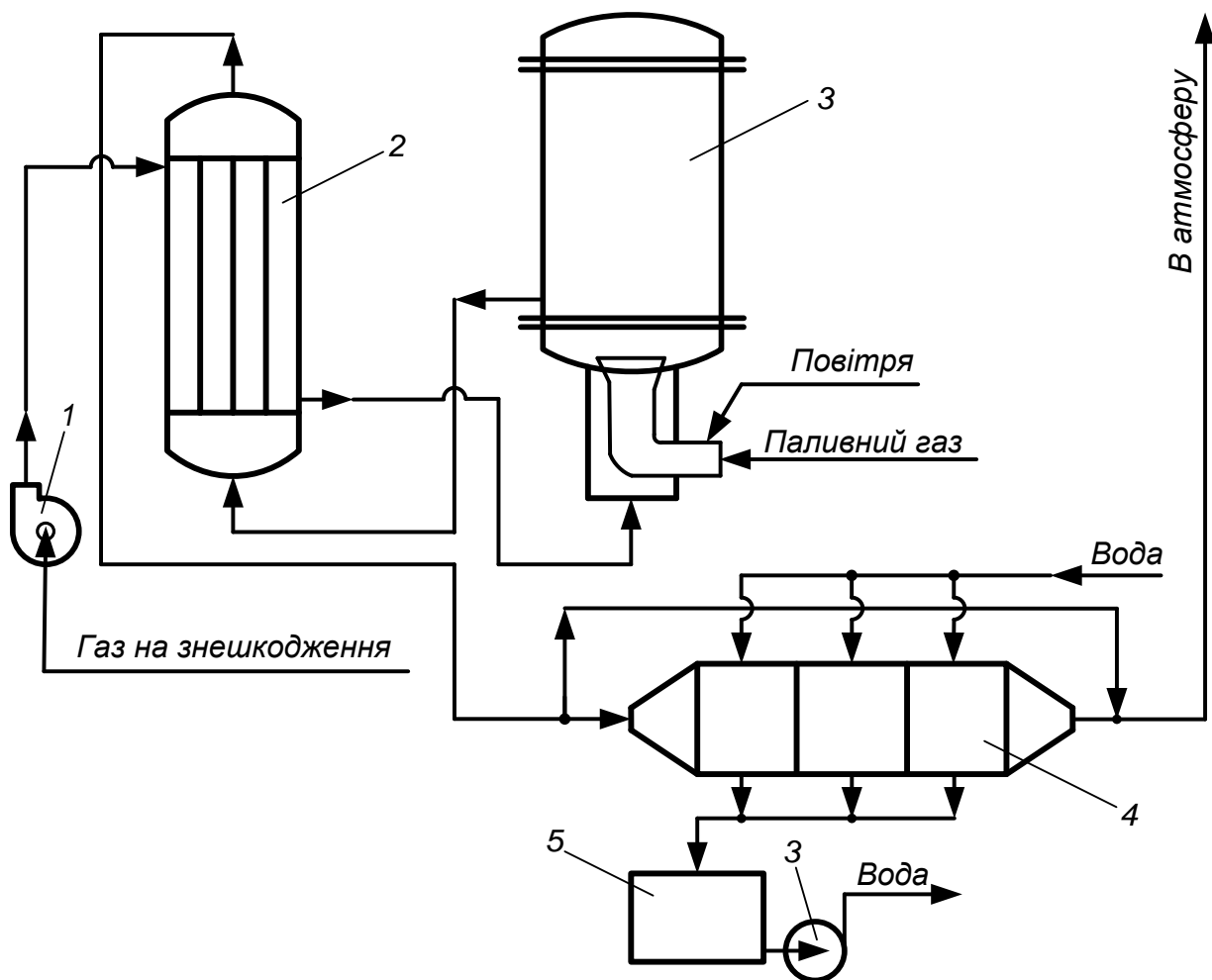


Рисунок 6.4 – Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів ліній лакування:

- 1 – вентилятор; 2 – теплообмінник; 3 – реактор; 4 – калорифер; 5 – ємність;  
6 – насос

Відхідні газы сушильних печей лінії лакування, крім CO, містять етилцеллозольв, етанол, ксилол та інші компоненти. Відцентровим вентилятором їх спрямовують до теплообмінника, де підігрівають теплом

конвертованих газів, а потім у реактор, у якому відбувається додаткове нагрівання газів за допомогою пальника. Процес конверсії проводять у реакторі на катализаторі НТК-4 за температури 320–450 °С і об'ємної швидкості газу 16700 год<sup>-1</sup>. Конвертовані гази з реактора через теплообмінник виводять у калорифер, де їхнє надлишкове тепло утилізують для підігріву води на побутові потреби підприємства, після чого знешкоджене повітря через 20-метрову трубу викидають в атмосферу. Ступінь очищення газів сягає 98 %.

Монооксид вуглецю є основним токсичним компонентом відхідних газів агломераційних фабрик на підприємствах чорної металургії. Одна аглофабрика викидає в атмосферу в середньому приблизно 1 млн м<sup>3</sup>/год газів із вакуум-камер агломераційних машин.

Використовувані для знешкодження таких газів катализатори мають забезпечувати за 220–240 °С ступінь конверсії оксиду вуглецю не менш як 70 % в умовах великих об'ємних швидкостей запиленних потоків і бути стійкими до наявних у складі газів каталітичних отрут.

Проведені на реальних агломераційних газах випробування показали, що через наявність у їхньому складі діоксиду сірки марганцевий катализатор втрачає свою активність протягом 3–4 год. Попереднє видалення діоксиду сірки з газів забезпечує стабільну роботу цього катализатора вже за температури 150–180 °С, а за 220–240 °С досягається ступінь знешкодження оксиду вуглецю 90–96 % за об'ємних швидкостей газу до 2000 год<sup>-1</sup>. Мідно-хромовий катализатор (50 % оксиду міді та 19 % оксиду хрому) дає змогу досягти за 240 °С необхідних ступенів конверсії оксиду вуглецю за вищих об'ємних швидкостей газу (до 20 тис. год<sup>-1</sup>) і більшої тривалості роботи (до 120 год). Однак за використання катализаторів цих двох типів ступінь знешкодження оксиду вуглецю зменшується зі збільшенням об'ємної швидкості оброблюваних газів, зменшенням температури процесу й зростанням вмісту оксиду вуглецю в конвертованих газах, що обмежує доцільність застосування цих катализаторів.



Підвищеною стійкістю до каталізаторних отрут характеризуються каталізатори, що містять паладій і платину. Їх застосування дає змогу здійснювати процеси ефективного знешкодження аглогазів за значно вищих об'ємних швидкостей оброблюваних газових потоків без зміни активності каталізаторів протягом тривалого часу (6–12 міс.). Вищий ступінь конверсії оксиду вуглецю, що міститься в аглогазах, забезпечує каталізатор, що містить 0,3 % платини, нанесеної на гранульований оксид алюмінію. Такий каталізатор зберігає первісну активність протягом 8000 год за ступеня конверсії оксиду вуглецю вище за 70 % в умовах знешкодження аглогазів за температури 225 °С і об'ємної швидкості потоку 100 тис. год<sup>-1</sup>.

Принципову схему установки каталітичного очищення агломераційних газів від оксиду вуглецю наведено на рис. 6.5.

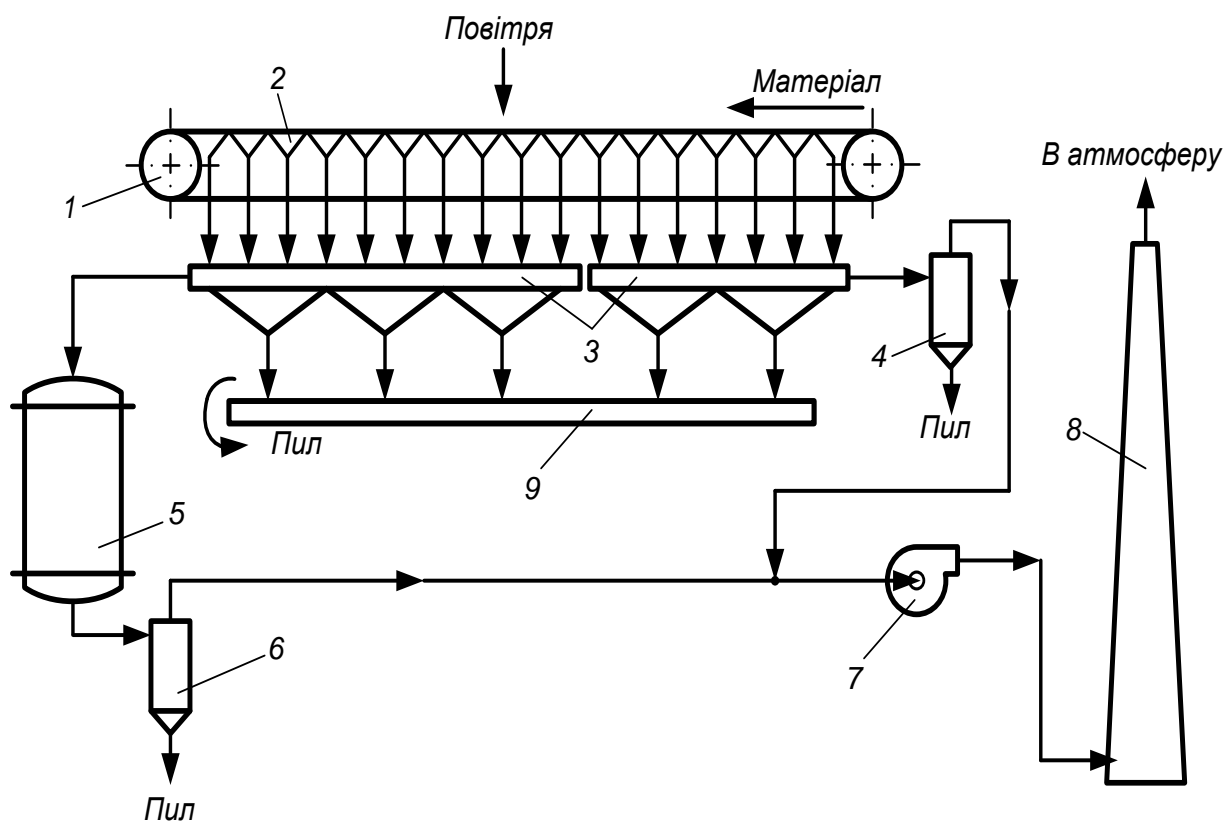


Рисунок 6.5 – Схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів агломераційних агрегатів:

1 – агломераційна машина; 2 – вакуумна камера; 3 – колектори; 4, 6 – пилоочисні апарати; 5 – реактор; 7 – вентилятор; 8 – вихлопна труба; 9 – транспортер пилу

Аглогази, що утворюються під час роботи агломераційної машини, через вакуум-камери 2 потрапляють у колектор 3, де їх розділяють на два потоки. Перший із них, що відводиться з головних вакуум-камер агломашини, є менш нагрітим (мінімальна температура 80 °С) і характеризується великим вмістом пилу. Цей потік передають на очищення від пилу на пилоочисні апарати 4. Другий потік, що відбирається з наступних вакуум-камер, характеризується вищою температурою (максимально 300 °С) і меншим вмістом пилу. Його спрямовують до каталітичного реактору 5 для знешкодження оксиду вуглецю після якого конвертований газовий потік звільнюють від пилу на пилоочисних апаратах 6. Обидва знепилені потоки об'єднують у борові й вентилятором 7 виводять в атмосферу через трубу 8.

## Контрольні запитання до розділу 6

- 1. опишіть хімізм і технологію мідно-аміачного очищення викидів від оксиду вуглецю.*
- 2. опишіть хімізм і технологію хімічної абсорбції оксиду вуглецю розчином змішаної солі тетрахлориду міді та алюмінію.*
- 3. Як здійснюється каталітичне окиснення оксиду вуглецю?*
- 4. Схарактеризуйте застосовувані каталізатори.*
- 5. опишіть схему установки каталітичного знешкодження відхідних газів у виробництві нітрилу-акрилової кислоти.*
- 6. опишіть схему установки каталітичного знешкодження відхідних газів лінії лакування.*
- 7. опишіть схему установки каталітичного знешкодження відхідних газів агломераційних агрегатів.*

## РОЗДІЛ 7. ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД ГАЛОГЕНІВ ЇХНІХ СПОЛУК ТА АМІАКУ

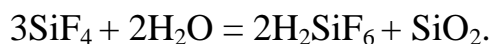
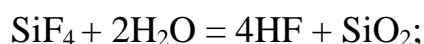
### 7.1. Абсорбційний метод

#### 7.1.1. Очищення газів від фторовмісних сполук

У найбільших обсягах фторовмісні гази виділяються під час електролітичного виробництва алюмінію та під час переробки природних фосфатів у фосфорні добрива. Вони містять фторид водню (HF) і тетрафторид кремнію (SiF<sub>4</sub>). Обсяг викидних фторовмісних газів становить 300–1000 тис. м<sup>3</sup>/г. Гази значною мірою забруднені різними речовинами, що ускладнює їх переробку. Для абсорбції фтористих газів можна використовувати воду, водні розчини лугів, солей і деякі суспензії (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>F, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та ін.).

Фторид водню і тетрафторид кремнію добре розчиняються у воді. Під час розчинення HF у воді утворюється фтористоводнева, або плавикова, кислота, яка використовується для випускання й шліфування скла та для отримання фторидів.

Тetraфторид кремнію розчиняється у воді з утворенням кремнефтористоводневої кислоти:



Насправді механізм абсорбції складніший. Рівноважний тиск SiF<sub>4</sub> над розчинами H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> за невеликих концентрацій розчину малий. За концентрації H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> понад 32 % тиск SiF<sub>4</sub> стрімко зростає, і він майже не вловлюється водою. Додавання до розчину таких домішок як солі та луги сприяє більш глибокому очищенню газів.

У промисловості при абсорбції SiF<sub>4</sub> зазвичай отримують 10–22 %-овий розчин H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Процес здійснюють у розпилювальних, насадкових, тарілчастих колонах і скруберах Вентурі. Ступінь очищення газів досягає 90–

95 %. Для досягнення більш глибокого очищення застосовують двоступеневі системи очищення (рис. 7.1, а).

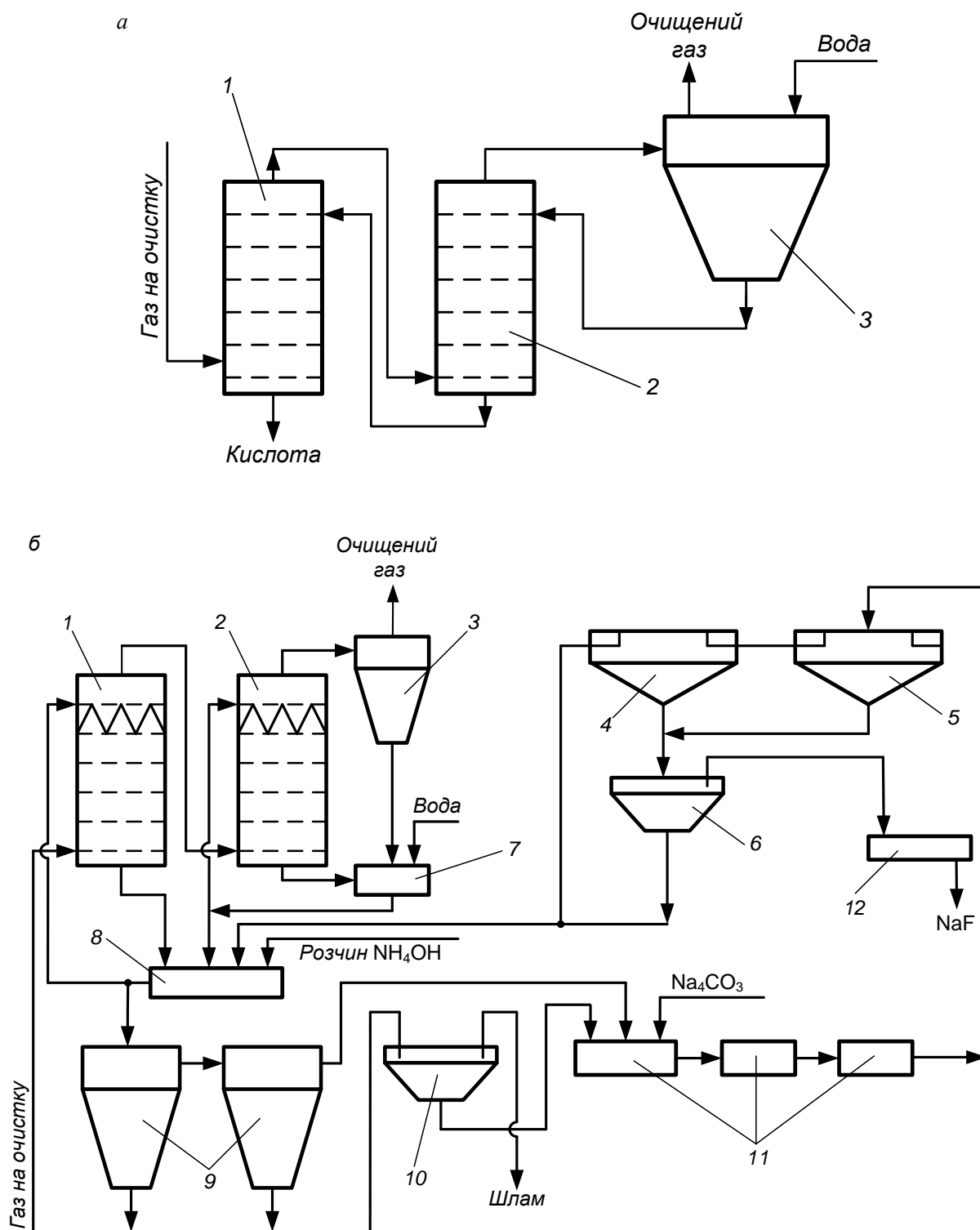


Рисунок 7.1 – Схеми установок очищення газів від фторовмісних сполук:

а – двоступенева: 1, 2 – абсорбери; 3 – бризковловлювач;

б – розчином амонійних солей: 1, 2 – абсорбери; 3 – сепаратор; 4, 5 – відстійники; 6, 10 – вакуум-фільтри; 7, 8 – збірники; 9 – осаджувальні баки; 11 – реактори; 12 – сушарка

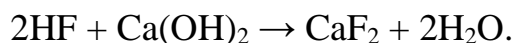
Відхідні гази, що містять 8–10 г/м<sup>3</sup> фтору, з температурою 75–80 °С надходять до першого абсорбера, зрошеного кремнефтористоводневою кислотою. Потім газ проходить другий абсорбер і бризковловлювач, куди подають чисту воду. У бризковловлювачі відбувається остаточне доочищення газу з утворенням розведеної кислоти, яку спрямовують на рециркуляцію.

Абсорбери являють собою колони з провальними тарілками, виготовленими з круглих гумованих стрижнів; вільний перетин тарілок 30–50 %. Вони працюють за швидкості газу 2 м/с і щільності зрошення 30–50 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> год). Концентрація одержуваної кислоти сягає 25–30 % H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> за продуктивності установок за газом 25 або 36 тис. м<sup>3</sup>/год. Ступінь вилучення фтору перевищує 99 %, а концентрація його в газі, що відходить, становить 30 мг/м<sup>3</sup>.

Розроблено процес очищення фторовмісних газів виробництва екстракційної фосфорної кислоти в багатостадійному протитечійому горизонтальному абсорбері.

Газ після розкладання сировини із вмістом фтору 3,5 г/м<sup>3</sup> спрямовують до абсорберу, куди крізь форсунки розбризкують воду. Він проходить крізь низку секцій, у яких відбувається абсорбція. У п'яту секцію подають газу після процесу фільтрації, що містять 0,212 г/м<sup>3</sup> сполук фтору. До останньої секції, в якій є спеціальна насадка, зрошена водою, уводять вентиляційні газу, що містять 0,017 г/м<sup>3</sup> F. Після очищення концентрація фтору у відхідному газі становить 0,013 г/м<sup>3</sup>, тобто в абсорбері досягається високий ступінь очищення. Основний недолік процесу полягає в неможливості отримання концентрованої кремнефтористоводневої кислоти.

Під час абсорбції фтористих газів вапняним молоком утворюється забруднений фтористий кальцій



Тому було зроблено спробу здійснити уловлювання фтористого водню

2–3 %-овим содовим розчином. При цьому в абсорбері утворюється осад фториду натрію. Однак через інтенсивне забивання апаратури спосіб не знайшов промислового застосування.

На практиці здійснено процес уловлювання фтористих газів розчином, що містить амонійні солі (карбонат, гідрокарбонат і фторид амонію). У процесі абсорбції відбуваються такі реакції:

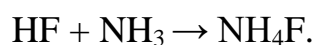
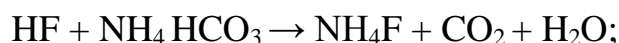
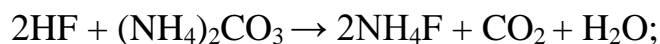


Схема процесу показана на рис. 7.1, б, а схема роботи горизонтального абсорбера на рис. 7.2.

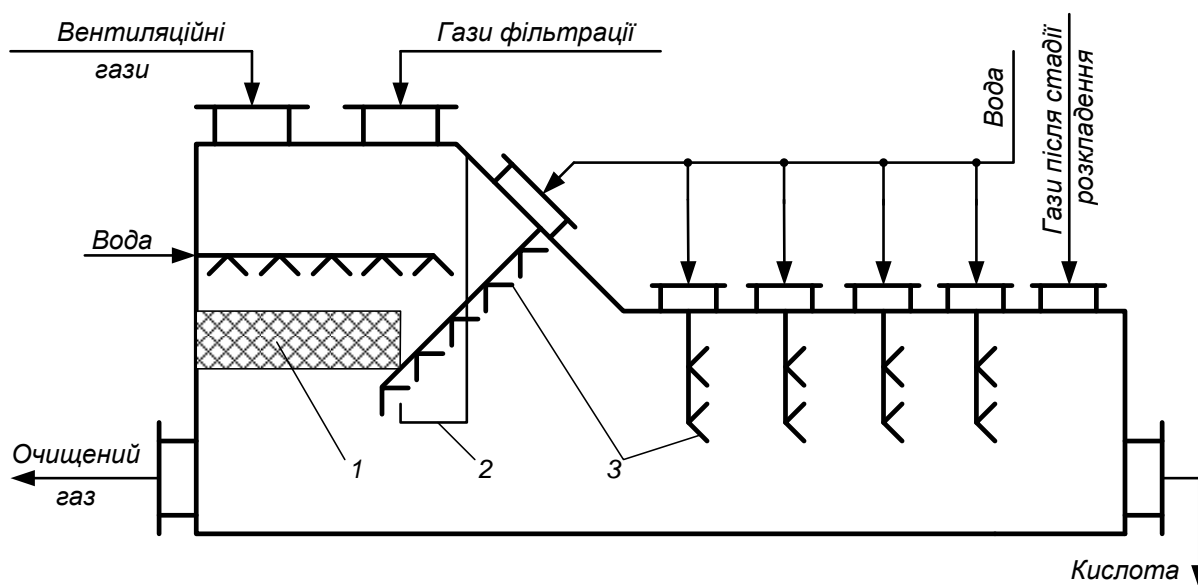
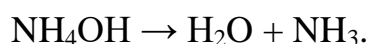
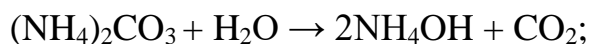
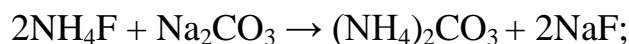


Рисунок 7.2 – Схема горизонтального абсорбера:

1 – насадка; 2 – перегородка; 3 – розпилювальний пристрій

Газ, що містить фтористі сполуки та частинки пилу, надходить до абсорбера, де його обробляють циркулюючим амонійним розчином, який містить розчинений фторид натрію ( $\approx 3,5\%$  NaF), карбонат і гідрокарбонат амонію, аміак і фторид амонію. Переважна кількість газу абсорбується в першому абсорбері, у другому відбувається доочищення. Очищений газ

проходить сепаратор і видаляється в атмосферу. Абсорбційний розчин після першого абсорбера надходить до збирача, а потім до осадкових баків, де відділяється нерозчинний фосфатний пил. Після вакуум-фільтра фільтрат надходить до реакторів із змішувачем, куди додають соду. При цьому відбуваються реакції:

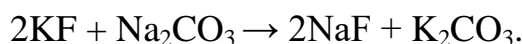
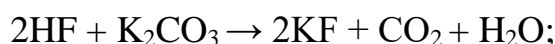


Фторид натрію відстоюють, відфільтровують і сушать.

Фторид натрію має широке промислове застосування:

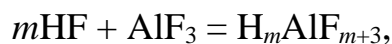
- його додають до складу зубної пасти для запобігання карієсу;
- використовують як мийний засіб;
- як реагент під час синтезу фреонів;
- він входить до складу флюсів під час зварювання та плавлення;
- є консервантом деревини;
- є компонентом вогнезахисних складів і спеціальних сортів паперу.

Для абсорбції фтористих газів можна використовувати розчин поташу, насичений карбонатом натрію (карбонатно-калійний спосіб):



Після відділення осад  $\text{NaF}$  є товарним продуктом, а матковий розчин повертають на абсорбцію фтористих газів.

У фторалюмінатному процесі фторид водню вловлюють водним розчином, що містить від 0,5 до 6,0 % фториду алюмінію. При цьому відбувається утворення комплексної сполуки змінного складу – фторалюмінієвої кислоти:



де  $m$  змінюється від 0 до 20.



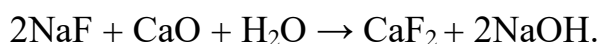
З розведених газів отримують фторалюмінієву кислоту, що містить 3–7 % загального фтору. Частину цієї кислоти нейтралізують гідроксидом алюмінію з отриманням фториду алюмінію, який повертають на абсорбцію фтористих газів. Іншу частину переробляють на кріоліт.

Кріоліт  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  є рідкісним мінералом. Його використовують у процесі електролітичного отримання алюмінію, у виробництві плавикової кислоти, скла, емалей.

Якщо у відхідних газах наявний елементний фтор, то використовують 5–10 %-овий розчин їдкого натру за 38–65 °С. Слід уникати застосування розчинів концентрацією менше 2 %, оскільки при цьому утворюється надзвичайно отруйний оксид фтору ( $\text{F}_2\text{O}$ ). Ця сполука утворюється в разі, якщо час контакту газу з лугом становить близько 1 с, тому рекомендується тривалість контакту близько 1 хв, протягом якого фтор реагує з лугом та утворює фторид натрію



Фторид натрію має обмежену розчинність у лужних розчинах. Його наявність призводить до утворення пробок у трубопроводах і ерозії обладнання, крім того, він токсичний і не може бути виведений із системи без подальшої обробки. Виходячи з цього, розчин обробляють вапном (з регенерацією лугу, що утворюється)

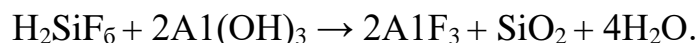


Інший метод видалення елементного фтору з відхідних газів – спалювання його з вуглеводнями або з воднем для отримання фториду водню, який потім абсорбують водою.

Утворену в процесі водної абсорбції кремнефтористоводневу кислоту, переробляють на кремнефториди і фториди, включно з плавиковою кислотою. Основними домішками  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  є гель  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , сполуки заліза і  $\text{SO}_3$ , які ускладнюють переробку.

Найважливішими продуктами переробки кремнефтористоводневої

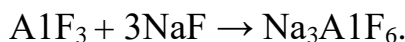
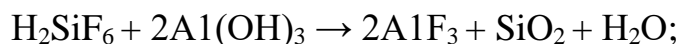
кислоти є фторид алюмінію, кріоліт, кремнефториди, синтетичний фторид кальцію. Отримання фториду алюмінію відбувається за реакцією:



Утворений кремнегель відокремлюють фільтруванням, а розчин  $\text{AlF}_3$  кристалізують і кристали  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  прожарюють за температури 550–600 °С. Фторид алюмінію використовують у виробництві алюмінію; він входить до складу скла, емалей, кераміки; є каталізатором в органічному синтезі.

Виробництво кріоліту можливе шляхом взаємодії фторидів алюмінію і натрію, а також у разі використання алюмінату натрію і фториду амонію.

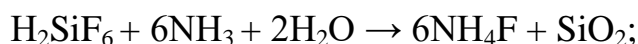
У першому випадку процес полягає в нейтралізації гідроксидом алюмінію та содою за реакціями:



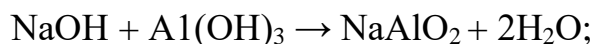
Відходами виробництва є кремнегель вологістю 70 %, а також стічні води у великому обсязі.

Другий метод отримання кріоліту полягає в проведенні таких стадій:

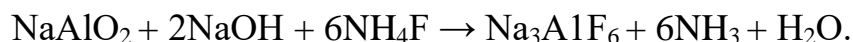
- осадження та відділення  $\text{SiO}_2$



- отримання алюмінату натрію

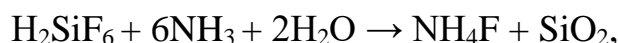


- взаємодія алюмінату натрію з фторидом амонію

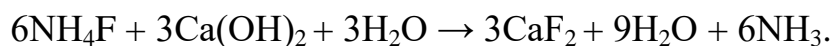


Кріоліт використовують у процесі електродолітичного отримання алюмінію, у виробництві плавикової кислоти, скла та емалей.

Отримання фториду кальцію здійснюють за реакціями:

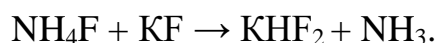
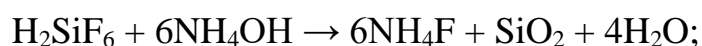


а після відділення кремнегелю за реакцію

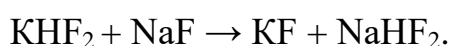


Фторид кальцію відокремлюють на фільтрі та сушать при температурі 150 °С. Під час розкладання  $\text{CaF}_2$  сірчаною кислотою отримують фтороводневу (плавикову) кислоту або безводний  $\text{HF}$ , що мають різноманітне застосування. Газоподібний  $\text{HF}$  використовують як каталізатор у нафтохімічній промисловості органічного синтезу, для отримання фреонів, фторвуглецю, фторопластів, в атомній промисловості тощо.

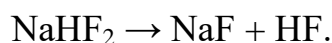
Інший спосіб отримання  $\text{HF}$  з  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  – через фторид амонію та біфторид натрію має кілька стадій: I стадія – отримання  $\text{NH}_4\text{F}$ ; II стадія – розчин  $\text{NH}_4\text{F}$  взаємодіє з рециркулюючим розчином  $\text{KF}$  за 125 °С:



$\text{NH}_3$ , що виділяється, спрямовують на I стадію (нейтралізацію), а розчин  $\text{KHF}_2$  – на кристалізацію. Виділені кристали взаємодіють із суспензією  $\text{NaF}$



Розчин  $\text{KF}$  відокремлюють від кристалів  $\text{NaHF}_2$ . Кристали сушать і розкладають у барабанній печі за 300 °С



Виділений  $\text{HF}$  охолоджують, очищують від пилу, конденсують і після ректифікації спрямовують на склад. Є й інші способи отримання  $\text{HF}$  з  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Під час очищення фторвмісних газів складну проблему становить вибір конструкційних матеріалів для абсорберів. Зазвичай їх виготовляють або з дерева з дерев'яною обрешіткою, або з листів пластмаси. Можна також використовувати графіт або нікель і його сплави. Утворена плівка фториду

нікелю захищає метал від подальшої корозії.

### 7.1.2. Очищення від хлору та його сполук

Утворення відхідних промислових газів і вентиляційних викидів, що містять хлор, хлорид водню та хлорорганічні речовини, характерне для багатьох виробництв: одержання хлору й лугів методом електролізу кухонної солі, одержання металевого магнію методом електролізу хлориду, перероблення кольорових металів методом хлорувального випалу, одержання соляної кислоти та хлоровмісних неорганічних і органічних речовин. Останнім часом джерелами виділення HCl стали установки спалювання хлоровмісних відходів.

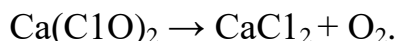
Для абсорбції хлору та хлоровмісних речовин використовують воду, водні розчини лугів і органічних речовин, водні суспензії та органічні розчинники.

Взаємодія хлору з розчинами лугів характеризується наступними реакціями:



Найбільше практичне значення мають розчин NaOH (100–150 г/л) і водна суспензія Ca(OH)<sub>2</sub> (100–110 г/л).

Утворювані в процесі очищення хлорати (гіпохлорити) можуть бути використані для знезараження стічних вод або підлягати термokatалітичному розкладанню під дією гострої пари



Процес можна здійснювати в абсорберах будь-якої конструкції. Ступінь очищення газів досягає 70–90 %.

Вапняний метод має низку переваг: невелика вартість і доступність

реагенту, не потрібен ретельний захист обладнання від корозії, оскільки середовище лужне. Недоліками способу є невисокий ступінь очищення, недостатній ступінь використання абсорбенту, оскільки частина його витрачається на підтримання необхідної лужності розчину. При використанні розчинів NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ефективність очищення підвищується до 90–98 %.

Ефективними абсорбентами хлору є тетрахлориди вуглецю (CCl<sub>4</sub>) і титану (TiCl<sub>4</sub>), хлориди сірки. У разі використання CCl<sub>4</sub> процес очищення здійснюють у такий спосіб: абсорбційні гази, що містять 0,5–5,0 % хлору, розбавляють повітрям і подають в абсорбційну колону, що працює під тиском  $(1,5–2,0) \times 10^5$  Па. Перед абсорбцією гази охолоджують розсолем. Абсорбція відбувається в насадковій частині абсорбера охолодженим до (-15) – (-20) °С тетрахлоридом вуглецю. Очищений газ викидають в атмосферу або спрямовують на доочищення, а відпрацьований поглинальний розчин надходить на регенерацію.

Запропоновано спосіб поглинання хлору водними розчинами лігносульфонату концентрацією від 6 до 25 %. Під час абсорбції досягається така сама ефективність, як і під час поглинання вапняним молоком. Відпрацьований розчин переробляють на іонообмінний сорбент. Недолік процесу – вища агресивність розчину порівняно з абсорбцією вапняним молоком.

На деяких підприємствах кольорової металургії для очищення газів від хлору використовують розчин хлориду заліза, який отримують розчиненням залізної стружки в соляній кислоті. Під час абсорбції хлору FeCl<sub>2</sub> перетворюється у FeCl<sub>3</sub>, який є товарним продуктом. Його використовують як коагулянт під час очищення стічних вод, як каталізатор в органічному синтезі, як протраву в процесі фарбування тканин, для травління друкованих плат, для приготування залізних пігментів, як домішку до цементу для прискорення тужавіння, як добавку, що збільшує міцність бетону тощо.

Хлорид водню дуже добре поглинається водою, тому її, як правило, використовують як абсорбент, наприклад, у виробництві соляної кислоти.

Для очищення газів, що відходять, від  $\text{HCl}$  застосовують воду й лужні розчини.

Очищення газів водою здійснюють в абсорберах різної конструкції: у скруберах Вентурі, розпилювальних, насадкових абсорберах і в колонах з тарілками. Вибір апарату залежить від об'єму й складу газів, їхньої температури, виду та концентрації домішок, ефективності апаратів, а також напряму подальшого використання одержуваних сорбатів.

Ефективність очищення для насадкових абсорберів залежить від щільності зрошення. Наприклад, за концентрації хлориду водню в газі  $4 \text{ г/м}^3$  за густини зрошення  $2,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{г})$  в абсорбері діаметром 5 м із насадкою заввишки 12,7 м ефективність очищення була 72 %, а за густини зрошення  $5,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{г})$  – 88 %. Подальше збільшення щільності зрошення не підвищує ефективність очищення, але утворюються стоки з низькою концентрацією (0,3–0,4 %) соляної кислоти. При здійсненні рециркуляції абсорбенту можливе отримання соляної кислоти 9–10 %-ової концентрації. У тарілчастих колонах ефективність очищення досягає 90–99 %. Наприклад, ефективність колони з клапанними тарілками при витраті  $0,5 \text{ кг/м}^3$  становить 97,8 %.

Головним недоліком процесу очищення водою є утворення туману крапельно-рідкої соляної кислоти, уловлювання якого за інших однакових умов відбувається менш інтенсивно.

Застосування водних розчинів  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  задля абсорбції хлориду водню дає змогу підвищити ефективність очищення і одночасно нейтралізувати стоки, що утворюються. Цей спосіб дає змогу рекуперувати хлорид водню з отриманням хлоридів деяких металів:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Найдешевшим із цих абсорбентів є гідроксид кальцію (вапняне молоко). Після абсорбції розчин хлориду кальцію упарюють, наприклад, в апаратах із пальниками занурювального горіння. Для зневоднення розчину можна використовувати також розпилювальну сушарку.

### 7.1.3. Очищення від бромиду та його сполук

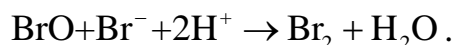
Бром і його сполуки виділяються в атмосферу під час їх вилучення з морської води, а також у виробництві бромпохідних продуктів.

Абсорбційні методи вилучення бромиду з відхідних газів ґрунтуються на утворенні полібромідів ( $\text{Br}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_3^-$ ) під час використання розчинів бромідів, соди, вапняного молока. Абсорбцію розчинами бромідів здійснюють у насадковому абсорбері, який зрошують охолодженим до  $-18^\circ\text{C}$  розчином бромиду натрію (350 г/л). Насичений бромом розчин регенерують гострою парою. Бром після віддування конденсують у холодильнику й виводять на подальшу переробку. Регенований розчин  $\text{NaBr}$  повертають до абсорбера. Ефективність очищення газів від бромиду розчинами карбонату натрію й гідроксиду кальцію (содою та вапняним молоком) вища, ніж розчинами бромиду натрію.

У загальному вигляді поглинання бромиду лужними розчинами характеризується реакціями:

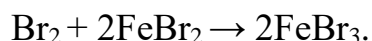


Абсорбцію здійснюють до накопичення в рідкій фазі 150–200 г/л бромиду (у вигляді бромідів, гіпобромідів і броматів), після чого розчин виводять з абсорбера та обробляють кислотою і гострою парою (для віддування бромиду):



Недоліком способу є утворення стоків, які потрібно очищати.

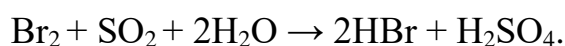
Висока ефективність очищення газів від бромиду досягається при використанні розчину бромистого заліза



Процес здійснюють у насадковому абсорбері з рециркуляцією розчину доки, доки 80–90 %  $\text{Fe}^{2+}$  не окислиться до  $\text{Fe}^{3+}$ . Потім розчин замінюють

новим. Залізо, що міститься у відпрацьованому розчині, відновлюють до  $\text{Fe}^{2+}$  залізними стружками, після чого розчин упарюють і під час охолодження кристалізують з отриманням плаву броміду заліза.

Перевагою методу є повна рекуперація продуктів газоочищення і відсутність стічних вод. Основний недолік – значна витрата тепла на випаровування лугу і витрата залізних стружок. При поглинанні бромом діоксидом сірки йде реакція



Суміш  $\text{HBr}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що утворюється, вловлюють у вигляді крапель у бризковловлювачах або абсорберах.

## **7.2. Адсорбційний метод**

### *7.2.1. Очищення від сполук фтору*

Концентрація фтористих сполук у відхідних газах промислових підприємств коливається в широких межах. Наприклад, у виробництві добрив вона становить 30–200  $\text{мг/м}^3$ , а під час отримання алюмінію може досягати 200  $\text{г/м}^3$ . Абсорбційні прийоми очищення дають змогу зменшувати концентрацію сполук фтору в газах, що відходять, у кращому разі до 10–50  $\text{мг/м}^3$ . Конкурентне і більш глибоке очищення можуть забезпечувати хемосорбційні та іонообмінні методи.

Найдоступнішими твердими хемосорбентами фториду водню є вапняк, алюмогелі, нефелінові сієніти, фторид натрію. Апаратурне оформлення процесів хемосорбційного очищення відхідних газів від фтористих сполук характеризується відносною простотою (рис. 7.3).

Результатом реакції, здійснюваної за підвищених температур ( $> 350\text{ }^\circ\text{C}$ ) і часу контакту 7–6 с, є утворення на поверхні шматків вапняку (6–40 мм) фториду кальцію у вигляді пухкої (розсипчастої) оболонки. Насичений поглинач піддають просіюванню на ситі з розміром отворів 3,3 мм. Бідний за фторидом кальцію надрешітний продукт просівання (20–40 %  $\text{CaF}_2$ ) знову



використовують для вилучення з газу HF, багатий підрешітний продукт (80–95 %  $\text{CaF}_2$ ) являє собою товарний флюорит. Його використовують як добавку в металургії, для отримання плавикової кислоти. Додають у скло та емалі для надання опалового забарвлення.

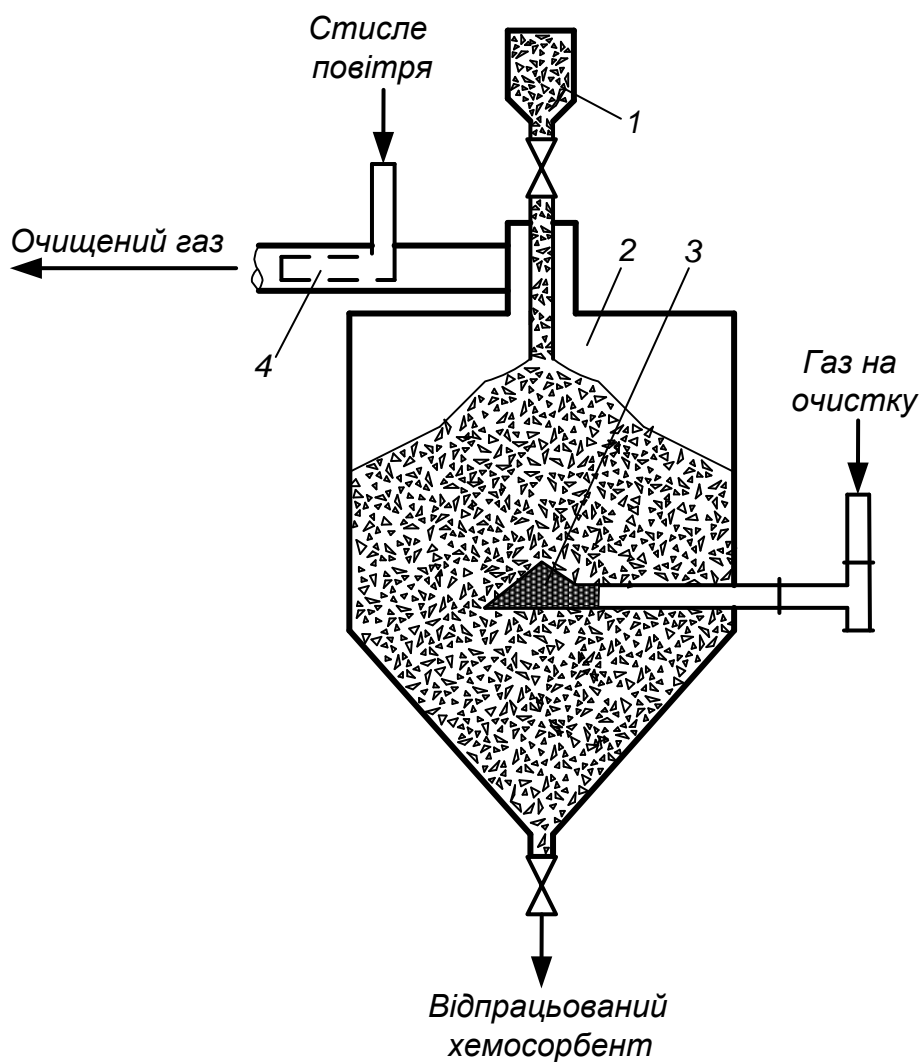


Рисунок 7.3 – Схема установки для хемосорбції фториду водню вапняком:  
1 – бункер; 2 – корпус контактного апарата; 3 – газорозподільний пристрій;  
4 – пневматичний ежектор

Обробка газу з концентрацією HF 0,58 % (об.) у зазначених умовах забезпечує 95 %-ву ефективність його видалення. Залишковий вміст HF становить 0,028 % (об.).

Використання низки іонообмінних матеріалів забезпечує більш ретельне очищення. Зокрема, дослідно-промислові випробування фільтра,

заповненого аніоном АВ-17×8, показали можливість досягнення в газах, що очищуються, залишкових концентрацій фтору 0,5–1,3 мг/м<sup>3</sup> за висоти шару іоніту 130–150 мм і лінійної швидкості газу, що містить 32 мг/м<sup>3</sup> фтору, 0,32 м/с. Сорбційна здатність іонообмінних волокнистих матеріалів за HF може досягати 12 мг-екв на 1 г сухого сорбенту. Регенерація іонітів здійснюється лужними розчинами (NaOH, NH<sub>4</sub>OH). Для поглинання тетрафториду кремнію використовують біфторид натрію.

### *7.2.2. Очищення від хлору і хлориду водню*

Газоподібний хлор добре поглинається такими твердими органічними сполуками, як лігнін і лігносульфонат кальцію, що є багатотонажними відходами процесів хімічної переробки деревини та іншої рослинної сировини. Однак більш ефективним є використання цих поглиначів у вигляді водних розчинів або пульп.

Як тверді поглиначі хлориду водню з газів, що відходять з промисловості, можуть бути використані хлороксид заліза й хлорид закисної міді в суміші з оксидом магнію, сульфати й фосфати міді, свинцю, кадмію, які утворюють комплекси з двома молекулами HCl, а також деякі органічні полімерні матеріали, цеоліти і низка промислових відходів. Переважна більшість цих поглиначів може бути використана для обробки низькоконцентрованих за HCl газів (до 1 % (об.)) у значному інтервалі їхніх температур.

З промислових відходів можуть бути використані різноманітні тверді речовини лужної природи, зокрема доменні та сталеплавильні шлаки, продукти лужної обробки бокситів, золи від спалювання міського сміття, оксид алюмінію, деякі глини. Процеси очищення з використанням таких хемосорбентів можуть бути проведені в інтервалі температур 200–500 °C у реакторах киплячого шару або шляхом інжектування в газовий потік, що підлягає очищенню, зазначених агентів у вигляді частинок від 1 до 2000 мкм. Доза поглинача становить 20–40 г/м<sup>3</sup>, час контакту – 0,2–5,0 с за швидкості

газу – 2–30 м/с.

Поглиналину масу для очищення відхідних газів від  $\text{HCl}$  та інших кислих компонентів можна приготувати на основі пилю, який уловлюють у виробництвах чавуну і сталі, та пилю, який містить оксид заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та оксиди лужних і лужно-земельних металів, до якого додають гашене або негашене вапно, лимоніт і солі важких металів. Зазначені компоненти змішують і використовують у вигляді гранул, розміщуючи їх у реакторі на шарі деревної тирси або зернистого матеріалу у вигляді обпаленої глини або зволоженого розчином гідроксиду натрію здутого перліту.

Для видалення  $\text{HCl}$  з газів, що відходять, можливо використовувати також порошок негашеного вапна. Контакт його з газами здійснюють у реакторі киплячого шару або безпосередньо в газозоді. Відокремлений від газу поглинач після регенерації можна повертати в процес. Поряд із негашеним вапном у подібних процесах можуть бути використані карбонат кальцію або оксид магнію.

З відхідних газів спалювання хлорвмісних органічних відходів, за наявності кисню,  $\text{HCl}$  ефективно витягують за 25–300 °С гранульованим поглиначем, який містить оксид магнію і хлорид закисної міді. У процесі сорбції відбувається перетворення  $\text{CuCl}$  у  $\text{CuCl}_2$ . Шляхом обробки насиченого поглинача за 100–500 °С киснем, метаном, аліфатичними вуглеводнями, парами бензолу, етиленом, деякими хлорорганічними сполуками, а також сировинними матеріалами і проміжними продуктами для синтезу останніх з нього може бути відновлений хлор.

Одночасне селективне вилучення  $\text{HCl}$  і  $\text{SO}_2$  з відхідних газів можна здійснити шляхом їхнього контактування під тиском за температур від -10 до +100 °С із полімером гліцедилпіперазином. Насичений поглинач можна регенерувати простим зменшенням тиску в реакторі.

Дешевими, доступними й ефективними поглиначами  $\text{HCl}$ , що міститься у відхідних газах є деякі природні цеоліти. Вони, зокрема клиноптилолітвмісні породи, можуть бути використані безпосередньо у

вигляді зерен певних розмірів або після попереднього оброблення, наприклад, шляхом амонізації (для видалення з цеоліту всіх обмінних іонів металів і збільшення поглинальної здатності) та дії кислотою (для поліпшення кислотостійкості шляхом збільшення відношення  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ). З метою отримання гранульованих поглиначів порошкоподібні матеріали після такої обробки доцільно змішувати з 3–8 % алюмосилікатної керамічної зв'язки (глини) з подальшим формуванням одержуваної маси. Слід зазначити, що сухий  $\text{HCl}$  інертний по відношенню до цеолітів, а повна десорбція поглиненого  $\text{HCl}$  відбувається лише за температур близько  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Певну поглинальну здатність щодо  $\text{HCl}$  мають активне вугілля, силікагелі, аніоніти. Однак багато традиційних адсорбентів, наприклад, активне вугілля, характеризуються низькою активністю щодо  $\text{HCl}$  за його малих вмістів у газах, що підлягають очищенню. Крім того, мікропористі поглиначі мають погану селективність за  $\text{HCl}$  у процесах знешкодження складних реальних відхідних газів.

Головною перевагою перерахованих сухих прийомів санітарного очищення відхідних газів від  $\text{HCl}$  є можливість реалізації відповідних процесів за підвищених температур ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Водночас суттєві витрати на регенерацію насичених поглиначів, висока вартість і дефіцитність деяких із них та низка інших чинників перешкоджають практичній реалізації твердофазових прийомів газоочищення.

### *7.2.3. Очищення від йоду та йодиду водню*

Для поглинання йоду з газів може бути використане вологе активоване вугілля, поглинальна здатність якого за температур до  $45\text{ }^\circ\text{C}$  залежно від концентрації йоду в газах, що очищуються, може досягати  $120\text{ г}$  йоду на  $1\text{ л}$  адсорбенту. Насичений поглинач регенерують шляхом десорбції з нього йоду. Можливим, але дорожчим прийомом уловлювання йоду з газів є використання іонообмінних матеріалів, зокрема аніоніту.

### 7.3. Знешкодження газоподібних відходів від аміаку

Велика галузь, де дуже важливим є вилучення аміаку – переробка горючих копалин. Особливе місце посідає процес коксування, масштаби якого дуже значні. У коксовому газі міститься від 8 до 11 г/м<sup>3</sup> аміаку.

Гарна розчинність аміаку у воді, його основні властивості дають змогу використовувати для вилучення аміаку з газів воду і водні розчини кислот. Найпоширенішим способом вилучення аміаку є абсорбція його розчином сірчаної кислоти з отриманням сульфату амонію.

При абсорбції аміаку водою виключається витрата дефіцитної кислоти. У процесі уловлювання аміаку отримують аміачну воду, яку можна переробляти в безводний аміак і використовувати для приготування рідких комплексних добрив. Технологічну схему процесу абсорбції аміаку водою наведено на рис. 7.4.

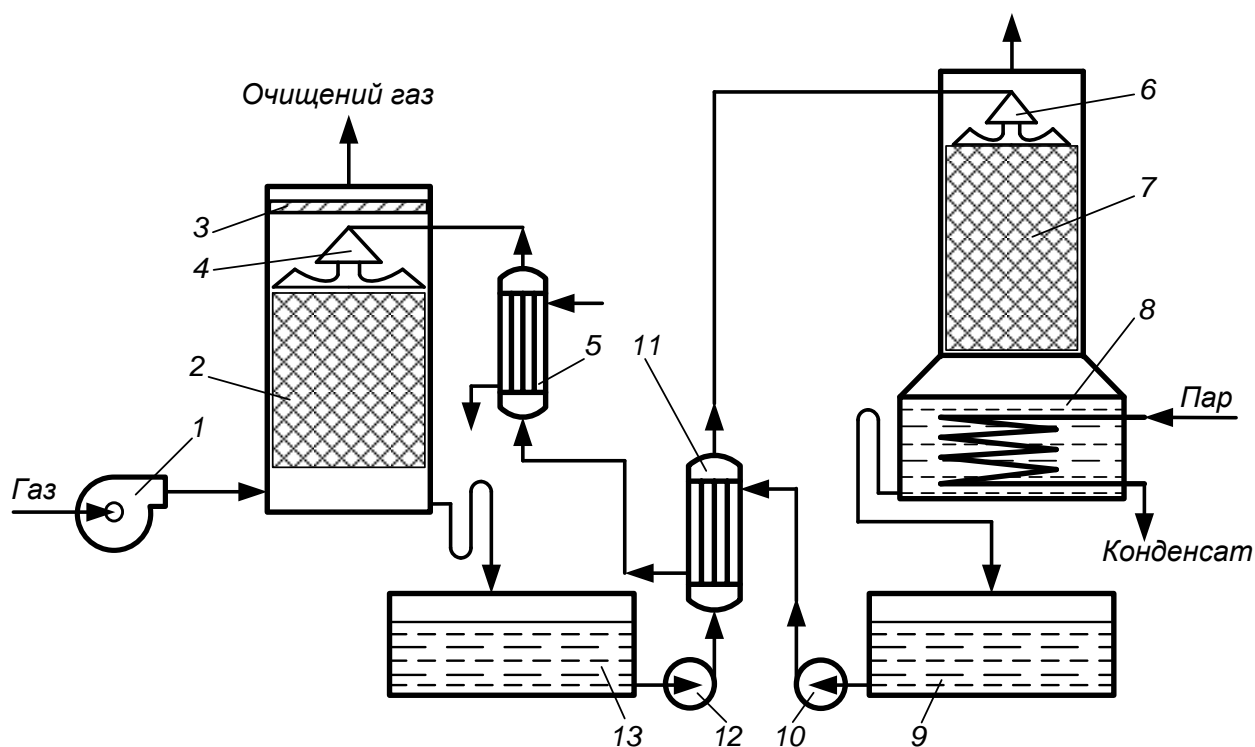


Рисунок 7.4 – Технологічна схема абсорбції аміаку водою:

- 1 – вентилятор (газодувка); 2 – абсорбер; 3 – брызковідбійник; 4, 6 – зрошувачі;  
5 – холодильник; 7 – десорбер; 8 – куб десорбера; 9, 13 – ємність для абсорбенту;  
10, 12 – насоси; 11 – теплообмінник-рекуператор

Газ на абсорбцію подається газодувкою (або компресором) 1 у нижню частину абсорбера 2, де рівномірно розподіляється. Абсорбент із проміжної ємності 9 насосом 10 подається у верхню частину колони і рівномірно розподіляється за поперечним перерізом абсорбера за допомогою зрошувача 4, 6. У колоні здійснюється протитечійна взаємодія газу й рідини. Газ після абсорбції виходить із колони. Абсорбент стікає в проміжну ємність 13, звідки насосом 12 спрямовується на регенерацію в десорбер 7 після попереднього підігріву в теплообміннику-рекуператорі 11. Десорбція абсорбенту проводиться в кубі 8. Перед подачею на зрошення колони абсорбент, пройшовши теплообмінник-рекуператор 11, додатково охолоджується в холодильнику 5.

Процес абсорбції здійснюють у плівкових, насадкових (з нерухомою і рухомою насадкою), тарілчастих, форсункових та інших апаратах. При цьому абсорбери повинні мати:

- високу пропускну здатність за газом;
- високу ефективність;
- низький гідравлічний опір;
- простоту конструкції і зручність експлуатації;
- невелику металоємність;
- крім того, апаратура не повинна забиватися опадами і кородувати.

 **Контрольні запитання до розділу 7**

- 1. Охарактеризуйте методи знешкодження фторовмісних газоподібних відходів.*
- 2. Які товарні продукти можна одержати в процесі абсорбційного очищення викидів від фтору та фторовмісних газів?*
- 3. Опишіть технологію адсорбційного методу знешкодження вентиляційних викидів від фторовмісних газів. Який товарний продукт при цьому може бути отримано?*
- 4. Які речовини використовують для абсорбції хлору та хлоровмісних сполук? Опишіть хімізм абсорбції хлору та хлоровмісних речовин.*
- 5. На чому ґрунтуються абсорбційні методи вилучення броду з відхідних газів?*

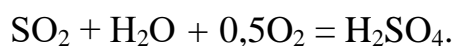
## РОЗДІЛ 8. ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ПАРІВ РТУТІ

Забруднення атмосфери ртуттю відбувається під час викиду газів підприємствами кольорової металургії, теплоенергетики, хімічної та інших галузей промисловості. У відхідних газах ртуть та її сполуки можуть перебувати у вигляді парів та аерозолів, а також у складі деяких пилів (в адсорбованій або розчиненій формі). Концентрація ртуті змінюється в широких межах.

Суттєві відмінності у складі та обсягах відхідних газів, що містять ртуть, визначають значну кількість запропонованих для їхнього очищення методів, які умовно поділяють на фізичні (конденсаційні, абсорбційні, адсорбційні, уловлювання аерозолів) і хімічні (хемосорбційні, газофазні).

Для попереднього очищення концентрованих за ртуттю газів зазвичай використовують фізичні методи з подальшим глибоким очищенням індивідуальними та комбінованими хімічними методами. Хемосорбційні рідинні методи застосовують за необхідності видалення з концентрованих газів непростого складу поряд із ртуттю деяких інших компонентів, особливо таких, очищення від яких сухими методами ускладнене або неможливе, і зазвичай обмежують невеликими обсягами оброблюваних газових потоків. За значних обсягів відхідних газів найчастіше використовують адсорбційні методи.

Обробка газових потоків, що містять ртуть, модифікованим активним вугіллям зазвичай ускладнена наявністю в них діоксиду сірки, який дезактивує адсорбент, різко зменшуючи його поглинальну здатність щодо ртуті. Однак за наявності в газах, що очищуються, кисню і парів води в адсорбенті інтенсивно відбувається процес окислення сорбованого сірчаного діоксиду



Утворена сірчана кислота взаємодіє з парами ртуті з утворенням  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що забезпечує можливість ефективної демеркуризації оброблюваних газів. У



зв'язку з цим раціонально піддавати очищенню вологі газу (відносна вологість 40–100 %) з високим вмістом діоксиду сірки, що на два-три порядки більший за вміст ртуті. Використання термічної (450 °С) десорбції під вакуумом у 46,6 кПа (350 мм рт. ст.) забезпечує протягом 60 хв 97 %-ову регенерацію вугілля і можливість його повторного використання. Можливі й інші прийоми регенерації, зокрема шляхом обробки насиченого адсорбенту осушеним 100 %-ним діоксидом сірки.

Активне вугілля, яке використовують для демеркуризації відхідних газів, часто попередньо модифікують шляхом його обробки різними сульфатувальними, галоїдувальними, сульфідувальними та іншими реагентами: сірчаною кислотою, хлоридами заліза і ртуті, сіркою, сульфідами металів тощо.

На цьому принципі ґрунтується спосіб санітарного очищення від парів ртуті вентиляційних викидів виробництва вітаміну В<sub>2</sub> (рис. 8.1).

Адсорбент готують у реакторі шляхом обробки активованого вугілля типу АР водним розчином хлориду натрію, який готують у змішувальній ємності, з подальшим його підсушуванням гарячим повітрям, яке надходить із калорифера. Модифікований таким чином адсорбент через верхній люк завантажують у концентричні простори – порожнини циліндричного адсорбера, утворені перфорованими вертикальними кільцевими стінками, а газу, які підлягають очищенню, фільтрують через шари гранульованого вугілля, які розташовують у них. У результаті хімічної взаємодії з хлоридом натрію пари ртуті сполучаються й утримуються адсорбентом. Після насичення ртуттю поглинач вивантажують з адсорбера і ртуть, що міститься в ньому, рекуперують пірометалургійним методом. І зараз з руд і концентратів ртуть вивільнюють, головним чином, пірометалургійними методами. Випал відбувається в шахтних, відбивних або трубчастих печах за 700–750 °С. Така висока температура потрібна для того, щоб кіновар окислювалася, а не сублимувалася, і щоб процес окислення  $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$  ішов до кінця. У результаті випалу виходить пароподібна ртуть, яку

перетворюють на рідкий метал у спеціальних апаратах – конденсаторах.

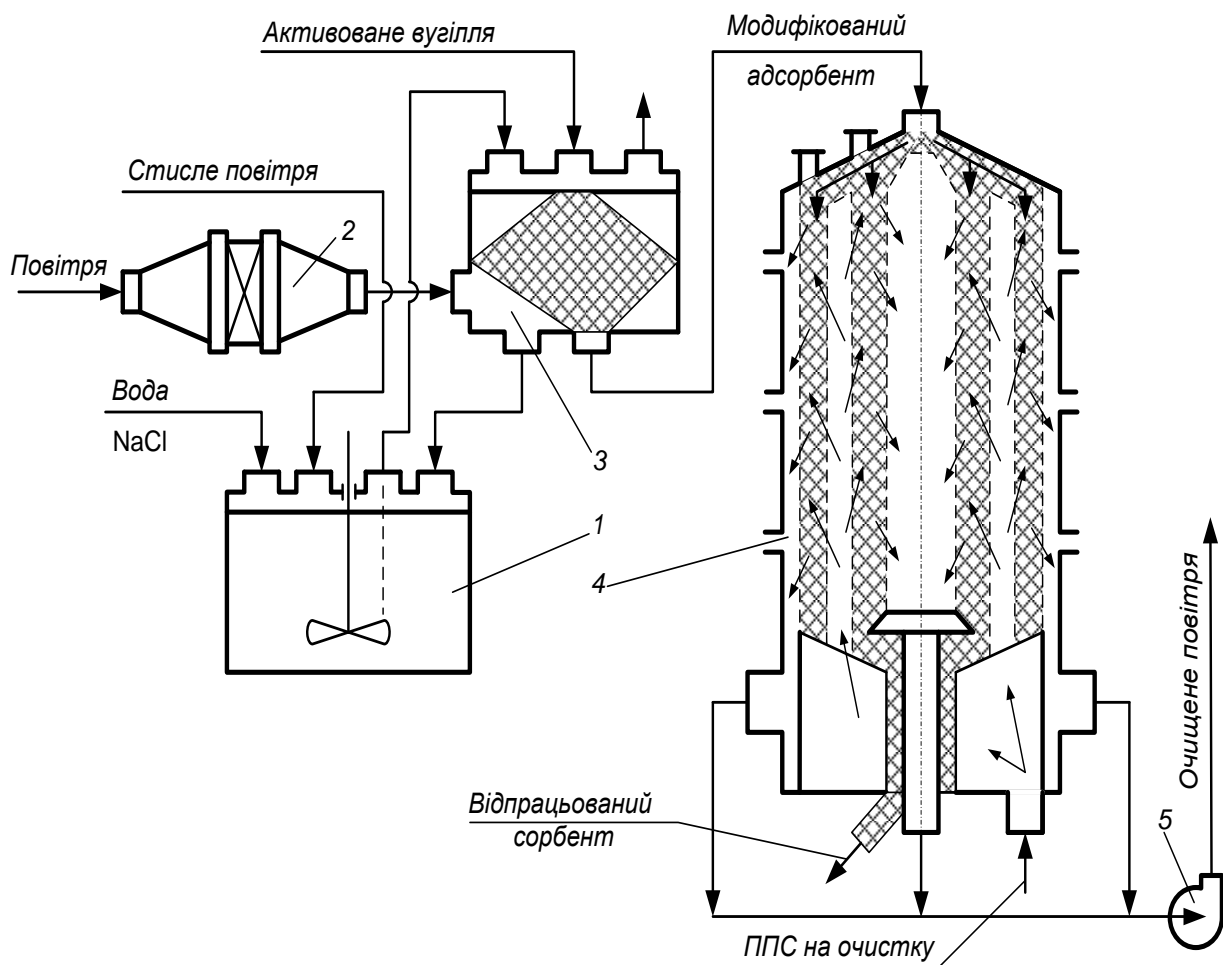


Рисунок 8.1 – Схема адсорбційної установки демеркуризації вентиляційних викидів:

1 – змішувач; 2 – калорифер; 3 – реактор; 4 – адсорбер; 5 – вентилятор

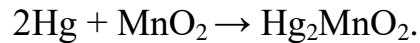
Під час обробки 40 тис. м<sup>3</sup>/год вентиляційних викидів із концентрацією ртуті 0,13 мг/м<sup>3</sup> 5,5 т завантаженого в адсорбер модифікованого вугілля (вміст NaCl 3–5 %, товщина шару 0,2 м, поверхня фільтрації 40 м<sup>2</sup>) забезпечують ступінь очищення 99,0±1,0 % за швидкості фільтрації газу 0,28 м/с, загальний опір установки не більш як 1 кПа та термін служби вугілля більш ніж півтора роки.

Поряд з активованим вугіллям можуть бути використані й інші адсорбенти (силікагелі, цеоліти, глинозем) і речовини з високорозвиненою поверхнею (пемза, оксид магнію, кремнезем та ін.), а також різні волокнисті

матеріали.

Під час очищення значних обсягів газових викидів, що містять ртуть, на низці виробництв використовують подрібнену (розмір зерен 4–15 мм) марганцеву руду (піролюзит).

Очищення ґрунтується на реакції, що відбуваються на поверхні зерен:



За наявності в газах, що очищаються, кисню і діоксиду сірки одночасно утворюються сульфати марганцю і ртуті. Оскільки в газових викидах деяких виробництв (наприклад, у відхідних газах ртутних заводів) вміст сірчаного діоксиду значно вищий, ніж ртуті, з метою спрямованого використання піролюзиту перед контактом з ним гази очищають від сірчаного діоксиду (зазвичай вапняним молоком). Після видалення основної кількості діоксиду сірки гази підігрівують до 50–70 °С з метою запобігання конденсації вологи, яка в них міститься, і контактують з піролюзитом. Демеркурузовані гази викидають в атмосферу.

Насичений ртуттю піролюзит після вивантаження з адсорбера піддають обробці в ротаційних грохотах з метою руйнування й відсіву поверхневого шару його зерен, що містять ртуть. Відсів із вмістом 1–2 % ртуті, з метою вилучення останньої, випалюють разом із вихідною ртутьвмісною рудою і повторно використовують для газоочищення.

Під час обробки відхідних газів ртутних заводів відповідно до зазначеної технології в шарі піролюзиту заввишки 0,6 м за швидкості газів в адсорбері 0,2 м/с ступінь їхньої демеркуразації становить 90–96 % за витрачання 20 т піролюзиту на 1 т уловленої ртуті. Водночас під час очищення піролюзитом вентиляційних викидів виробництва ртутних термометрів залишкова концентрація ртуті досягає 0,02 мг/м<sup>3</sup> за ступеня демеркуразації 80 %. Незначна глибина очищення поряд із токсичністю пилу піролюзиту, підвищенням гідравлічного опору його шару завдяки самоущільненню в процесі роботи і низкою інших чинників обмежує

останнім часом інтерес до практичного використання цього методу.

Крім твердофазових методів для очищення газів, що відходять, від парів ртуті, можуть бути використані деякі іонообмінні методи, зокрема, з використанням зернистих або волокнистих матеріалів: катіоніту в  $\text{Hg}^{2+}$  формі або аніонообмінної смоли, яка містить сполуки йоду й адсорбований йод.

Значна частина втрати ртуті наявна у виробництві каустичної соди і хлору в результаті електролізу кухонної солі з використанням ртутного катода. Пов'язана вона, насамперед, з вентиляційними викидами електролізних залів.

Запропоновано спосіб очищення викидів витяжної вентиляційної системи від ртуті з використанням механізму окислення  $\text{Hg}^0$  молекулярним хлором, що базується на сучасних уявленнях про хімію ртуті.

Очищення вентиляційних викидів від ртуті з використанням механізму окислення ртуті молекулярним хлором запропоновано здійснювати в реакторі, що являє собою апарат колонного типу, заповнений насадкою та зрошуваний хлорною водою.

Очищувані викиди витяжної вентиляційної системи надходять у нижню частину апарата зі швидкістю 1–2 м/с. З верхньої частини апарата протитечією повітря, що надходить, здійснюється зрошення водою, що містить у собі розчинений хлор. Під час розбризкування хлорної води і стікання її по насадці відбувається виділення хлору з рідкої фази в газову. З огляду на те, що концентрація ртуті у вентиляційному повітрі мала, необхідно забезпечити значний надлишок хлору, що віддувається в газову фазу з хлорної води. Співвідношення ртуті та хлору в газовій фазі залежить від:

- умов, за якими відбувається реакція;
- концентрації ртуті;
- температури;
- часу контакту.

Рушійною силою процесу виділення хлору є різниця концентрацій

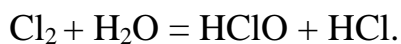
хлору в рідкій і газовій фазах.

Взаємодія атомарної ртуті та  $\text{Cl}_2$  відбувається, здебільшого, на поверхні насадки. Це визначається наявністю фізичної адсорбції на межі розділу фаз поверхня – газ. Атомарна ртуть з об'єму газової фази взаємодіє з поверхнею розділу фаз і при цьому перебуває на ній певний час, що призводить до підвищення її концентрації на поверхні порівняно з концентрацією в об'ємі. Таким чином, створюються умови для підвищення швидкості реакції окислення ртуті хлором безпосередньо на межі розподілу фаз. Слід зазначити, що при цьому не відбувається хемосорбції, а процес адсорбції визначається силами Ван-дер-Ваальса.

Утворюваний у результаті реакції  $\text{HgCl}_2$  переходить у рідку фазу. Режим роботи апарата безперервний, процес відбувається стаціонарно. Дифузією ртуті в рідку фазу і подальшою взаємодією ртуті та хлору в рідкій фазі можна знехтувати, оскільки швидкість дифузії незрівнянно менша за ступінь віддугтя хлору в газову фазу.

Апарат цього типу поєднує в собі простоту конструкції з високою ефективністю фізико-хімічних перетворень. Ефективність очищення викидів витяжної вентиляційної системи визначається поверхнево-каталізованим характером реакції окислення ртуті молекулярним хлором, оптимальні умови перебігу подібної реакції можуть бути створені в апараті пропонованого типу.

Як зрошувальну рідину пропонується використовувати хлорну воду – воду з розчиненим у ній молекулярним хлором. Хлорна вода утворюється в технологічному процесі отримання каустичної соди і хлору методом ртутного електролізу і містить молекули  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  і  $\text{HCl}$ . Хлорнуватиста кислота  $\text{HClO}$  і соляна кислота  $\text{HCl}$  утворюються в результаті реакції диспропорціонування



Необхідність використання насадки визначається механізмом реакції окислення ртуті хлором. Оскільки реакція належить до класу поверхнево-

каталізованих, необхідно забезпечити найкращі умови для здійснення реакції шляхом збільшення площі взаємодії реагуючих компонентів і рівномірного розподілу хлору, який переходить у газову фазу, в об'ємі апарату. Основним фактором, що визначає доцільність застосування апарату колонного типу з насадкою, є значний обсяг вентиляційних газів, які потребують очищення (до 500 000 м<sup>3</sup>/год), і безперервність процесу. Вибір як зрошувальної рідини хлорної води дасть змогу оптимізувати процес вторинної емісії ртуті в навколишнє середовище (після виділення ртуті з вентиляційного повітря).

У результаті хімічної реакції відбувається зменшення концентрації ртуті у викидах витяжної вентиляції під час руху потоку знизу вгору. Хлор у газовій фазі перебуває в надлишку, що забезпечує найкращі умови для здійснення реакції. Геометричними розмірами апарата і швидкістю потоку (що залежить, зокрема, від опору апарата) визначається час реакції, відповідно концентрація ртуті в очищеному вентиляційному повітрі. Оскільки концентрація ртуті у вентиляційному повітрі дуже мала і тепловий ефект реакції незначний, тепловий режим роботи апарата можна вважати ізотермічним.

Під час очищення викидів вентиляційного повітря відбувається концентрування ртуті в рідкій фазі – хлорній воді. Пропонується періодично очищати «відпрацьовану» хлорну воду на наявних установках очищення стічних вод виробництва каустичної соди в разі зниження концентрації хлору в хлорній воді до рівня, за якого швидкість реакції окислення ртуті хлором стає недостатньою для ефективного очищення викидів витяжної вентиляційної системи. Для зниження обсягів очищеної від ртуті хлорної води можливе її донасичення абгазним хлором. Однак при цьому виникає необхідність використання додаткового апарату – хлоратора. Ще однією можливістю підтримання концентрації хлору в рідкій фазі на необхідному рівні є підживлення «відпрацьованої» хлорної води свіжою з відведенням на наявні установки очищення стічних вод, що містять ртуть, надлишку «відпрацьованої» хлорної води.

На рис. 8.2 показано принципову схему очищення викидів витяжної вентиляції електролізного залу виробництва каустичної соди і хлору. Ступінь очищення вентиляційного повітря від ртуті за реалізації пропонуваного технологічного рішення зі скорочення емісії ртуті з викидами виробництв каустичної соди та хлору становитиме не менше 75 % (мас.).

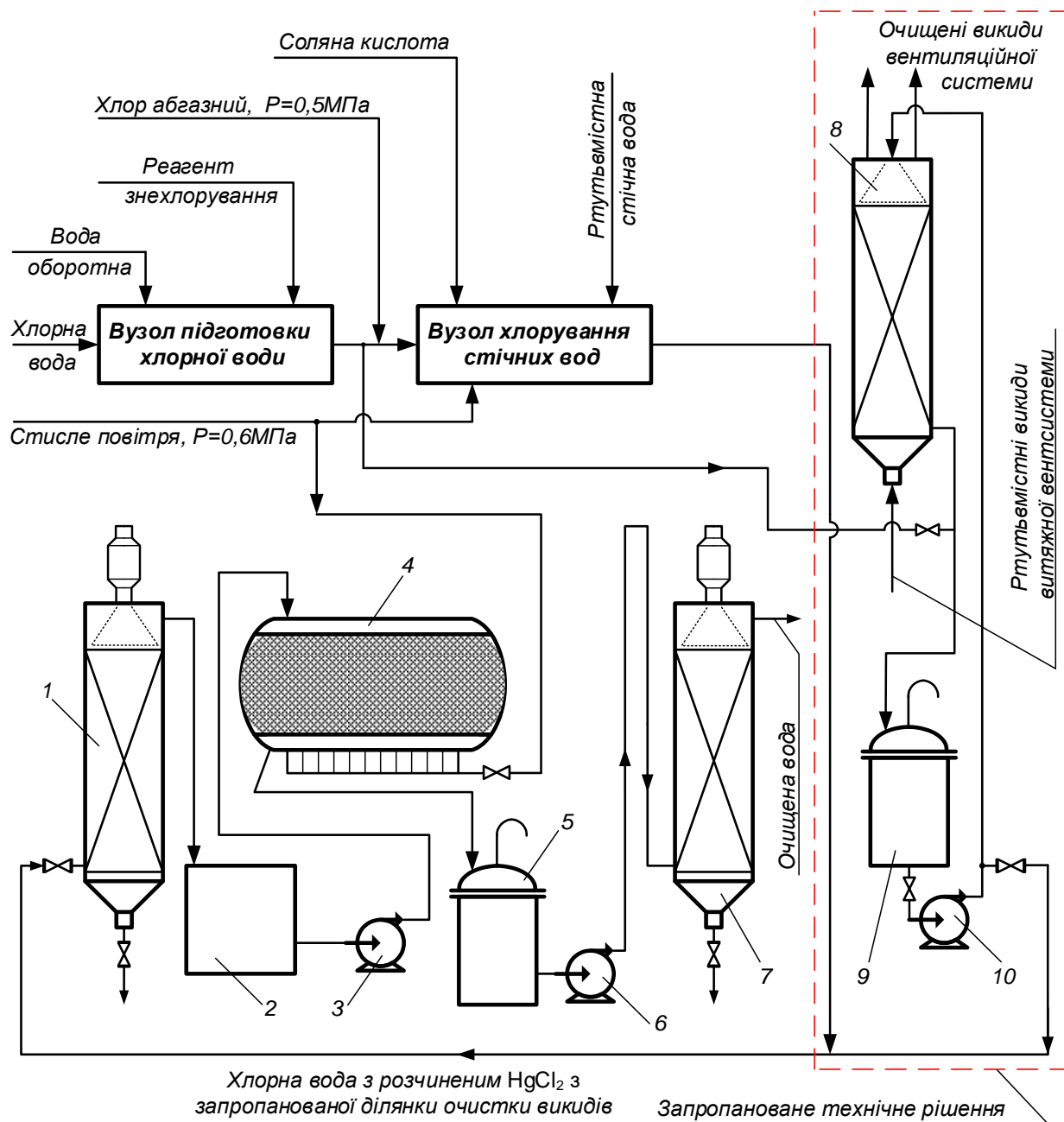


Рисунок 8.2 – Принципова схема очищення викидів витяжної вентиляційної системи:

- 1 – вугільний адсорбер; 2 – проміжний бак; 3 – насос; 4 – механічний фільтр;  
 5 – проміжна ємність; 6 – насос подачі стоків на іонообмінний адсорбер;  
 7 – іонообмінний адсорбер; 8 – абсорбер очищення викидів витяжної вентиляційної системи; 9 – ємність хлорної води; 10 – насос

### **Контрольні запитання до розділу 8**

- 1. Охарактеризуйте способи демеркуризації промислових викидів.*
- 2. Опишіть технологію санітарного очищення від парів ртуті вентиляційних викидів виробництва вітаміну В<sub>2</sub>.*
- 3. Опишіть принципову схему очищення від ртуті викидів витяжної вентиляції електролізного залу виробництва каустичної соди та хлору.*



## РОЗДІЛ 9. ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВИКИДІВ ВІД ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

### 9.1. Рекуперація парів летких розчинників

Рекуперація органічних розчинників має як економічне, так і екологічне значення. Для рекуперації найбільшого поширення набули методи адсорбції.

Уловлювання парів можливе будь-якими дрібнопористими адсорбентами: активним вугіллям, силікагелями, алюмогелями, цеолітами, пористим склом тощо. Однак активне вугілля, що є гідрофобними адсорбентами, є найбільш використовуваним.

Рентабельність рекупераційних установок визначається концентрацією розчинників в очищуваному повітрі (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Мінімальні концентрації  $C$  розчинників в очищуваному газі, що забезпечують рентабельність рекупераційних установок

Розчинник	$C$ , г/м <sup>3</sup>	Розчинник	$C$ , г/м <sup>3</sup>
Ацетон	3,0	Метеленхлорид	2,0
Бензин	2,0	Сірковуглець	6,0
Бензол	2,0	Тетрахлорвуглець	4,5
Бутилацетат	1,5	Толуол	2,0
Ксилол	2,1	Трихлоретилен	1,8
Метилацетат	2,1	Етиловий спирт	1,8

Поглинання парів летких розчинників можна здійснювати в стаціонарних (нерухомих), киплячих і щільних рухомих шарах поглинача, проте у виробничій практиці найпоширенішими є рекупераційні установки зі стаціонарним шаром адсорбенту, що розміщується у вертикальних (у разі невеликих об'ємів газів), горизонтальних і кільцевих адсорберах (у разі великих об'ємів газів, які очищаються).

Щоб уникнути втрат розчинників із газами, що пройшли очищення, установка повинна містити щонайменше два адсорбери періодичної дії

(зазвичай їх кількість становить від 3 до 6).

На рис. 9.1 як приклад наведено схему установки вловлювання парів розчинників із пароповітряних сумішей (ППС), що утворюються під час фарбування шкір нітроемалями.

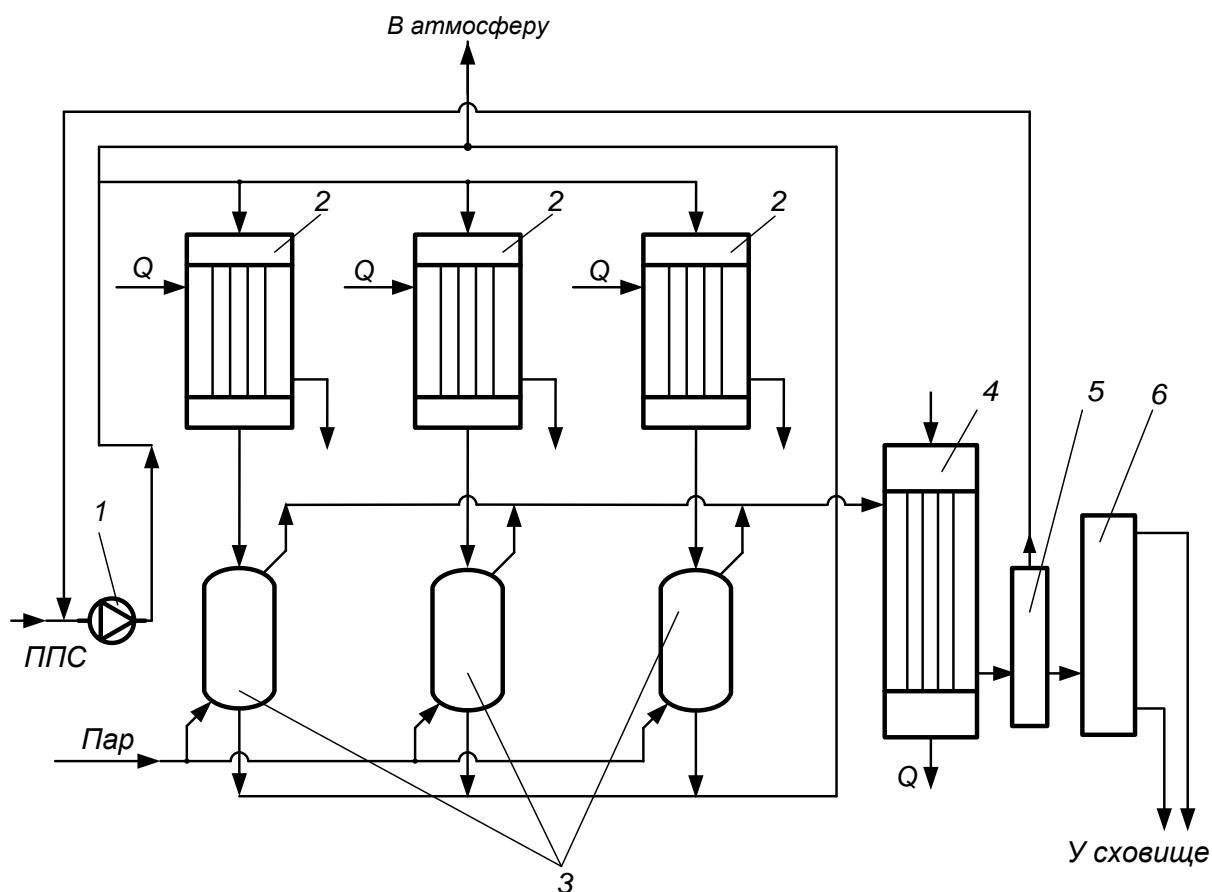


Рисунок 9.1 – Схема установки уловлювання парів розчинників із пароповітряних сумішей, що утворюються під час фарбування шкір нітроемалями:

1 – вентилятор; 2 – калорифери; 3 – адсорбери; 4 – конденсатор; 5 – роздільник фаз; 6 – розширювач

ППС із вмістом парів розчинників  $5-6 \text{ г/м}^3$  вентилятором через калорифери подають до адсорберів, що заповнені активним вугіллям, і викидають в атмосферу через вихлопну трубу. На початку процесу поглинання пароповітряну суміш протягом 2 годин подають у шар гарячого і вологого поглинача підігрітою до  $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ , протягом подальшого часу не нагрівають (процес насичення триває  $8-12$  год). Після закінчення адсорбції поглинені розчинники видаляють із вугілля гострою парою. Протягом цієї

другої фази циклу температуру в адсорбері підтримують між 115 і 118 °С. Десорбцію припиняють при досягненні певної густини дистилляту. Дистиллят (конденсат) із конденсатора через роздільник фаз і розшаровувач передають у сховище, звідки частину продукту повертають безпосередньо до виробництва, а частину перекачують у відділення ректифікації для подальшої переробки.

Останнім часом значна увага приділяється безперервно-діючим установкам з рухомим щільним і псевдозрідженим шаром адсорбенту, що рухається. Запропоновано низку оригінальних рішень, проте широкого поширення вони поки що не набули.

З метою досягнення глибшого очищення від парів розчинників використовують комбіновані методи, що поєднують різні процеси:

- 1) ППС скеровують на абсорбцію, а потім адсорбцію;
- 2) уловлювання парів здійснюють компримуванням ППС до невеликого тиску з подальшим її пропусканням спочатку через абсорбер, зрошуваний розчинником, пари якого вловлюють, а потім через абсорбер, у якому як поглинач залишкової кількості парів використовують важкі вуглеводні;
- 3) ППС контактує з водною суспензією, одержуваною введенням у водний розчин до 25 % порошкового активованого вугілля з розміром зерен до 100 мкм.

На рис. 9.2 як приклад наведено схему установки рекуперації фенолу й етанолу з відхідних газів виробництва шаруватих пластиків, що працює за комбінованим методом. Для уловлювання парів фенолу на цій установці використовують абсорбційний метод, а для уловлювання парів етанолу – адсорбційний.

Відповідно до цієї схеми ППС із вмістом 0,2–0,5 г/м<sup>3</sup> фенолу і 5–7 г/м<sup>3</sup> етанолу за 120 °С подають до контактного холодильника, де охолоджують її до 30–40 °С і одночасно очищають від смолистих вкраплень циркулюючим розчином їдкового натру. Останній охолоджують у теплообміннику. Смолисті

речовини відокремлюють у відстійнику і періодично видаляють на спалювання.

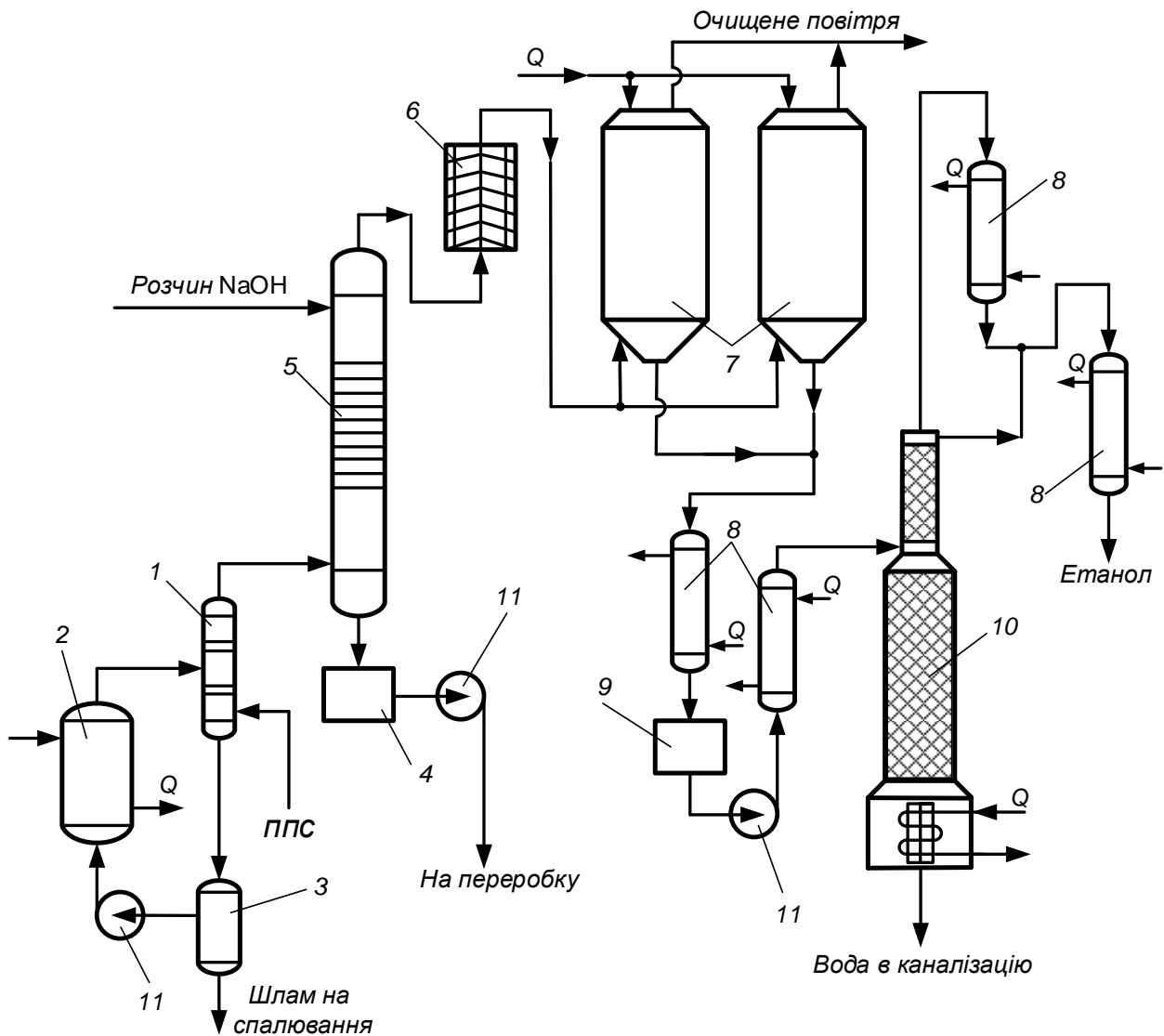


Рисунок 9.2 – Схема установки рекуперації фенолу й етанолу з відхідних газів виробництва шаруватих пластиків:

- 1 – холодильник; 2 – теплообмінник; 3 – відстійник; 4 – ємність;  
 5 – абсорбер; 6 – фільтр; 7 – адсорбери; 8 – теплообмінники; 9 – ємність;  
 10 – ректифікаційна колона; 11 – насоси

Очищену від смолистих вкраплень пароповітряну суміш спрямовують до абсорберу, де фенол абсорбують розчином їдкого натру (ефективність очищення 98–99 %). Насичений фенолом розчин збирають у ємність і спрямовують на переробку.

Вивільнену від фенолу пароповітряну суміш через фільтр подають до

адсорберу, де на активному вугіллі очищають від парів етанолу. Насичений поглинач регенерують гострою парою з отриманням 10–22 %-ного водно-етанолового конденсату, який спрямовують на ректифікацію в колону.

Установка забезпечує очищення повітря від фенолу й етанолу до вимог санітарних норм і повернення до виробництва практично всієї вловленої кількості фенолу й етанолу.

## **9.2. Абсорбційно-біологічний метод очистки від формальдегіду**

Також є технологічні пропозиції доведення концентрації формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК які здійснюється в біоскрубері, що складається з двох апаратів (рис. 9.3):

1) абсорбера, в якому формальдегід з газоподібного викиду, що поступає, абсорбується водою. В якості абсорбера був застосований барботажний (пінний) скруббер 1;

2) ємності з вільноплаваючим мулом 4 (перемішування мула здійснюється за допомогою механічної мішалки або ерліфта), в якій розчинений у воді формальдегід окислюється вільноплаваючим денітрифікуючим мікробіоценозом.

Ця схема працює таким чином. У абсорбері формальдегід і кисень переходять у воду. Повітря виходить з абсорбера в очищеному, а вода – в забрудненому стані. При окисненні формальдегіду денітрифікуючим мікробіоценозом утворюється  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і газоподібний азот  $\text{N}_2$ .  $\text{CO}_2$ , маючи хорошу розчинність, розчинятиметься у воді в ємності. Газоподібний азот є екологічно безпечною речовиною. Денітрифікація також вимагає менше енерговитрат за рахунок виключення аераційного устаткування.

Забруднений формальдегідом газ поступає в барботажний (пінний) скруббер 1 прямокутного перетину, усередині якого знаходиться перфорована тарілка 2. Вода з ємності 7 насосом 8 подається на тарілку 2, а забруднений газ, проходячи через отвори тарілки, барботує крізь воду і перетворює її в шар рухомої піни. У шарі піни формальдегід абсорбується водою і

розчиняється в ній. Основна частина води, забруднена формальдегідом 3, виводиться разом з піною через регульований поріг і подається в ємність для регенерації води 4. Частина води, що залишилася, так званий витік, забруднений формальдегідом, зливається через отвори в тарілці і також подається в ємність 4. Очищений від формальдегіду газ через патрубок для відведення газу викидається в атмосферу.

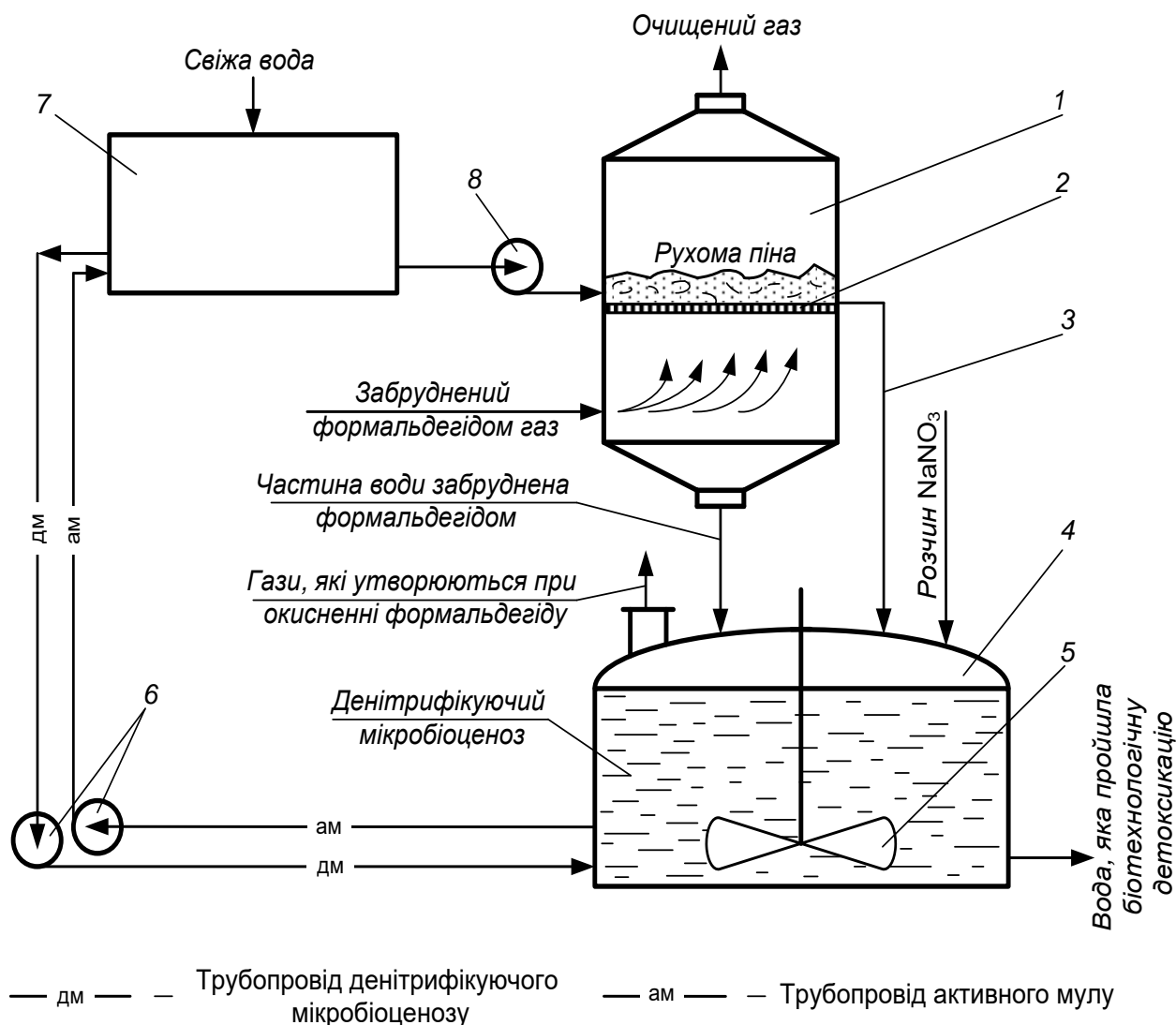


Рисунок 9.3 – Схема біотехнологічної детоксикації формальдегіду в газоподібних викидах у біоскрубері:

- 1 – барботажний пінний скрубер; 2 – тарілка; 3 – основна частина забрудненої формальдегідом води; 4 – ємність з вільноплаваючим денітрифікуючим мікробіоценозом (активний мул); 5 – механічна мішалка; 6 – центробіжні насоси; 7 – осаджувальна ємність; 8 – насос для постачання освітленої води

Вода, забруднена формальдегідом потрапляє в ємність для регенерації води 4, щільно закриту кришкою, де формальдегід окислюється вільноплаваючим у воді денітрифікуючим мікробіоценозом. Гази (в основному безпечний газоподібний азот  $N_2$ ), що утворюються в процесі денітрифікації, віддаляються в атмосферу. Очищена від формальдегіду вода відводиться в каналізацію. Для здійснення процесу денітрифікації суміш вільноплаваючого мула, в ємності 4, перемішується механічною мішалкою 5. Крім того, для здійснення процесу денітрифікації в ємність 4 вводиться розчин  $NaNO_3$ .

Після того, як пройшов один цикл очищення газу в скрубєрі 1, а також води, в ємності 4 від формальдегіду (займає 4 години), активний мул з водою насосом 6 подається на регенерацію в осаджувальну ємність 7. Бактерії, що знаходяться у воді в завислому стані, відділяються та осідають в ємності 7. Вода, що пройшла стадію біологічного очищення і звільнена від осівшої біомаси, подається за допомогою насоса 8 в скрубєр 1. Біомаса, відокремлена в ємності 7, за допомогою насоса 6 подається в ємність 4. Процес регенерації в ємності 4 продовжується 2 години. При утворенні надлишку біомаси частина її виводиться з процесу. Надмірний активний мул передають на очисні споруди. Також, надмірний висушений активний мул може бути використаний як сорбент. Ємність 7 має такий же робочий об'єм, як і ємність для регенерації води 4, забрудненої формальдегідом.

Верхньою межею допустимої швидкості газу є така його швидкість, при якій різко посилюється віднесення води у вигляді бризок. За експериментальними даними в пиловловлювачах, що мають шар піни заввишки 30-100 мм, струменевий прорив газу, що викликає руйнування піни і сильний бризгоуніс, починається при швидкостях газу в повному перерізі апарату (під ґратами) від 2,7 до 3,5 м/с. Нижньою межею швидкості газу для пінного апарату є така швидкість, при якій сильно зменшується піноутворення. Для пінних пиловловлювачів з великим вільним перетином ґрат і великим діаметром отворів нижньою межею є така швидкість газу, при

якій велика частина рідини протікає через отвори, внаслідок чого висота піни стає дуже малою. Для звичайних умов нижньою межею розрахункової швидкості можна вважати 1 м/с.

### **9.3. Каталітичне знешкодження відхідних газів від органічних речовин**

Наявні у відхідних технологічних газах і вентиляційних викидах великої кількості виробництв токсичні пари органічних речовин в більшості випадків піддають деструктивному каталітичному очищенню. Каталізатори для таких процесів готують на основі міді, хрому, кобальту, марганцю, нікелю, платини, паладію та інших металів. В окремих випадках використовують деякі природні матеріали (боксити, цеоліти та ін.).

Серед каталізаторів умовно розрізняють:

- суцільнометалеві, що являють собою метали платинової групи або неблагородні метали, нанесені на стрічки, сітки, спіралі або листи з нержавіючої сталі;
- змішані, що містять метали платинової групи й оксиди неблагородних металів, нанесені на оксид алюмінію, нержавіючу сталь або інші метали;
- керамічні, що складаються з металів платинової групи або оксидів неблагородних металів, нанесених на керамічну основу у вигляді щільників або решіток;
- насипні, що готують у вигляді гранул або таблеток різної форми з оксиду алюмінію з нанесеними на нього металами платинової групи або оксидами неблагородних металів, а також у вигляді зерен оксидів неблагородних металів.

Зазвичай нанесені на металеві носії каталізатори мають деякі переваги перед іншими типами каталізаторів. Вони вирізняються великими значеннями термостабільності та періоду експлуатації (близько 1 року і більше), високими характеристиками міцності та зносостійкістю, розвиненою поверхнею і зниженою насипною густиною, їхня регенерація не становить



істотних труднощів. Ці показники суцільнометалевих каталізаторів (особливо тих, що містять платину) поряд із малим гідравлічним опором (до 196–245 Па) зумовлюють широке розповсюдження та перспективність їхнього використання для оброблення вельми значних об'ємів газових викидів, які містять пари розчинів, фенолів та інших токсичних органічних речовин.

Простіші й дешевші у виготовленні каталізатори на основі з кераміки. Вони також характеризуються низьким гідравлічним опором, мають, здебільшого, меншу насипну густину, зберігають активність під час знешкодження запилених потоків, однак є менш термостабільними, ніж суцільнометалеві каталізатори. Найактивніші серед них каталізатори, що містять платину й паладій.

Насипні каталізатори найчастіше мають як носій активний оксид алюмінію. Значна величина його поверхні зумовлює можливість приготування вельми високоактивних (особливо за використання платини) і термостійких каталізаторів. Однак значний гідравлічний опір, невисока механічна міцність і пов'язаний з нею відносно короткий період експлуатації (іноді до трьох місяців) становлять істотні недоліки цих каталізаторів.

Використовувані в промисловій практиці установки каталітичного очищення газових викидів від парів органічних речовин розрізняються за:

- конструкцією контактних апаратів;
- способами підвищення температури газових потоків, що надходять у них, до необхідного рівня;
- використовуваними каталізаторами;
- заходами рекуперації тепла;
- наявністю рециклу знешкоджених газів.

Типовою є схема установки каталітичного знешкодження відхідних газів у виробництві клеянки, яка показана на рис. 9.4.

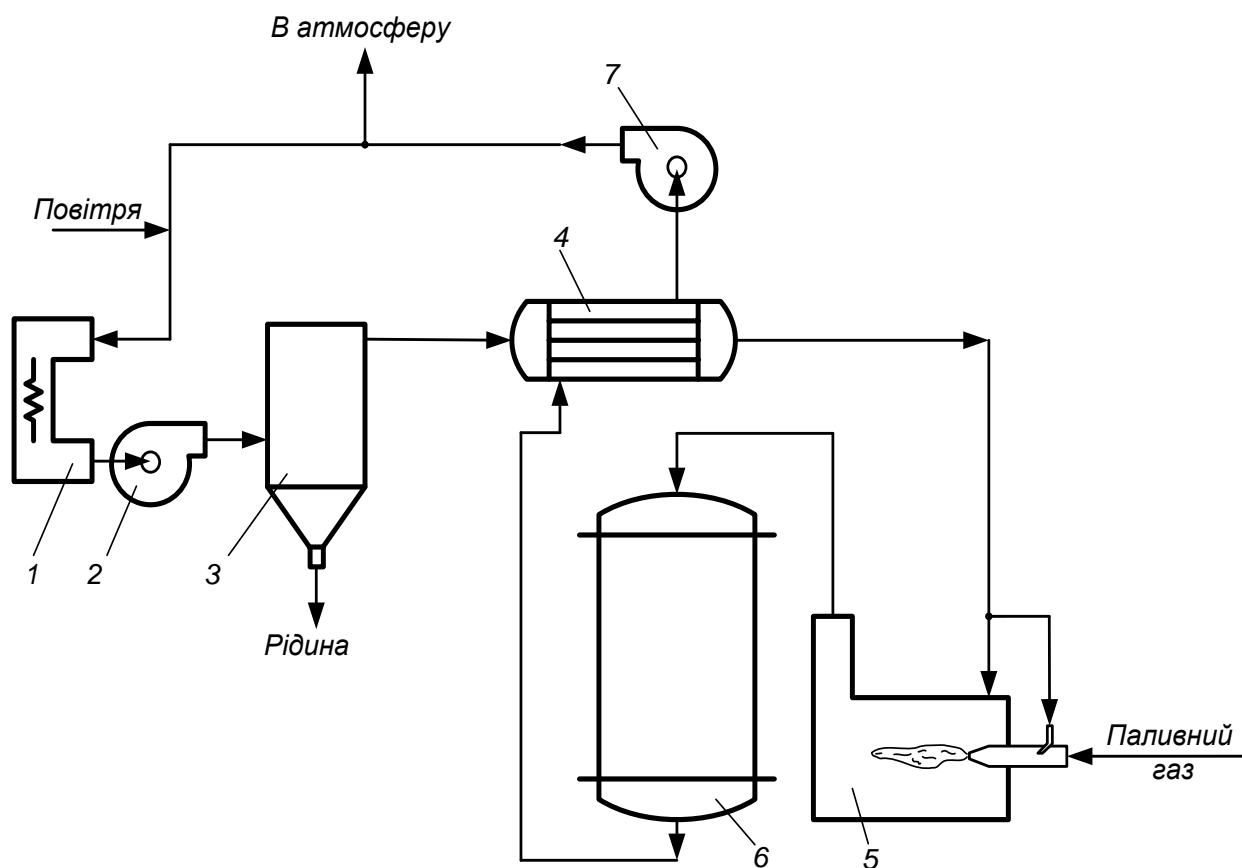


Рисунок 9.4 – Схема установки каталітичного допалювання відхідних газів:  
 1 – сушильна камера; 2, 7 – вентилятори; 3 – брызковідбійник; 4 – теплообмінник;  
 5 – підігрівач; 6 – реактор

У газових викидах цих виробництв, що надходять із камер сушіння клеянки, наявні пари гасу ( $100-1000 \text{ мг/м}^3$ ), уайт-спіриту (до  $200 \text{ мг/м}^3$ ) і низки органічних сполук.

Гази, що відходять із сушильного агрегату, з температурою  $80-200 \text{ }^\circ\text{C}$  вентилятором крізь брызковідбійник спрямовують до теплообміннику для попереднього підігріву теплом конвертованих газів до  $200-220 \text{ }^\circ\text{C}$ , а потім у підігрівач, де їхню температуру збільшують до  $250-327 \text{ }^\circ\text{C}$  завдяки теплоті димових газів, які отримують спалюванням газоподібного палива.

Для спалювання використовують кисень, що міститься в очищуваних газах. Спалювання органічних домішок до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  здійснюють у реакторі на каталізаторі. Конвертовані гази з реактора крізь теплообмінник вентилятором повертають у сушильний агрегат.


З метою компенсації втрат кисню і доведення температури

знешкоджених газів до рівня, відповідного умовам сушіння клеянки (120–170 °С), перед надходженням у сушильний агрегат їх розводять повітрям. Частину газів, що пройшли очищення, скидають в атмосферу. При використанні алюмоплатинового каталізатора повне очищення за об'ємної швидкості 40 тис. год<sup>-1</sup> досягається за 290 °С, вища температура (350 °С) необхідна для забезпечення того самого ефекту за об'ємної швидкості газу 60 тис. год<sup>-1</sup>.

Простішими за технологічним компонуванням є схеми каталітичного знешкодження з незамкненими за відповідними газовими потоками циклами.

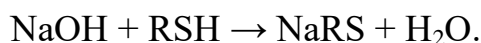
Каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук (СОС) полягає в окисленні або гідруванні їх за наявності контактних мас за підвищених температур. Каталітичне окислення здійснюють киснем з утворенням кисневих сполук сірки, очищення від яких являє собою легше завдання. Каталітичне гідрування використовують тоді, коли газів, що підлягають очищенню, містять органічні сполуки сірки (сірковуглець, тіофени, дисульфід), повне видалення яких не забезпечується при використанні поглиначів. Воно ґрунтується на контактуванні сіркоорганічних компонентів газів із воднем або водяною парою за 300–500 °С на каталізаторах з утворенням сірководню, який потім видаляється з конвертованих газів звичайними методами. Як каталізатори процесів гідрування сіркоорганічних сполук воднем використовують контактні маси на основі оксидів Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, серед яких найпоширенішими є кобальт-молібденові (до 5 % CoO і 15 % MoO<sub>3</sub>) і нікель-молібденові (до 10 % NiO і 10 % MoO<sub>3</sub>), нанесені на оксид алюмінію або алюмосилікатні матеріали. Під час гідрування водяною парою (гідроліз, конверсія сіркоорганічних сполук) використовують каталізатори, що містять як головний компонент оксид заліза. Ступінь перетворення досягає зазвичай 90–99,9 %.

## 9.4. Очищення газів від сіркоорганічних сполук

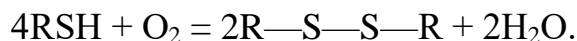
У промисловості завдання запобігти забрудненню атмосфери сірковуглецевими сполуками (сірковуглець  $CS_2$ , карбоніл сульфід  $COS$ , тіофени  $C_4H_4S$  , меркаптани – тіоспирти загальної формули  $RSH$ , тіоефіри  $R-S-R$  тощо) зазвичай тісно пов'язані з технологічним очищенням різноманітних газових потоків, вміст цих забруднювачів у яких зазвичай не перевищує кількох десятих відсотка.

### 9.4.1. Абсорбційні методи очищення від сіркоорганічних сполук

Очищення від меркаптанів водним розчином лугів засноване на реакції



За тривалого контакту з лугом (за наявності кисню й діоксиду вуглецю) меркаптани окислюються до дисульфідів і полісульфідів, які погано розчиняються в лузі



Абсорбцію здійснюють за швидкості газу 0,3–0,4 м/с під тиском 1 МПа. За великого вмісту в газах  $CO_2$  в абсорбері відбувається утворення соди, яку необхідно безперервно видаляти. Доцільно здійснювати двоступеневу очистку: на I ступені сорбувати  $CO_2$  моноетаноламіном, на II – здійснювати лужне поглинання меркаптану.

Під час подальшого окислення меркаптанів утворюються сульфоокислоти



За наявності  $CO_2$  під час нагрівання можуть утворюватися тіокарбонові кислоти



Нижчі меркаптани добре розчиняються в лузі, але зі збільшенням їхньої молекулярної ваги розчинність зменшується.

Технологічна схема лужного очищення від меркаптану в основному не відрізняється від схеми МЕА очищення від CO<sub>2</sub>.

За правильного вибору апарату процес лужного очищення економічний. Однак, якщо концентрація CO<sub>2</sub> в газі вища за 0,1–0,3 %, надмірно зростає витрата лугу. Для великих концентрацій CO<sub>2</sub> рекомендується двоступенева схема: перший ступінь – МЕА очищення, другий – лужне поглинання меркаптану. У цьому разі витрата соди не перевищує 0,16 кг на 1000 м<sup>3</sup> природного газу.

Процес ефективний також при тонкому очищенні інших газів, наприклад, коксового.

Для регенерації сорбенту здійснюють десорбцію етилмеркаптану віддуванням парою або нагрітим повітрям з підігрівом розчину до 70–90 °С. Регенерацію здійснюють у насадкових або тарілчастих колонах.

Відомий також процес абсорбції COS і CS<sub>2</sub> лужним розчином:



Реакції незворотні, але відбуваються повільно, тому, на відміну від меркаптанів, для збільшення швидкості реакції процес необхідно здійснювати за температури 60–80 °С.

Таким чином, за наявності в газі різноманітних сірчистих сполук необхідне двоступеневе – холодне і гаряче – очищення.

Недоліком процесу є неможливість видалення дисульфідів і тіофену.

#### *9.4.2. Адсорбційні методи очищення від сіркоорганічних сполук*

Некаталітичне сухе очищення газів від COS поєднує хемосорбційні та адсорбційні способи. Більшість хемосорбційних способів ґрунтується на використанні сорбентів, що готуються з оксидів цинку, заліза, міді та деяких інших металів. Очищення газів здійснюють за 200–400 °С, що забезпечує практичну незворотність низки хімічних взаємодій сіркоорганічних сполук із

поглиначем. Водночас ці способи не забезпечують повного очищення газів від таких забруднень, як тіофени й органічні сульфіді.

Адсорбційні способи засновані на використанні активного вугілля і синтетичних цеолітів і не потребують нагрівання очищуваних газів. Активне вугілля, найкраще поглинаючи з-поміж інших сірковмісних сполук тіофени та сірковуглець, погано адсорбує сірководоксид вуглецю та дисульфіді. Різновидом очищення з використанням активного вугілля є процес окиснення на його поверхні сірковмісних сполук за наявності кисню й аміаку (у кількостях 0,1 % і дво-триразового надлишку до вмісту сірки відповідно) з фіксацією продуктів окиснення вугіллям (так званий окислювальний метод), однак його використання обмежене можливістю окиснення за звичайної температури лише сірковмісного оксиду вуглецю.

Високий ступінь очищення коксового газу від COS може бути досягнений комбінуванням адсорбційного методу з очищенням від COS (наприклад, каталітичним або поглинальним методом).

Перевагою адсорбційного методу є можливість практично повного видалення тіофену. Одночасно зі сполуками сірки видаляються залишки важких вуглеводнів (ВВ) (нафталіну та ін.), що ускладнюють адсорбцію сірковмісних домішок.

Обробка вугілля водяною парою з температурою 120–150 °С забезпечує його регенерацію, проте від циклу до циклу ємність вугілля поступово знижується внаслідок накопичення на його поверхні продуктів осмолення і полімеризації. За наявності  $H_2S$  у коксовому газі кількість недесорбованих речовин на вугіллі збільшується, тому необхідне попереднє очищення газу від  $H_2S$ .

Активоване вугілля було застосовано також для очищення природного і генераторного газів.

Для видалення меркаптану і COS запропоновано використовувати активоване вугілля з домішками металів (нікель, залізо) або оксидів металу.

Один із варіантів технології очищення від  $CS_2$  вентиляційних викидів

виробництв віскозних волокон із використанням активованого вугілля в апаратах киплячого шару показано на рис. 9.5.

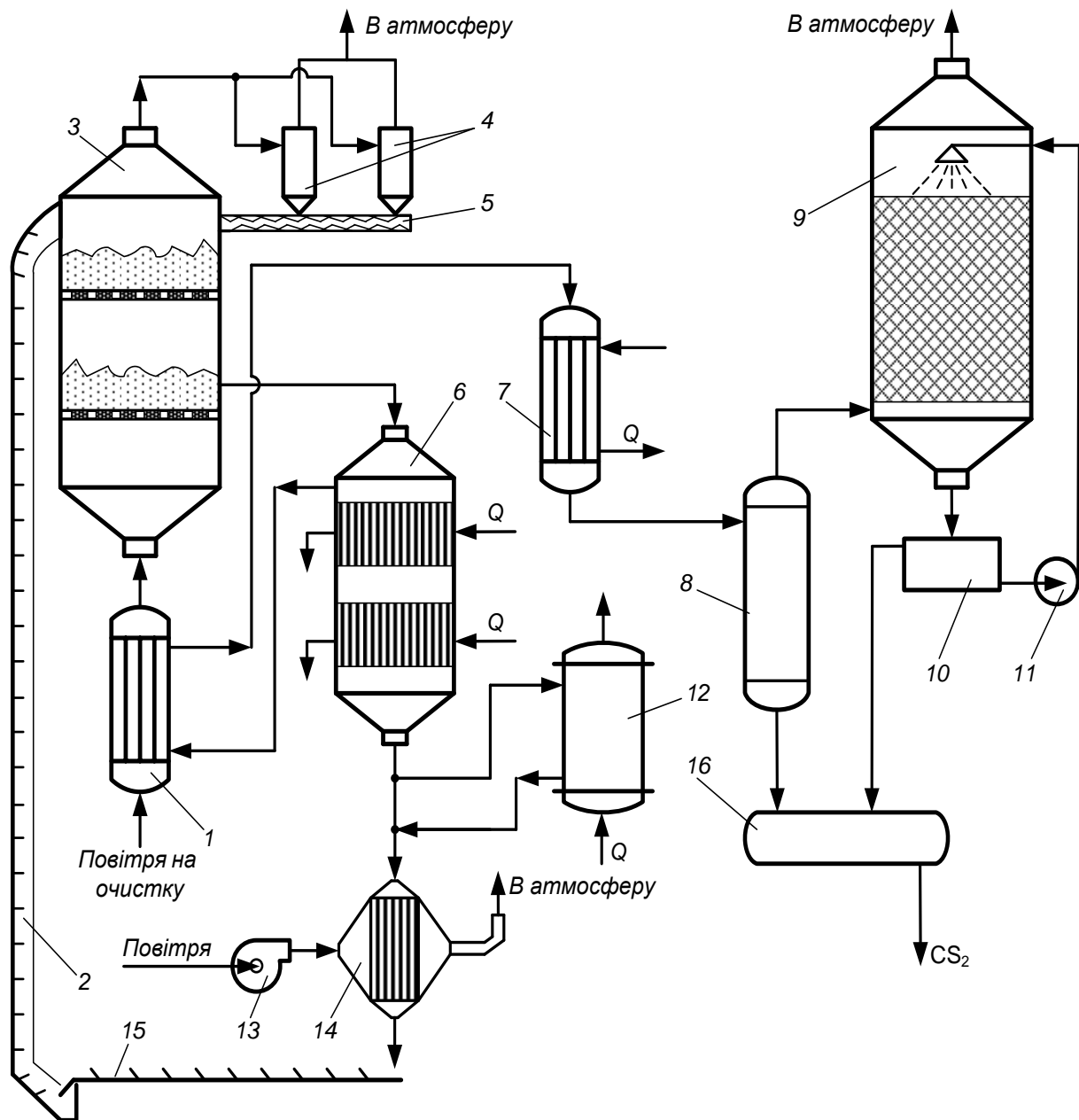


Рисунок 9.5 – Схема установки очищення вентиляційних викидів виробництв віскозних волокон від  $CS_2$  активованим вугіллям у киплячому шарі:

- 1, 7 – теплообмінники; 2 – елеватор; 3 – адсорбер; 4 – циклон; 5 – шнек;  
 6 – відпарна колона; 8 – сепаратор; 9 – промивна башта; 10 – відстійник;  
 11 – насос; 12 – регенератор; 13 – вентилятор; 14 – охолоджувач;  
 15 – транспортер; 16 – збірник

Вентиляційні викиди, що спрямовуються зі стадії рідиннофазного їх

очищення від  $\text{H}_2\text{S}$ , спрямовують у теплообмінник для підігріву і потім спрямовують до адсорбера, в якому в псевдозріджених шарах активного вугілля, що розташовуються над перфорованими полицями (сітками), проводять поглинання  $\text{CS}_2$ . Вивільнений від  $\text{CS}_2$  потік вентиляційних викидів спрямовують для очищення від залучених часток вугільного пилу в циклоні і потім вивільнюють у атмосферу. Уловлений вугільний пил шнеком повертають до адсорберу.

Насичений  $\text{CS}_2$  адсорбент спрямовують на регенерацію у відпарної колону, у верхній частині якої за  $120\text{ }^\circ\text{C}$  з активного вугілля десорбують  $\text{CS}_2$ , а в нижній її частині за  $150\text{ }^\circ\text{C}$  відбувається його сушіння. Висушене вугілля спрямовують до охолоджувача, куди нагнітається повітря, охолоджене до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , і далі транспортером і елеватором повертають до адсорбера.

Під час поглинання  $\text{CS}_2$  в адсорбенті утворюються сполуки, що не десорбуються з нього в температурних умовах відпарної колони, у зв'язку з чим частину активного вугілля на виході з цього апарату подають до регенератора, що нагрівається парою високого тиску до  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Піддане глибокій регенерації вугілля приєднують до основного потоку вугілля в охолоджувачі.

Суміш парів  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CS}_2$  з відпарної колони послідовно охолоджують у теплообміннику і холодильнику. Сконденсований при цьому  $\text{CS}_2$  відокремлюють у сепараторі і спрямовують у збірник, звідки рідкий  $\text{CS}_2$  повертають у віскозне виробництво. Несконденсовані  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CS}_2$  обробляють холодною водою в промивній башті. Сконденсований у ній  $\text{CS}_2$  разом із водою надходить у сепаратор, де вода відділяється від  $\text{CS}_2$  і насосом повертається на зрошення промивної башти. Сепарований  $\text{CS}_2$  спрямовують у збірник, забезпечуючи таким чином майже повну його утилізацію.

Синтетичні цеоліти ( $\text{CaA}$ ,  $\text{NaX}$ ) забезпечують тонке очищення газів від сіркоорганічних сполук. Особливістю цих адсорбентів є значна поглинальна здатність щодо тіофенів.

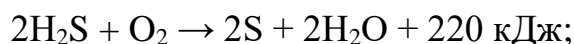
Усі зазначені способи адсорбційного очищення газів від



сіркоорганічних сполук характеризуються можливістю регенерації та багаторазового використання адсорбентів.

Викиди  $\text{CS}_2$  в атмосферу безпосередньо пов'язані з розвитком промисловості хімічних волокон. Наприклад, комбінат хімволокна, що виготовляє 50 т кордного, 150 т штапельного і 20 т целофанового волокна, викидає в атмосферу на добу приблизно 35 млн.  $\text{м}^3$  вентповітря, що містить 10 т  $\text{H}_2\text{S}$  і 56 т  $\text{CS}_2$ .

У всіх випадках  $\text{CS}_2$  уловлюють за допомогою активованого вугілля. Переважну частину  $\text{H}_2\text{S}$  у деяких схемах видаляють рідкими поглиначами. Труднощі використання активного вугілля для очищення від обох компонентів тривалий час полягали в тому, що під час уловлювання  $\text{H}_2\text{S}$  вугіллям за наявності кисню основна реакція перетворення адсорбату на сірку супроводжується надто екзотермічним процесом утворення сірчаної кислоти:



Питома вага побічних реакцій, що здійснюються у порах активованого вугілля, настільки значна, що за високої концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  шар вугілля суттєво розігрівається і виникає небезпека самозаймання  $\text{H}_2\text{S}$ . Абсорбційна стадія не вирішує проблему повного вилучення  $\text{H}_2\text{S}$ . Його концентрація в газі після абсорбера зазвичай становить 20–50 мг/м.

Нові технічні проекти передбачають поєднане очищення  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CS}_2$ .

Схему поєднаного методу очищення вентвикидів від  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CS}_2$ , розроблену в Германії, наведено на рис. 9.6.

Повітря, що містить домішки, за допомогою повітрорудки 9 пропускають крізь один або кілька паралельно ввімкнених адсорберів 8. До повітря домішують аміак.  $\text{H}_2\text{S}$  окислюється в лобовому шарі вугілля, при цьому в порах відкладається сірка.

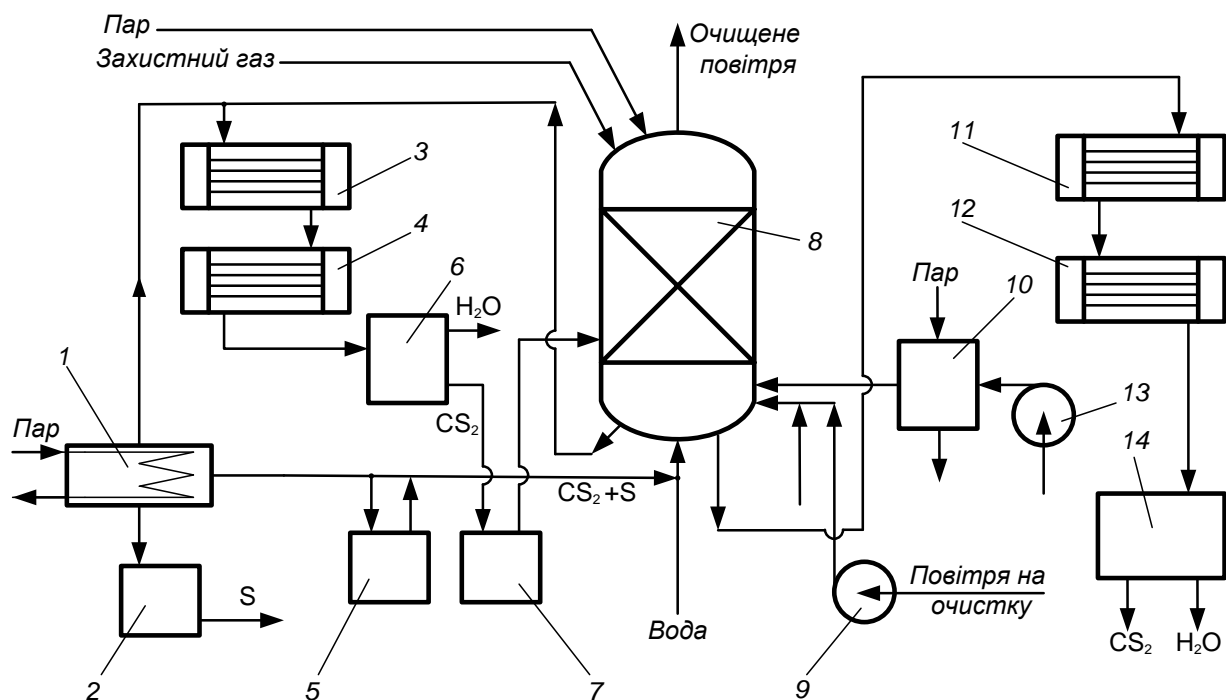


Рисунок 9.6 – Схема суміщеного методу очищення вентиляційних викидів від сірководню та сірковуглецю:

1 – випарник сірковуглецю; 2, 5, 7 – ємності; 3, 11 – конденсатори;  
 4, 12 – холодильники; 6, 14 – сепаратори; 8 – адсорбер; 9, 13 – повітродувки;  
 10 – паровий нагрівач

Одночасно відбувається фізична адсорбція  $CS_2$ . Очищене повітря викидається в атмосферу через трубу. У  $1\text{ м}^3$  очищеного повітря міститься 10–20 мг  $CS_2$  і 1–2 мг  $H_2S$ . На стадії очищення концентрацію  $CS_2$  безперервно вимірюють газоаналізатором, і в мить «проскоку» потік повітря автоматично перемикається на адсорбер з відрегенованим вугіллям, а адсорбер 8 перемикається на стадію регенерації.

Суміш  $CS_2$  з повітрям вибухонебезпечна вже за  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , і тому перед десорбцією адсорбер продувають інертним газом доти, доки концентрація кисню не впаде нижче за межу вибухонебезпечності  $CS_2$ .

Десорбцію проводять гострою парою. Суміш парів  $CS_2$  і води конденсують у конденсаторі 11 і додатково охолоджують до  $25\text{ }^\circ\text{C}$  у холодильнику 12. У сепараторі 14 рідка фаза розділяється через різницю густин. Нижній сірковуглецевий шар є високоякісним товарним продуктом, а воду спрямовують у каналізацію.

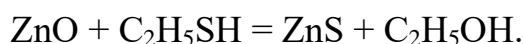
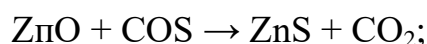
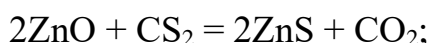
Сушіння й охолодження вугілля здійснюють повітрям, що подається повітродувкою 13. На стадії сушіння повітря підігрівають до 120 °С у паровому нагрівачі 10. На стадії охолодження подачу пари в нагрівач припиняють або повітря пропускають по байпасу повз нагрівач.

Періодично адсорбер від'єднують від основного робочого циклу і відмивають сірчисті сполуки з вугілля. Спочатку водою видаляють амонійні солі, а потім CS<sub>2</sub> з ємності 7 – елементарну сірку. CS<sub>2</sub>, що вивільнюється з адсорбера і містить розчинену сірку, збирають у ємності 5, потім випаровують (1), конденсують (3), охолоджують (4) і після відділення від води в сепараторі 6 збирають у ємності 7.

#### 9.4.3. Хемосорбція сіркоорганічних сполук

Хемосорбція ґрунтується на безпосередньому зв'язуванні СОС твердими поглиначами. Принципова схема процесу складається з двох стадій: нагрівання газу і поглинання сірки. Тепло газу може бути використано під час його подальшої переробки. Для приготування поглиначів використовують оксиди цинку, заліза, міді.

Поглинання СОС оксидом цинку описується такими реакціями:



Термодинамічні розрахунки показують, що реакції поглинання СОС оксидом цинку за температури 400–450 °С практично незворотні, отже, можливе повне очищення газів від цих сполук.

Розроблений на основі оксиду цинку поглинач ГІАП-10 не потребує попередньої підготовки (відновлення, активації тощо). На його сіркоємність не впливає вміст сірки в газі. Повнота очищення залежить лише від характеру цих сполук. Меркаптани, H<sub>2</sub>S, COS і CS<sub>2</sub> повністю видаляються поглиначем ГІАП-10; гірше поглинається тіофен і органічні сульфіди. Задля

протікання процесу очищення не обов'язковий вміст водню в газі, за його наявності можливе ще більш тонке очищення завдяки гідруванню вищих органічних сполук сірки.

Регенерація поглинача полягає в окисленні сульфїду цинку киснем за 500 °С. Сіркоемність поглинача після регенерації зменшується на 2–3 %. Ступінь очищення регенованим поглиначем такий самий, як свіжим.

Розроблено низькотемпературний поглинач на основі оксиду цинку з активуючою домішкою оксиду міді, що дає змогу зменшити температуру процесу очищення до 300 °С. При цьому зменшується можливість завуглецювання поглинача під час очищення газів з підвищеним вмістом ВВ.

Для тонкого очищення водяного газу як поглинач СОС застосовують залізосодову масу, зроблену на основі активного оксиду заліза з додаванням 30 % соди.

Залізосодова маса поглинає СОС, CS<sub>2</sub>, меркаптани (тіофен не поглинається). При цьому утворюються сульфати, сульфїди та елементна сірка, одночасно виділяється вуглець.

З огляду на малу сіркоемність і неможливість регенерації поглинача, цей метод доцільно застосовувати для очищення газів із невисоким вмістом органічної сірки.

#### *9.4.4. Каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук*

Каталітичне очищення газів від СОС полягає в окисленні або гідруванні останніх за наявності контактних мас за підвищених температур. Каталітичне окислення проводять киснем з утворенням кисневих сполук сірки, очищення від яких являє собою більш легке завдання. Каталітичне гідрування використовують тоді, коли газ, що підлягає очищенню, містить органічні сполуки сірки (сірковуглець, тіофени, дисульфїди), повне видалення яких не забезпечується за використання поглиначів. Воно ґрунтується на контактуванні сіркоорганічних компонентів газів з воднем або водяною парою за 300–500 °С на каталізаторах з утворенням сірководню,

який потім видаляється з конвертованих газів звичайними методами. Встановлено, що гідрування тіофенів здійснюється складніше, ніж інших сірчистих сполук, а здатність індивідуальних сполук сірки до реакції гідрування збільшується в такій послідовності: тіофен, меркаптани жирного ряду,  $CS_2$ , меркаптани бензольного ряду,  $COS$



Як каталізatori процесів гідрування сірчаноорганічних сполук воднем використовують контактні маси на основі оксидів Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, серед яких найпоширенішими є кобальт-молібденові (до 5 % Co і 15 %  $MoO_3$ ) і нікельмолібденові (до 10 % Ni і 1 %  $MoO_3$ ), нанесені на оксид алюмінію або алюмосилікатні матеріали. При гідруванні водяною парою використовують каталізatori, що містять як головний компонент оксид заліза. Ступінь перетворення досягає зазвичай 90–99,9 %.

Розглянемо схему очищення природного газу від  $COS$ , застосовувану в поєднанні з адсорбційним методом.

Газ, що містить до  $40 \text{ мг/м}^3$   $COS$  і  $20 \text{ мг/м}^3$   $H_2S$ , ущільнений до тиску  $(40\text{--}45) \times 10^5$  Па, нагрівається до температури  $400^\circ\text{C}$  у вогневому підігрівачі, в якому спалюється паливний природний газ. Перед надходженням у підігрівач до газу домішують водень у вигляді азото-водневої суміші в кількості до 15 %. У контактному апараті на алюмокобальт-молібденовому каталізatori за температури  $400^\circ\text{C}$  відбувається перетворення  $COS$  на  $H_2S$ . Після апарату гідрування газ спрямовують у адсорбер для очищення від  $H_2S$ . Вміст  $COS$  після гідрування не перевищує  $1 \text{ мг/м}^3$ . Контактний апарат може бути поличного й радіального типу.

#### *9.4.5. Високотемпературне знешкодження газів*

Методи прямого спалювання застосовують для знешкодження газів від токсичних домішок, які легко окислюються, а також домішок, які погано пахнуть. Їхніми перевагами є відносна простота апаратурного оформлення й

універсальність використання, оскільки на роботу термічних нейтралізаторів мало впливає склад оброблюваних газів.

Газові викиди, що містять компоненти які горять, дуже різняться для різних промислових джерел як за номенклатурою компонентів, які підлягають усуненню, так і за кількістю останніх, а також за теплою згоряння та об'ємами, що становлять від десятків до сотень тисяч м<sup>3</sup>/год. Способи газоочищення, засновані на високотемпературному спалюванні горючих домішок, широко використовують у лакофарбових виробництвах, процесах одержання низки видів хімічної, електротехнічної та електронно-промислової продукції, у харчовій індустрії, друкарській справі, у процесі знежирення та забарвлення деталей і виробів і в багатьох інших процесах.

Сутність цих способів полягає в окисленні знешкоджуваних компонентів киснем. Вони застосовні для знешкодження практично будь-яких парів і газів, продукти спалювання яких менш токсичні, ніж вихідні речовини. Пряме спалювання використовують у тих випадках, коли концентрація горючих речовин у відхідних газах не виходить за межі займання. Процес здійснюють у звичайних або вдосконалених топкових пристроях, у промислових печах і топках котельних агрегатів, а також у відкритих факелах. Принципові схеми термічних нейтралізаторів для знешкодження відхідних газів промисловості подано на рис. 9.7.

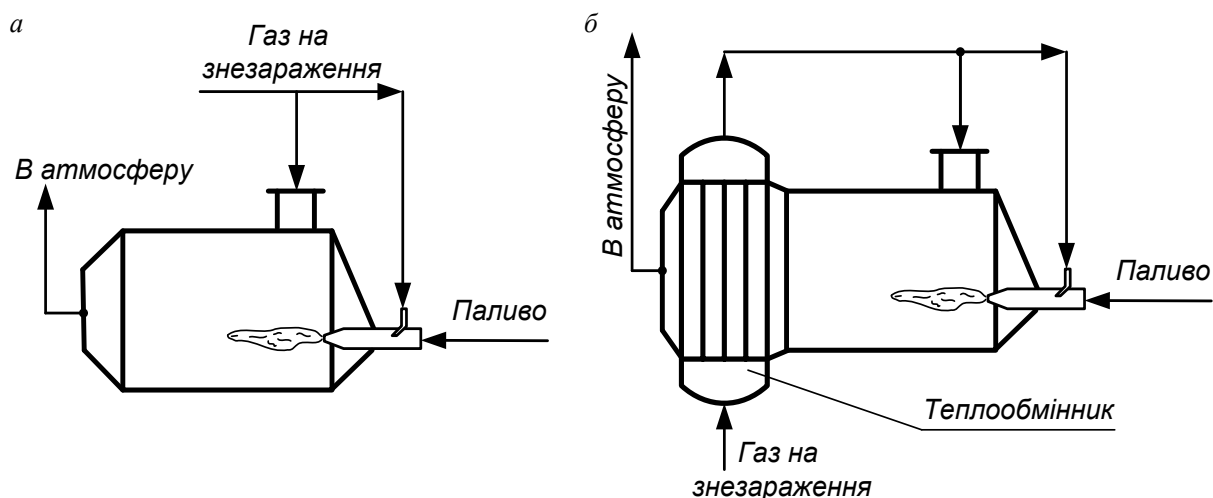


Рисунок 9.7 – Схеми термічних нейтралізаторів промислових газових відходів без теплообмінника (а) і з теплообмінником (б)

Конструкція нейтралізатора має забезпечувати необхідний час перебування оброблюваних газів в апараті за температури, що гарантує можливість досягнення заданого ступеня їх знешкодження (нейтралізації).

Час перебування зазвичай становить 0,1–0,5 с (іноді до 1 с), а робоча температура в більшості випадків орієнтована на температуру самозаймання газових сумішей, що знешкоджуються (табл. 9.2), і перевищує її на 100–150 °С.

Таблиця 9.2 – Температури самозаймання  $t_c$  у найпоширеніших горючих забруднювачів відхідних газів промисловості

Речовина	$t_c$ , °С	Речовина	$t_c$ , °С
Аміак	649	Пропілен	504
Ацетон	538	Сірководень	260
Бензол	579	Скипидар	253
Бутадиєн	449	Стирол	491
Бутиловий спирт	367	Толуол	552
Вінілацетат	426	Вуглецю оксид	652
Водень ціаністий	538	Фенол	715
Гліцерин	393	Фталевий ангідрид	584
Дибутилфталат	404	Фурфурол	393
Дихлорметан	640	Фурфуроловий спирт	490
Дихлоретилен	413	Хлорбензол	674
Гас	254	Циклогексан	263
Крезол	559	Циклогексанон	495
Ксилол	496	Епіхлоргідрин	410
Метан	537	Етан	510
Метиловий спирт	470	Етилацетат	486
Метиловий ефір	350	Етилбензол	466
Метилетилкетон	516	Етилена оксид	430
Нітробензол	496	Етіленглицоль	413
Олеїнова кислота	363	Етиловий спирт	426
Пропан	468	Етиловий ефір	186

## Контрольні запитання до розділу 9

- 1. Як здійснюється рекуперація парів летких розчинників методом адсорбції на вугіллі?*
- 2. Опишіть схему установки рекуперації фенолу й етанолу з відхідних газів виробництва шаруватих пластиків, що працює за комбінованим методом.*
- 3. Як відбувається каталітичне знешкодження відхідних газів від органічних речовин?*
- 4. У чому полягає каталітичне очищення газів від сіркоорганічних сполук?*
- 5. Для знешкодження яких газів застосовують методи прямого спалювання?*
- 6. Опишіть схему установки очищення вентиляційних викидів виробництв віскозних волокон від CS<sub>2</sub> активним вугіллем у киплячому шарі.*
- 7. Опишіть хімізм абсорбційних методів очищення викидів від сіркоорганічних сполук.*
- 8. Опишіть технологічну схему суміщеного методу очищення вентиляційних викидів від сірководню та сірковуглецю.*
- 9. На чому ґрунтується твердофазна хемосорбція сіркоорганічних сполук?*



## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ВВ	– Важкі вуглеводні
ВООЗ	– Всесвітня організація охорони здоров'я
ГДК	– Гранично допустима концентрація
ЕДТК	– Етилендіамін-тетраоцтова кислота
ІЗА	– Індекс забруднення атмосфери
МЕА	– Моноетаноламін
НПЗ	– Нафтопереробний завод
НМЛЮС	– Неметанові леткі органічні сполуки
ППС	– Пароповітряна суміш
СОС	– Сіркоорганічні сполуки
РМ	– Particulate matter

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Спеціальне обладнання та процеси неорганічної хімії : підручник / Пляцук Л.Д., Манойло Є.В., Шестопалов О.В., Моїсєєв В.Ф. та ін. Суми : Університетська книга, 2022. – 390 с.
2. Хімічна технологія: підручник / Р.О. Денисюк. Житомир: Вид-во. ЖДУ ім. І. Франка, 2017. – 350 с.
3. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: технологія та алгоритми розрахунків виробництва технологічного газу. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові данні (1 файл: 8.19 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 214 с. URI:[https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/27658/1/Vyrobnytstvo\\_tekhnologichnoho\\_hazu.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/27658/1/Vyrobnytstvo_tekhnologichnoho_hazu.pdf).
4. Василенко І.А., Скиба М.І., Півоваров О.А., Воробйова В.І. Теоретичні основи охорони навколишнього середовища. Дніпро: Акцент ПП, 2017. – 204 с.
5. Утилізація та рекуперація відходів: переробка відходів целюлозно-паперових виробництв: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / В.В. Галиш, В.М. Радовенчик, Я.В. Радовенчик, М.Д. Гомеля. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 75 с.
6. Управління та рекуперація відходів: навч. посіб. / С.В. Станкевич, Л.В. Головань, Є.М. Білецький та ін. Х.: Видавництво Іванченка І.С., 2020. – 134 с.
7. Сучасні технології захисту атмосфери: навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів екологічного профілю / Укл. Мартиненко С.А. Кропивницький: ЦНТУ, 2019. – 155 с.
8. Ратушняк Г.С., Лялюк О.Г. Технічні засоби очищення газових викидів. Навчальний посібник. – Вінниця: ВНТУ, 2005. – 58 с.
9. Бекетов В.Є. Джерела та процеси забруднення атмосфери. Модуль 1. Джерела та процеси забруднення атмосфери: конспект лекцій для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання спеціальності 101 – Екологія) / В.Є.

Бекетов, Г.П. Євтухова. Харків : ХНУМГ ім. О.Н. Бекетова, 2019. – 113 с.  
URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/228030186.pdf>.

10. Бекетов В.Є. Технології гідромеханічної очистки газів : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності 183 – Технології захисту навколишнього середовища / В.Є. Бекетов, О.С. Ломакіна ; Харків. нац. ун-т. міськ. госп-ва ім. О.М. Бекетова. Харків : 2022. – 75 с.

11. Крусір Г.В., Мадані М.М., Гаркович О.Л. Техніка та технології очищення газових викидів [Електронний ресурс] : навч. посіб. Одеса : ОНАХТ, 2017. Електрон. текст. дані. – 207 с. URL: <https://card-file.ontu.edu.ua/handle/123456789/6498>.

12. Манідіна Є.А., Смотраєв Р.В., Троїцька О.О., Беренда Н.В., Рижков В.Г., Суліменко С.Є. Технологія очищення промислових газових викидів від сульфуру (IV) оксиду ( $\text{SO}_2$ ) розчинами сполук заліза (II, III). Теорія і практика металургії, 2018. 3-5. – С. 33-36.

## ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

НОВОЖИЛОВА Тетяна Борисівна  
НЕЧИПОРЕНКО Дмитро Ігорович  
ШЕСТОПАЛОВ Олексій Валерійович  
ПИСАРСЬКА Наталія Віталіївна

ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ КОМПОНЕНТІВ  
ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

Навчальний посібник  
для студентів спеціальності 101 «Екологія»

Роботу до видання рекомендувала проф. Самойленко Н. М.

Відповідальний за випуск доц. Шестопалов О. В.

В авторській редакції

План 2024 р., поз. 115

Підп. до друку . Формат 60x84/16.  
Гарнітура Таймс. Друк цифровий. Зам. №  
Ум.-друк. 7,3 арк.

---

Видавничий центр НТУ «ХП».  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

---

Електронне видання