

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Институт катализа им. К.Г. Борескова

Серия "Экология"

Издается с 1989 г.

Выпуск 40

А.С. Носков, З.П. Пай

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ
ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭНЕРГЕТИКИ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1996

ББК 315 + 3391.9 + 3370.2-526

Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики = Methods for environmental protection against toxic effluents of power generation plants: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ, Ин-т катализа им. К.Г. Борескова; Отв. ред. чл.-кор. РАН В.Н. Пармон. - Новосибирск, 1996. - 156 с. - (Сер. "Экология". Вып. 40).

В обзоре авторы описывают современное состояние техники защиты атмосферы от газообразных выбросов энергетических объектов (главных загрязнителей атмосферы во всех развитых странах), использующих углеводородное топливо, освещают состояние перспективных научных разработок, которые могут вызвать интерес при организации очистки отходящих газов от SO_2 и NO_x . Обзор содержит подборку патентов по методам очистки дымовых газов. Впервые представлены систематизированные данные по методам утилизации SO_2 . Отдельно описаны методы получения полезных продуктов (серы, серной кислоты, удобрений) из отходящих дымовых газов.

Аналитический обзор может быть полезен специалистам, занимающимся химическими и экономическими аспектами проблем охраны окружающей среды, преподавателям, студентам.

In this review the authors present the nowadays methods for environmental protection from gaseous effluence of power generation plants (primary sources of environmental pollution in all developed countries) operating on hydrocarbon fuels. The manuscript covers the promising research designs which can be used for effluent gases detoxication from SO_2 and NO_x . The review contains series of patent documents on methods for combustion gases purification and presents for the 1st time the systematic data on offcarbon dioxide utilization. The procedures for some useful products (sulphur, sulphur acid and fertilizes) production from effluent combustion gases are given in a separate chapter.

The review will be of interest to those who want to build purification works and to make their service more efficient. Authors think that the book will attract attention of heads and experts in power industry, research workers will find in the book some interesting problems which can become objects of their future investigations.

Авторы: А.С. Носков - введение, глава 1 (1.1, 1.3), глава 2 (2.3.2.), глава 3 (3.1, 3.1.1 - 3.1.3), заключение; З.П. Пай - глава 1 (1.2, 1.2.1 - 1.2.3), глава 2 (2.1, 2.1.1., 2.1.2; 2.2, 2.2.1 - 2.2.3; 2.3., 2.3.1), глава 3 (3.2, 3.2.1, 3.2.2), глава 4.

Ответственный редактор чл.-кор. РАН В.Н. Пармон

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик
Н.И. Коноваловой
Т.А. Калюжной

ISBN 5-7623-1080-9

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 1996

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая состояние энергетики и перспективу на ближайшие 100 - 150 лет следует согласиться, что основным источником энергии будет ископаемое топливо.

Цель, которую ставили авторы при написании настоящего обзора, заключается в проведении анализа существующих в мире направлений по уменьшению загрязнения атмосферы газообразными продуктами сгорания, прежде всего оксидами серы и азота. При анализе технологий в первую очередь рассматривались вопросы химической и экономической целесообразности их применения на теплоэнергетических объектах.

На долю тепловых электростанций и энергопредприятий Российской Федерации приходится примерно три четверти производства электроэнергии в стране. В ближайшей перспективе на этих объектах намечается увеличение потребления органического топлива. Однако ряд международных соглашений накладывает достаточно жесткие ограничения на возможные при этом загрязнения атмосферы.

Российская теплоэнергетика имеет особенности, которые влияют на решение экологических проблем [1]. Так, большее потребление газа приходится на городские теплоэлектроцентрали европейской территории страны, угля - на электростанции восточной части России. Однако в первом из упомянутых регионов есть также крупные ТЭС на твердом топливе и мазуте, а в Западной Сибири - несколько мощных конденсационных станций на природном или попутном газе крупных месторождений нефти.

При сжигании твердого, жидкого и газообразного топлива на ТЭС вся его масса превращается в отходы, причем продукты сгорания в несколько раз превышают массу топлива за счет включения азота и кислорода воздуха. В общем загрязнении атмосферы отходами производства тепло-энергетические выбросы вредных веществ составляют: по твердым (золе) - 20 - 35%; диоксиду серы - до 50; оксидам азота - 30 - 35% [2].

Наряду с необходимостью снижения загрязнения атмосферы выбросами теплоэнергетических установок особенно остро возникает потребность достичь этой цели с разумными экономическими издержками. Все это заставило авторов выполнить работу, в которой отражается состояние как действующих, так и находящихся в стадии освоения технологий очистки дымовых газов. Если нам удастся помочь специалистам-энергетикам сделать выбор, то мы будем считать задачу решенной.

Глава 1. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ НА АТМОСФЕРУ

Основными объектами теплоэнергетики являются тепловые электростанции на органическом топливе (ТЭС). Максимальная эффективность преобразования энергии достигается для ТЭС теплофикационного типа (ТЭЦ) и составляет 70% по электричеству и свыше 80% по теплу [2].

Горючее вещество топлива состоит в основном из трех химических элементов - углерода, водорода и серы. При горении происходит быстрое соединение кислорода с этими горючими элементами, сопровождающееся выделением тепла. Для подавляющего большинства топлив важны только углерод и кислород, так как содержание серы слишком мало, чтобы внести заметный вклад в выделение тепла. Однако с точки зрения загрязнения атмосферы продуктами сгорания первое место по массе принадлежит в России диоксиду серы.

Выбросы загрязняющих веществ энергопредприятиями России в 1992 г. в сравнении с 1991 г. составляли [1], млн т:

	1991 г.	1992 г.
Всего,	6,9	6,3
в том числе:		
зола	2,3	2,0
диоксид серы	3,0	2,7
оксиды азота	1,6	1,6

Сокращение выбросов золы произошло за счет снижения расхода твердого топлива и повышения степени золоулавливания; диоксида серы - уменьшения сернистости топлива в целом.

На европейской части территории Российской Федерации выбросы оксидов азота сохранились на прежнем уровне, лишь незначительно (на 1,5%) превысили уровень 1987 г., обусловленный Конвенцией о трансграничном переносе. Требования о 30%-м сокращении выбросов SO₂ к 1993 г. уже выполняются.

1.1. Экологическая опасность различных видов топлив

О влиянии, оказываемом на воздушный бассейн при сжигании различных видов топлив, можно судить по объемам выбросов вредных веществ за 1 ч работы электростанции с установленной мощностью 1 млн кВт (табл. 1.1).

Россия располагает уникальными запасами органического топлива, но стратегия его использования пока мало учитывает природоохранные аспекты. Стоимость топлива не связана с потребительской эффективностью и, как правило, определяется затратами на добычу и транспортировку, не отражая экологических качеств топлива.

Большинство энергетических углей и мазутов имеют невысокое качество. Практически все жидкое топливо - это мазут с высоким содержанием серы. Твердое топливо разнообразно по составу. На европейской территории страны преобладают высокосернистые угли Подмосковного и Печорского месторождений; в Сибири и на Дальнем Востоке - высоковолаж-

Т а б л и ц а 1.1

Характерные выбросы ТЭС [2]

Выбросы	Уголь	Мазут	Природный газ
	Q = 22,5 A = 23,0 S = 1,7	Q = 39,8 A = 0,07 S = 2,0	
Расход топлива при максимальной нагрузке, т/ч (м ³ /ч)	440	250	298 · 10 ³
Зола из топок, т/ч	14,4	—	—
Зола из бункеров электрофильтров, т/ч	80,0	—	—
Зола и недожог топлива, выбрасываемые в атмосферу, т/ч	0,8	0,2	—
Диоксид серы, т/ч	14,2	9,6	—
Оксиды азота в пересчете на NO ₂ , т/ч	3,9	2,5	2,7
Бенз(а)пирен, 10 ⁻³ кг/ч	1,4	1,45	0,12
Соединения ванадия, в пересчете на V ₂ O ₅ , кг/ч	4,2	62,5	—

Q - теплота сгорания топлива, МДж/кг; A - зольность, %; S - содержание серы, %.

ные и низкосернистые бурые угли Канско-Ачинского бассейна и каменный уголь Кузнецкого. Некоторые характеристики наиболее распространенных энергетических топлив приведены в табл. 1.2. На многие ТЭС поступает уголь с более высокой зольностью и более низкой теплотой сгорания, чем предусмотрено нормативными данными, приведенными в табл. 1.2. По-видимому, это обусловлено, в частности, высоким средним содержанием серы в углях (рис. 1.1).

В планах развития топливно-энергетического комплекса намечается стабилизация потребления газа в первой декаде XXI в., постоянный рост добычи угля в Сибири и сокращение потребления мазута. Эти тенденции в целом согласуются с оценками комиссии Мирового энергетического совета (МИРЭС). В докладе комиссии дан прогноз общего потребления энергии в мире до 2020 г. (табл. 1.3), выполненный для четырех сценариев МИРЭС (А - быстрый экономический рост, В1 - умеренно быстрый рост, В - базовый, С - развитие, определяемое экономическими факторами).

Т а б л и ц а 1.2

Характеристика наиболее распространенных топлив

Топливо	Теплота сгорания, МДж/кг	Содержание на рабочую массу		Удельные выбросы, г/(кВт·ч)	
		серы, %	зола, %/(г/кВт·ч)	оксиды серы	оксиды азота
Мазут	38,8	2,8	0,1 (0,4)	15,9	2,4
Угли:					
бурый подмосковный	10,4	2,7	25,2 (242)	53,9	2,2
каменный кузнецкий	22,6	0,4	18,9 (82)	3,5	3,7
бурый канско-ачинский	15,7	0,2-0,4	4,7 (29)	2,6	1,5
каменный донецкий (Украина)	24,2	2,8	23,8 (97)	21,6	2,8
каменный экибастузский (Казахстан)	12,1	0,8	45,0 (250-420)	9,1-11,5	3,4-3,6

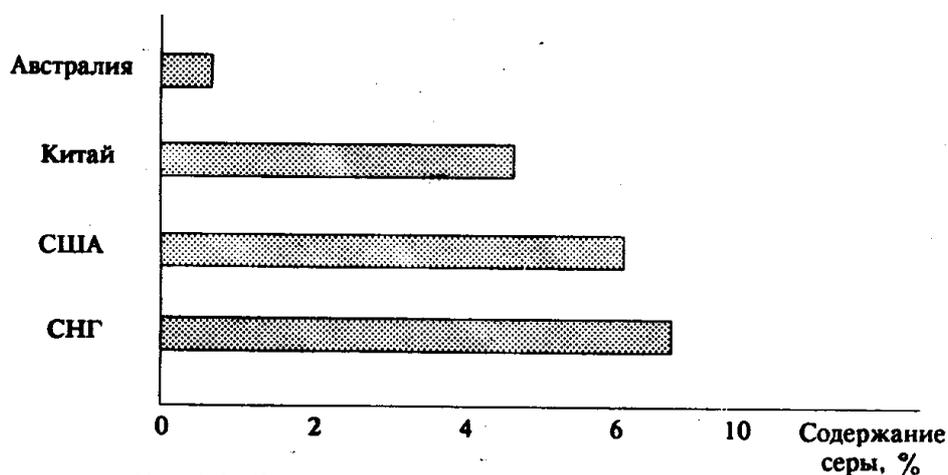


Рис. 1.1. Содержание серы в угле некоторых стран

Т а б л и ц а 1.3

Годовое общее потребление энергии в мире, млрд т нефтяного эквивалента [3].

Источники энергии	1960 г.	1990 г.	2020 г.			
			A	B1	B	C
Уголь	1,4	2,3	4,9	3,8	3,0	2,1
Нефть	1,0	2,8	4,6	4,5	3,8	2,0
Природный газ	0,4	1,7	3,6	3,6	3,0	2,5
Атомная энергия	—	0,4	1,0	1,0	0,8	0,7
Крупные ГЭС	0,15	0,5	1,0	1,0	0,9	0,7
Возобновляемые:						
традиционные	0,5	0,9	1,3	1,3	1,3	1,1
новые	—	0,2	0,8	0,8	0,6	1,3

К числу основных выводов, сделанных комиссией, следует отнести оценки, что при современном уровне потребления ископаемого топлива в мире запасов угля хватит на 250 лет, газа - 60, нефти - на 40 лет [3]. Несмотря на весьма спорный характер оценок прогноза, нельзя не учитывать значительные (по сравнению с другими видами топлива) запасы извлекаемого угля (1987), млн т:

Китай	730700
СНГ	241000
Северная Америка	222207
Другие страны с централизованным планированием	98281
Австралия	91059
Западная Европа	74043
Остальная Азия	67949
Африка	62910
Латинская Америка	15608
Средний Восток	193
Всего в мире	1603950

Учитывая массу токсичных выбросов, поступающих в атмосферу при сжигании каждого вида топлива (см. табл. 1.2), даже при одинаковых объемах, уголь вносит определяющий

вклад в загрязнение атмосферы. Таким образом, при решении проблем экологии наибольшее внимание должно уделяться проблемам снижения выбросов ТЭС, работающих на угле.

1.2. Характеристика загрязнителей атмосферы, образующихся при сжигании топлива

Промышленные устройства, потребляющие минеральное топливо: уголь, нефть, газ, а также продукты их переработки - мазут, соляровое масло, бензин, керосин и прочие загрязняют атмосферу газообразными продуктами горения. Наибольшую опасность для окружающей среды представляют оксиды азота, серы, углерода. В табл. 1.4 даны принятые в России нормы их максимальной среднесуточной концентрации в воздухе. Для представления реального положения в табл. 1.5 приведены наблюдаемые концентрации наиболее токсичных из перечисленных оксидов, а именно оксидов азота в воздухе четырех городов стран СНГ.

Т а б л и ц а 1.4

Действующие в России стандарты на выбросы, мг/м³ [4]

Вещество	Среднесуточная концентрация
Диоксид азота (NO ₂)	0,04
Монооксид азота (NO)	0,06
Диоксид серы (SO ₂)	0,05
Монооксид углерода (CO)	3,00

Т а б л и ц а 1.5

Концентрация оксидов азота в воздухе городов в 1989 г., мг/м³ [5]

Город	Среднегодовая	Обнаруженный пик концентрации
Братск (Россия)	0,07	1,83
Тольятти (Россия)	0,05	1,63
Бишкек (Киргизия)	0,07	0,70
Донецк (Украина)	0,11	0,76

1.2.1. Оксиды азота

Состав оксидов азота в дымовых газах весьма сложный и может изменяться во времени. Обычно под NO_x понимают смесь оксидов азота: NO, NO₂ (N₂O₄), N₂O₃, N₂O, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.6.

Монооксид азота (NO) может взаимодействовать с диоксидом азота (NO₂) с образованием оксида азота (III) - N₂O₃. При 25°C и обычном давлении N₂O₃ в равновесной системе N₂O₃ ⇌ NO + NO₂ составляет лишь 10,5%, а при 100°C - 1,2%. Диоксид азота присутствует также и в димерной форме (N₂O₄), равновесие N₂O₄ ⇌ 2NO₂ зависит от температуры, ниже 0°C существует почти исключительно N₂O₄, а при 25°C степень диссоциации N₂O₄ достигает приблизительно 20% [6]. Ввиду скоротечности реакций образования оксидов азота и их взаимодействия друг с другом и компонентами воздуха учесть точное количество

Т а б л и ц а 1.6

Физико-химические свойства оксидов азота

Свойство	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
Молекулярная масса, а.е.м.	44,01	30,01	76,01	46,00	92,02	108,01
Плотность, г/л	1,978	1,340	1,442 (2°C)	1,490 (0°C)	1,491 (0°C)	1,642 (18°C)
Температура плавления, °C	-91,0	-163,7	-101,0	—	-11,2	33,0 (разл.)
Температура кипения, °C	-88,5	-151,7	-40,40 (разл.)	21,0	—	—
Критическая температура, °C	36,43	-93,0	—	158	—	—
Критическое давление, МПа	7,25	6,55	—	10,1	—	—
Растворимость, мл/100 г воды	54,4 (25°C)	4,32 (25°C)	Реагируют с водой			

конкретного оксида невозможно. Поэтому обычно суммарное количество NO_x приводят в пересчете на NO₂. При этом следует иметь в виду, что на долю монооксида азота приходится 90% от всех, содержащихся в дымовых газах оксидов азота.

Оксиды азота в топках промышленных котлов образуются из азота воздуха и азота, связанного в топливе. На сегодня имеются представления о трех механизмах образования NO_x при сжигании топлива. Наиболее полный анализ точек зрения, касающихся механизмов образования оксидов азота, дан в работе В.Н. Крыжановского [7].

Так называемые "термические" оксиды азота образуются в результате взаимодействия азота воздуха с атомарным кислородом. В основу теории их образования, известной еще с 40-х гг., были заложены экспериментальные результаты, в соответствии с которыми концентрации образовавшихся оксидов азота (C_{NO}) с концентрациями азота (C_{N₂}) и кислорода (C_{O₂}) в продуктах сгорания связаны следующим образом:

$$C_{NO} / \sqrt{C_{N_2} C_{O_2}} \approx \text{const при } T^\circ \approx \text{const.}$$

Поскольку данное отношение определяется полной энергией смеси, то ее подогрев эквивалентен увеличению содержания горючего. Более глубокое изучение процессов горения обнаружило большие расхождения теории с экспериментальными данными. В результате был установлен новый механизм образования оксидов, называемых "быстрыми", связанный с процессом горения.

В соответствии с новым пониманием природы образования NO_x предполагают, что "эмиссия оксидов азота в камере сгорания является суммой быстрых и термических NO. По примерной оценке доля быстрых NO составляет 25 - 37% при T_{г.} = 2450 - 2394 К" [7].

Значительная часть оксидов азота может образовываться из связанного в топливе азота в присутствии избыточного кислорода. Их называют "топливными" оксидами. При низкотемпературном сжигании твердого топлива основную долю от образовавшихся NO_x составляют "топливные" оксиды.

Основываясь на мнении большинства специалистов, занимающихся изучением образования NO_x в процессе горения топлива, можно выделить следующее:

- для "термических" оксидов азота характерны сильная зависимость от коэффициента избытка воздуха; протекание процесса образования NO_x за зоной горения топлива [8];

- у "быстрых" и "топливных" NO_x: слабая зависимость выхода NO от температуры, сильная зависимость выхода NO от коэффициента избытка воздуха и локализация процесса горения в начале зоны горения [9].

В целом наибольшие выбросы оксидов азота имеют топки, работающие на угле, далее на мазуте, и наименьшие - газовые топки.

1.2.2. Оксиды серы

Оксиды серы (табл. 1.7) образуются при сжигании серосодержащего топлива. В первую очередь это относится к таким видам топлива как угли и мазут, содержание серы в которых достигает 3,5%. Основным оксидом серы, образующимся при сжигании серосодержащего топлива, является диоксид серы (SO₂) и только 5 - 7% мол. приходится на триоксид серы (SO₃) [11].

В 1980 г. в атмосферу поступало 196 млн т SO₂, что примерно на 25% превышает выбросы диоксида серы в 1965 г. [12]. До 70% диоксида серы образуется преимущественно при работе электросиловых предприятий [13].

Из данных, приведенных в работе [14], следует, что в ближайшей перспективе на тепловых электростанциях страны намечается значительное увеличение доли потребляемого твердого органического топлива (табл. 1.8), являющегося основным загрязнителем атмосферы оксидами серы.

Сера, содержащаяся в углях, представлена в них в виде неорганических и органических соединений. К первым относятся сульфиды металлов в основном сульфид железа (FeS₂) и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Доля сульфатной серы невелика и, как правило, не превышает 4% от всей серы. Гораздо больший процент (20 - 40) составляет сера органических соединений, которые распределены в массе угля достаточно равномерно и не могут быть отделены от него путем простых методов обогащения исходного сырья. Основная доля (50 - 75%) серы приходится на сульфидную серу, но следует иметь в виду, что часть сульфидов (колчедановые включения) можно отделять в процессе обогащения сырья.

Т а б л и ц а 1.7

Физико-химические свойства оксидов серы и углерода [10]

Свойство	SO ₂	SO ₃	CO	CO ₂
Молекулярная масса, а.е.м.	64,06	80,06	28,01	44,01
Плотность, г/л	2,927	—	1,25 (0°C)	1,977 (0°C)
Температура плавления, °C	-75,5	16,8(γ) 32,0(β)	-205	-56,6 (0,5°C)
Температура кипения, °C	-10,01	44,7	-191,5	-78,5 (возг.)
Критическая температура, °C	157,5	218	-140,23	31,0
Критическое давление, МПа	7,88	8,2	3,499	7,387
Растворимость, мл/100 г воды	11,5 (20°C)	Реаг. с H ₂ O	2,14 (25°C)	75,9 (25°C)

Т а б л и ц а 1.8

Структура энергетического баланса по видам используемых энергоресурсов [14]

Топливо	1985	1990	1995	2000	2005
Всего, млн т усл. топлива	502,5	575	641	720	800
В том числе, %					
мазута	25,9	15	10,2	6,9	5,6
твердого топлива	33,7	33	31,4	37,4	43,1
газа	40,4	52	58,4	55,6	51,3

1.2.3. Оксиды углерода

Диоксид углерода (CO_2) попадает в атмосферу при сжигании всех видов топлива. Ежегодно в атмосферу сбрасывается не менее $1 \cdot 10^{10}$ т CO_2 . По данным 1986 г., выбросы диоксида углерода, приходящиеся на долю промышленно развитых стран, составляли, %: США - 25, бывший СССР - 19, ЕЭС - 14, Китай - 10, весь остальной мир - 32 [15].

Диоксид углерода поглощает значительную часть энергии, излучаемой земной поверхностью, и вместе с тем не препятствует прохождению солнечных лучей к земле, создавая таким образом парниковый эффект. К 2000 г. содержание диоксида углерода в атмосфере может возрасти с 0,032 до 0,0345 и до 0,040% [16]. Сторонники теории парникового эффекта считают, что с увеличением концентрации CO_2 в атмосфере количество тепловой энергии в приземном слое атмосферы и на земной поверхности будет возрастать. Однако, следует иметь в виду, что теория парникового эффекта небесспорна, имеет сильных оппонентов и требует дополнительных доказательств.

Моноксид углерода (СО) попадает в атмосферу в количестве десятков миллионов тонн. Ранее считалось, что только высокие его концентрации опасны для человека. Специальными исследованиями было показано, что постоянное воздействие даже небольших концентраций этого газа вызывает сердечно-сосудистые заболевания.

Физико-химические свойства оксидов углерода приведены в табл. 1.7.

Вследствие указанных причин образования оксидов азота, серы, углерода, а также сложных углеводородных соединений при сжигании топлива, метод борьбы за снижение поступления их в атмосферу должен быть комплексным, сочетающим первичные и вторичные мероприятия.

К первичным мероприятиям относятся:

- очистка топлива от загрязняющих примесей - улучшение качества топлива (обогащение исходного сырья; использование водоугольных суспензий - ВУС; водомазутных эмульсий - ВМЭ);

- подавление образования вредных веществ при горении путем совершенствования топочных процессов сжигания органического топлива (за счет улучшения конструкций топок, технологических методов и режимных мероприятий).

Ко вторичным мероприятиям относятся технологии улавливания вредных примесей из отходящих газов, включающие способы, предназначенные для грубой и тонкой очистки дымовых газов.

1.3. Современное состояние защиты атмосферы от выбросов SO₂ и NO_x в энергетике

Как уже отмечалось, ТЭС являются одним из основных загрязнителей среды оксидами серы и азота. Так, в 1991 г. ТЭС России выбросили 3,06·10⁶ т SO₂ и 1,64·10⁶ т NO_x, что составляет 26% от их общего количества, выбрасываемого в стране в атмосферу. При этом концентрация SO₂ в дымовых газах достигает 4 г/м³ [17], а NO_x колеблется от 400 до 2000 г/м³ [18].

Ни одна из мощных отечественных ТЭС не осуществляет очистку дымовых газов от оксидов серы и азота. Отметим при этом, что для снижения выбросов вредных веществ у нас в стране имеется большой выбор запатентованных методов и проектных разработок, которые уже многие годы пылятся на полках по причине отсутствия возможности финансирования создания опытных образцов и промышленного испытания технологий, а в ряде случаев успешно применяются за рубежом. В связи с этим, считаем необходимым обратить внимание на опыт стран, являющихся передовыми в области охраны окружающей среды, имеющих национальные программы по снижению выбросов соединений серы и азота работающими электростанциями.

Очистка дымовых газов (ДГ) от указанных примесей осуществляется отдельно с использованием способов, предназначенных для избирательной очистки от конкретного компонента, либо по технологии, использующей методы совместной очистки газов от SO₂ и NO_x.

Первые промышленные установки очистки ДГ от SO₂ появились в 70-е гг. В Германии, по данным 1986 г., установками очистки оснащены ТЭС суммарной мощностью более 35 тыс. МВт. При этом, суммарные затраты на внедрение установок сероочистки в Германии до начала 90-х гг. оцениваются в 15 млрд марок [18]. В США суммарные мощности ТЭС, оснащенные сероулавливающими установками (124 установки), в 1988 г. составляли 50 тыс. МВт, к 2000 г. ожидается, что мощность возрастет до 106 тыс. МВт (215 установок). В Японии, по данным 1988 г., эксплуатировалось более 70 установок сероочистки на ТЭС, сжигающих мазут и уголь [19].

В Великобритании до 1986 г. считалось слишком дорогим мероприятием массовое создание установок сероочистки (15% общей стоимости ТЭС). Кардинальные методы борьбы с выбросами SO₂, а также с NO_x - внедрение новых технологий выработки электроэнергии, а также разработка более прогрессивных методов сжигания топлива: сжигание угля в кипящем слое под давлением; использование парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля. Однако, несмотря на это в 1988 г. газоочистным оборудованием были оснащены три крупнейших в стране угольных ТЭС [18].

Борьба с выбросами NO_x в атмосферу началась несколько позже, с разрывом приблизительно в 10 лет, и имеет свои специфические особенности.

В Германии введены самые строгие в мире нормы на выбросы NO_x. Концентрация NO_x для новых котлоагрегатов мощностью 110 МВт не должна превышать 200 мг/м³ [18]. Здесь насчитывается около 40 действующих установок, в Японии 80 промышленных установок денитрификации. Положение в США несколько иное, поскольку сделана ориентировка на развитие методов подавления образования NO_x путем совершенствования технологий сжигания топлива. Создано и эксплуатируется первое поколение горелок, понижающих образование NO_x на 10 - 40%. Сейчас создается второе поколение горелок, где достигается 50%-е снижение NO_x на котлах большой мощности (400 МВт) [18]. Предполагается, что методы, изменяющие топочный процесс, позволят сократить выбросы NO_x почти на 75% по сравнению с выбросами на котлах, изготовленных в 60 - 70-х гг. [20]. Несмотря на это, возможно менее интенсивно, но ведутся работы и по созданию технологий очистки ДГ на уровне опытных установок. При этом предпочтение отдается жидкофазным способам, позволяющим одновременно очищать ДГ от SO₂ и NO_x.

В целом, наиболее прогрессивными в этой области, на наш взгляд, являются: Германия, Япония, США, хотя подходы к решению вопроса несколько отличаются.

Глава 2. МЕТОДЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ

Десульфуризация (сероочистка) отходящих газов занимает ключевое место в области охраны окружающей среды. В большинстве стран с высоким уровнем развития промышленности десульфуризация отходящих газов стала отраслью хозяйства со значительными капиталовложениями, управленческим, научно-техническим и производственным аппаратом, с законодательствами, нормативами в области проектирования и эксплуатации установок очистки газов от оксидов серы. Появились десятки мощных машиностроительных и приборостроительных фирм, разрабатывающих и производящих оборудование и приборы для этих целей.

Одним из факторов, способствующих распространению процессов сероочистки, является то, что в соответствии с законодательными требованиями (табл. 2.1), предъявляемыми к ТЭС, в промышленно развитых странах эти установки рассматриваются как неотъемлемая часть станции.

Классификация методов десульфуризации отходящих SO_2 -содержащих газов может осуществляться по различным признакам: по типу и характеру процесса, типу применяемого сорбента, типу получаемого продукта и т.д. Принятая в ЕЭК ООН классификация разбивает все десульфуризационные методы по одному из характерных признаков процессов - нерегенерационные (нециклические) и регенерационные (циклические) [22]. На наш взгляд, наиболее рациональной классификацией методов является та, которая позволяет охарактеризовать физико-химическую сущность процесса и подчеркнуть его технологические особенности, принимая при этом во внимание исторически закрепившиеся названия методов. С этой точки зрения классификационная схема (рис. 2.1) представляется нам наиболее удобной.

2.1. Жидкофазные методы десульфуризации газов

В первоначальной постановке решения проблемы десульфуризации газов, в том числе и дымовых газов ТЭЦ и ТЭС, исходили прежде всего из задачи снижения выбросов SO_2 в промышленных районах.

Такой односторонний подход к проблеме привел к тому, что для достижения поставленной цели в странах Центральной Европы, США, а также в Японии наибольшую поддержку и распространение получили технологии десульфуризации, в основе которых использовались жидко-фазные методы простой абсорбционной очистки газов. Такие тенденции характерны для конца 60- первой половины 70-х гг., которые в свою очередь привели к возникновению новых проблем, связанных с охраной окружающей среды. Применение методов щелочной, двойной щелочной, известняковой или известковой очистки (установки первого поколения) влечет за собой образование больших количеств твердых и жидких отходов, для которых необходимо отводить специальные площади, а в некоторых случаях получаемые продукты - подвергать захоронению, что может привести к отравлению грунтовых вод.

Т а б л и ц а 2.1

Некоторые международные нормативы выбросов SO₂ для новых сжигающих уголь установок [21]

Страна	Тип установки	Мощность установки, МДж/с	Норматив выбросов		Степень улавливания, %
			мг/м ³	г/МДж	
Австрия	Котлы сжигающие: лигнит каменный уголь	10-50	400	0,14	—
		> 50	200	0,14	—
		> 50	200	0,07	—
Бельгия	То же	50-100	2000	0,69	—
		100-300	1200	0,43	—
		> 300	400 (250) ¹	0,14 (0,09)	—
Канада	Котлы-утилизаторы	Все	740 ²	0,26	—
Дания	Котлы-утилизаторы	50	860 ²	0,30	—
Финляндия		50-150	660	0,23	—
		> 150	400	0,14	—
Германия	Обычные котлы	1-100	2000	0,69	—
		100-300	2000	0,69	60
		> 300	400	0,14	85
	Котлы с КС	> 1	400	0,14	75
Италия	Котлы-утилизаторы	100	400	0,14	—
Нидерланды	—	50-300	700	0,25	—
		> 300	400	0,14	85
Испания	Котлы-утилизаторы	Каменный уголь	2400	0,86	—
		Бурый уголь	9000	3,14	—
	Промышленные котлы	Каменный уголь Бурый уголь	2400 6000	0,86 2,11	—
Швеция	Угольные	> 0,5	290	0,10	—
Тайвань	—	Все	3150	1,10	
			4000 ³	1,40	
Великобритания	—	700	—	—	90
США	Котлы-утилизаторы	> 73	1480	0,52	70-90
	Промышленные котлы	> 29	1480	0,52	90

¹ Меньшая величина с 1995 г.

² Рекомендуемые.

³ Меньшая величина для импортируемых углей.

При извлечении серы из дымовых газов электростанций с помощью жидкофазных методов можно получать различные продукты в зависимости от типа технологии. Например, на установке мощностью 500 МВт, работающей на угле, при содержании серы - 3,5% со степенью извлечения серы из газа 95%, образуется [23]: 90 т сульфитно-сульфатной пульпы или 45 т гипса, или 31 т сульфата аммония, или 23 т серной кислоты, или 15 т диоксида серы, или 7,5 т серы в час.

В свете нового подхода к проблеме десульфуризации газов, возможность использования этих продуктов определяет, какая из традиционных технологий очистки отходящих газов может быть применена в конкретной ситуации.

В настоящее время несмотря на большое количество работ, проводимых во всем мире по очистке газов от диоксида серы, наибольшее распространение для очистки дымовых газов получили жидкофазные (мокрые) технологии, это прежде всего нерегенерационный известняковый метод и регенерационный сульфит-бисульфит натриевый метод [19].



Рис. 2.1. Классификационная схема процессов десульфуризации отходящих промышленных газов

2.1.1. Нерегенерационные абсорбционные методы десульфурзации

Рассматриваемые ниже процессы основаны на применении различных абсорбентов без их регенерации после поглощения диоксида серы, что предопределяет простоту технологических схем по сравнению с регенерационными методами. Однако учитывая то, что подобные технологии традиционны и многократно обсуждались в научной и технической литературе, рассмотрим их особенности достаточно кратко.

Процессы с применением растворов солей натрия [22]. Для очистки небольших по объему дымовых газов SO_2 в качестве абсорбента часто используют водные растворы щелочных солей натрия. Многократность использования абсорбента определяется его концентрацией и концентрацией диоксида серы в очищаемом газе. Потребность в электроэнергии, необходимой для данного процесса, составляет 2 - 3% от вырабатываемой котлоагрегатом (включая подогрев очищенного газа). В США сточные воды, получаемые в ходе процесса, подвергают осветлению, аэрации и, если требуется, дополнительной обработке до нейтральных значений pH и сбрасывают в канализацию, если они могут быть очищены с помощью городских очистных сооружений. В засушливых районах США сток идет в пруды-испарители, а в некоторых случаях - в выработанные нефтяные скважины. В качестве химически активной составляющей абсорбента применяют как технические реактивы или природные минералы (например, трона), так и щелочные сточные воды ряда производств.

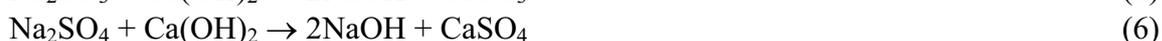
Процессы двойной щелочной очистки [22, 24] основаны на применении в качестве абсорбента раствора гидроксида натрия с последующей обработкой раствора, содержащего абсорбированный диоксид серы, гидро-оксидом кальция. В результате очистки может быть получена смесь сухих солей кальция или гипс (после дополнительной обработки осадка).

На первой стадии очистки в скруббер подают 0,1 М раствор NaOH, при этом имеют место следующие реакции:

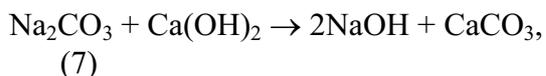


Величина соотношения $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_3$, создающаяся в растворе, зависит от режима работы котла. Чем больше избыточного воздуха для сжигания, тем больше образуется H_2SO_4 .

На второй стадии осуществляют взаимодействие образовавшихся солей натрия с гидроксидом кальция. При этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дозируют с 50%-м избытком по отношению к теоретическому:



Для предотвращения образования накипи на стенках аппаратов в данном процессе сначала в раствор добавляют соду,



затем раствор обрабатывается CO_2 :



Метод двойной щелочной очистки был наиболее распространен в США в 1975 - 1983 гг. В настоящее время крупные установки не строят, однако старые установки, в том числе на крупных энергетических блоках, функционируют.

В Японии были сооружены установки двойной щелочной очистки, основанные на применении в качестве абсорбента растворов солей аммония и основного сульфата алюминия.

Процесс на основе соединений алюминия, названный "Дова", разработан одноименной японской фирмой. Отработанный абсорбент, представляющий собой раствор смеси сульфата и сульфита алюминия, подвергают окислению кислородом воздуха в специальном реакторе и затем регенерируют известняком. При этом производится товарный гипс, качество которого определяется степенью предварительного обеспыливания газа и качеством применяемого для регенерации абсорбента известняка. На 1 т получаемого гипса теряется 0,5 кг оксида алюминия. В процессе образуются осадки улучшенного качества, с точки зрения скорости осаждения и фильтрации осадка. Однако для захоронения отходов солей алюминия требуется шламоотвал с гидроизоляцией из-за возможного попадания соединений алюминия в грунтовые воды.

К началу 80-х гг. в Японии функционировало девять подобных установок с максимальной производительностью 150 тыс. м³/ч. Процесс не получил дальнейшего развития, однако рассматривается как конкурентоспособный в классе нерегенерационных процессов.

Известняковый и известковый методы [2, 14, 19, 21, 22, 25]. Среди традиционных методов десульфуризации низкоконцентрированных по SO₂ отходящих промышленных газов бесспорными лидерами по количеству построенных установок являются технологии с использованием известняка или извести. Данные методы применяют более чем на 80% установок десульфуризации, действующих в мире.

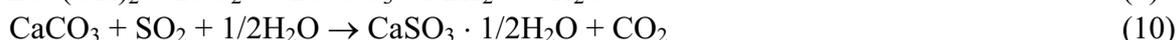
Следует отметить, что в первых системах десульфуризации в качестве сорбента использовали известь как более щелочной и, следовательно, более эффективный реагент по сравнению с известняком (CaCO₃). В дальнейшем было показано, что достаточно эффективную очистку газа от SO₂ можно получить, применяя гораздо более дешевый сорбент - известняк.

В применении обоих хемосорбентов имеется много общего: химизм, технологические схемы, характеристика твердых продуктов газоочистки, идентичные искусственные добавки к абсорбенту, повышающие его эффективность, и т.д. Вместе с тем можно отметить отличительные особенности.

Преимущества известковой суспензии: высокая реакционная способность, обеспечивающая эффективную абсорбцию при малом соотношении абсорбент : газ; небольшие размеры абсорберов и капитальных затрат; меньший объем твердого осадка отработанного абсорбента; более низкое потребление воды.

Преимущества известняковой суспензии: дешевизна и доступность хемосорбента; небольшое потребление энергии (с учетом узла обжига известняка в известь).

Абсорбция SO₂ водными растворами извести и известняка приводит к образованию одних и тех же продуктов, например:



Скорость образования сульфита кальция зависит от условий, согласно которым рН суспензии находится в пределах 4 - 7 и температура около 100°C. После стадии абсорбции суспензию обрабатывают воздухом в специальных емкостях. Кислород воздуха доокисляет сульфит кальция в нейтральный сульфат (гипс):



Первая в мире крупная промышленная установка, очищающая 3 млн м³/ч аглогазов по известняковому методу, была введена в эксплуатацию на Магнитогорском металлургическом комбинате в 1961 г. Эта установка работает до настоящего времени, улавливая 100 тыс. т диоксида серы в год.

В США на долю этого метода приходится более 50% мощностей электроблоков, на которых установлены системы сероочистки. Потребовалось 15 лет и ввод в эксплуатацию 150 скрубберных установок, прежде чем на предприятиях научились использовать эти установки так, что количество улавливаемого диоксида серы достигло 90%. Это был болезненный и дорогостоящий опыт. В середине 70-х гг. Duguesne (компания "Pennsylvania") было первым коммунальным предприятием в США, смонтировавшим у себя скрубберную установку, работающую по известняковому методу.

Основываясь на опыте американских специалистов, нельзя не отметить три основных недостатка данной технологии:

- во-первых, скрубберные установки, работающие по известняковому методу, стали одними из потребителей энергии, вырабатываемой на электростанции, где они установлены. Так, десульфуризационная установка одной из пяти котельных на электростанции "Gibson" (шт. Индиана, компания "PSI Energy") потребляет от 10 до 12 МВт энергии, или около 2% общей производительности котла;

- во-вторых, выброс углекислого газа одного котла вырос примерно на 4%, поскольку приходится больше сжигать угля, чтобы обеспечить работу десульфуризационной установки, и, кроме этого во время работы установки в соответствии с химией процесса выделяется углекислый газ по реакции (10);

- в-третьих, образование больших количеств отходов. Для электростанции "Gibson", как считают инженеры, складываемые отходы со временем займут площадь в 32 га и поднимутся на высоту 24 м.

Тем не менее, в США по этому методу работают десятки крупных установок десульфуризации.

В Японии из-за ограниченности земельных ресурсов и нехватки природного гипса все жидкофазные известняковые установки десульфуризации работают с получением из отработанной суспензии товарного гипса. Первоначально такие установки строились в основном на энергоблоках, работающих на сернистом мазуте, затем эта технология была применена и на угольных. Такой переход потребовал доработки системы очистки, так как дымовые газы при сжигании углей характеризуются существенно более высоким содержанием золы и относительно большими концентрациями хлорида и фторида водорода. Присутствие в очищаемом газе этих компонентов ухудшает процесс сероочистки, а наличие золы снижает качество получаемого гипса.

Для предотвращения отрицательных последствий влияния указанных факторов фирма "Babcock-Hitachi" разработала систему предварительного удаления пыли и галогенидов перед входом в абсорбер газов, очищаемых от диоксида серы. Эта система представляет собой компактный низконапорный скруббер Вентури. Гидравлическое сопротивление системы предочистки составляет всего 30 - 50 мм вод. ст., и при этом происходит практически полное удаление галогенидов, а эффективность удаления пыли превышает 90%. Поскольку в системе предочистки кроме пыли улавливаются кислые компоненты, то в составе установки предусмотрен узел нейтрализации образующегося шлама. Большая часть установок десульфуризации основана на использовании отдельных узлов: предочистки, очистки от диоксида серы (абсорбера) и окисления сульфита кальция. Более того, установки последнего поколения, разработанные, в частности, фирмой "Babcock-Hitachi", состоят из секционированного аппарата, в котором проводят процессы предочистки, абсорбции и окисления одновременно.

Современный скруббер мокрой сероочистки Бабкок-Вилкоккс (Макдермотт компании) показан на **рис. 2.2**. В этом скруббере используют запатентованную лотковую систему, вы-

полняющую двойную роль: устройства для контакта газа и жидкости и устройства для распределения потока газов. Здесь осуществляют разбрызгивание смеси сорбента и воды в потоке дымовых газов. Контакт между дымовыми газами и частицами сорбента в суспензии приводит к связыванию SO_x из газов. Образующаяся в результате суспензия может подвергаться дальнейшей переработке в гипс. Такие скрубберы освоены и работают надежно и эффективно. Их главный минус - относительно высокая стоимость.

В целом к новшествам, введенным в последнее время с целью улучшения технологии известняковой очистки, можно отнести:

- организацию стадии принудительного окисления суспензии для получения гипса, пригодного для производства цемента и изготовления стальных панелей;
- введение стадии предочистки с использованием скрубберов Вентури и гидроциклонов;

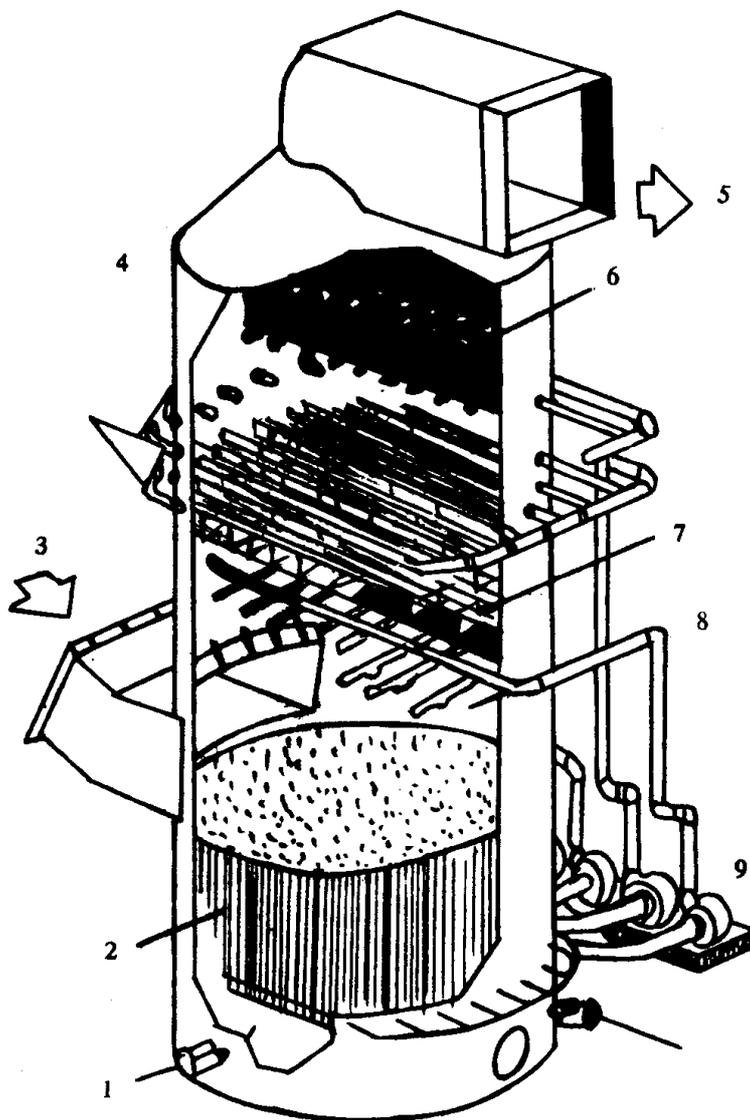


Рис. 2.2. Скруббер жидкофазной абсорбции SO_x известняковой очистки:

1 - побудитель; 2 - непрерывное перемешивание суспензии для предотвращения осадков; 3 - вход дымовых газов и SO_x ; 4 - многоступенчатое оросительное устройство; 5 - выход очищенных газов; 6 - брызгоуловитель; 7 - абсорбционная зона; 8 - зона охлаждения и насыщения газов влагой из суспензии; 9 - насосы рециркуляции.

- замыкание жидкофазного цикла для уменьшения потребления воды;
- применение коллоидной серы для ингибирования процессов окисления;

- использование добавок к сорбенту (карбоновые кислоты, соли магния, марганца, натрия, ПАВ и т.д.) для достижения степени улавливания SO_2 более 98% при разумной кратности орошения.

На **рис. 2.3** приведена общая схема энергетической установки, включающая современные методы предотвращения выбросов SO_x и NO_x в атмосферу, в том числе применение известнякового метода для улавливания диоксида серы из отходящих газов.

Методы аммиачной абсорбции диоксида серы [2, 14, 22, 23, 26]. Особое внимание заслуживают процессы с использованием водных растворов аммиака, относящиеся к абсорбционно-окислительным способам. Известно довольно большое число таких методов, которые могут быть как нерегенеративными, так и регенеративными.

В этом разделе будут рассмотрены только первые методы, в которых, как правило, конечным продуктом является сульфат аммония, используемый как удобрение в сельском хозяйстве. Такие технологии аммиачной абсорбции SO_2 с получением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ могут приобрести первостепенное значение по ряду причин.

Мировое потребление сульфата аммония составляет 18 млн т в год и прогнозируется увеличение его потребления. Почти 75% современной поставки сульфата аммония представляет собой побочный продукт производства капролактама, промежуточного продукта для получения нейлона. Другими источниками $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ являются батареи коксовых печей и целевое получение сульфата аммония аммонизацией серной кислоты. Эти источники $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ исторически продолжали и продолжают уменьшаться из-за усовершенствований, связанных с сокращением количества производимого побочного продукта - сульфата аммония. Учитывая также, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ отнесен к сложным удобрениям, так как содержит одновременно азот и серу [27], и в мировом сельском хозяйстве засвидетельствовано резкое снижение внесения доли серы от общего объема потребляемых удобрений [28], можно прогнозировать увеличение рынка сбыта сульфата аммония.

Существуют и другие причины, делающие использование растворов аммония для очистки дымовых газов весьма привлекательными и перспективными:

во-первых, при использовании этого хемосорбента метод может быть регенеративным с получением конечных продуктов таких, как сера или концентрированный SO_2 и т.д.;

во-вторых, применение растворов солей аммония позволяет одновременно очищать дымовые газы от SO_x и NO_x .

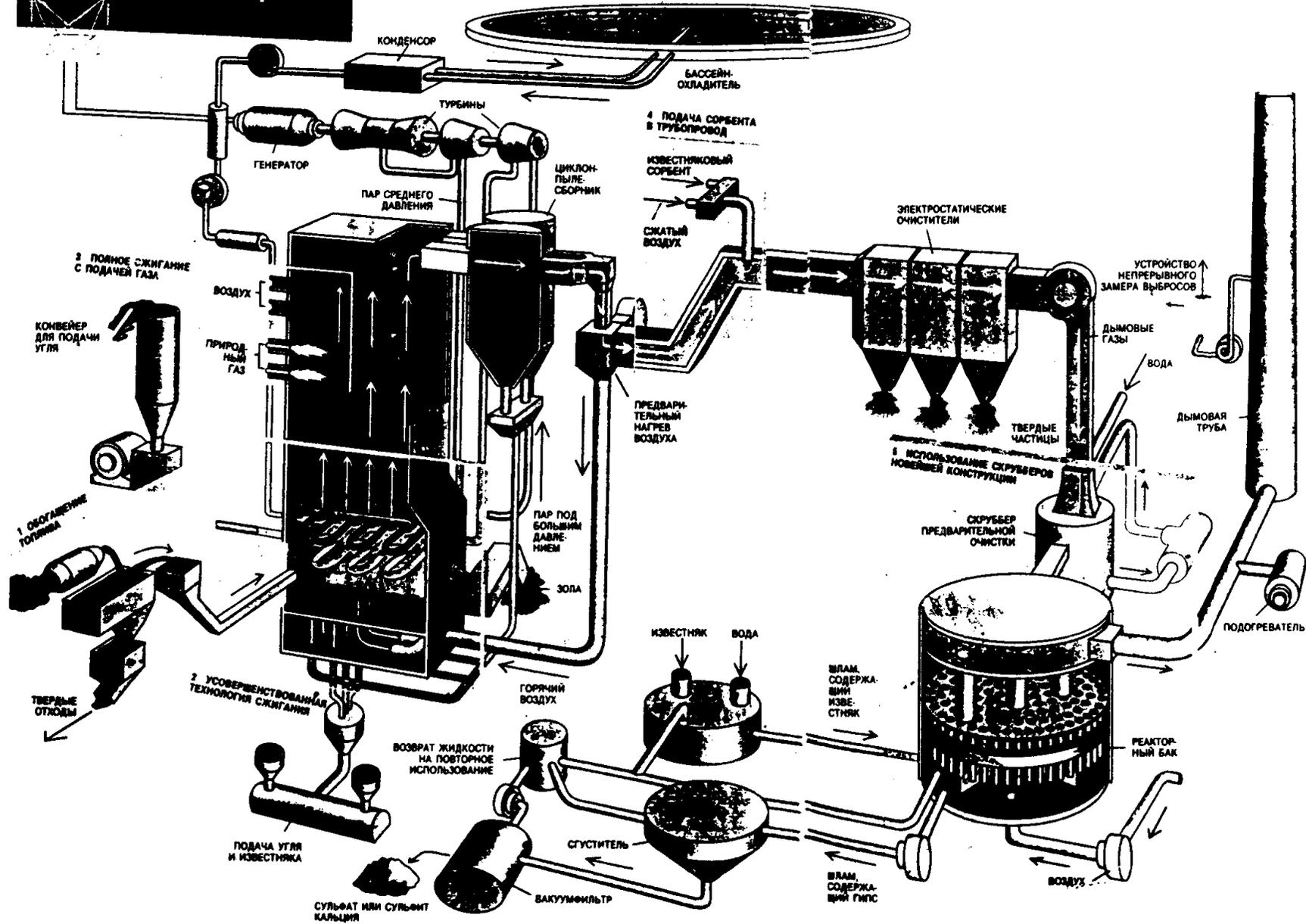
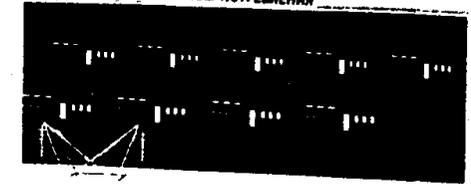
Процессы с применением водных аммиачных растворов или растворов солей аммония первоначально появились в Японии. Затем подобный процесс был разработан в Германии и назван "Вальтер". Следует отметить, что в дальнейшем проведено усовершенствование этого процесса, позволяющее частично извлекать из газа и оксиды азота [28].

Демонстрационная установка, построенная в Германии, имеет производительность по газу 750 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ и степень очистки газа 90%. Установка укомплектована распылительными абсорберами диаметром 4 м и высотой 35 м.

Несмотря на представительную опытно-промышленную проверку подобных процессов они не получили широкого распространения в промышленности. Основной причиной является чрезмерная потеря аммиака, которая приводит к появлению видимого факела, вызванного образованием аэрозолей сульфита и сульфата аммония с субмикронным размером капель и, следовательно, трудноулавливаемых. Трудность контроля за проскоком аммиака зависит от отношения давления паров аммиака к рН и скорости окисления сульфита в аммиачной абсорбционной жидкости.

Поскольку водный раствор аммиака является сильной щелочью, у него сильное сродство к поглощению диоксида серы, и в связи с этим, допустимо использование компактного абсорбера с очень низкими соотношениями жидкость : газ. Однако такие соотношения делают

6 УПРАВЛЕНИЕ РЕЖИМОМ ПОТРЕБЛЕНИЯ

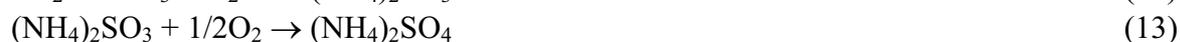


необходимым поддержание в растворе относительно высокого значения рН и высокого содержания сульфита аммония для обеспечения буферной емкости при абсорбции SO₂. Оба эти условия приводят к высокому давлению паров аммиака над абсорбционной жидкостью, отсюда неизбежный проскок аммиака в газовый поток.

Решение этой проблемы заключается в применении скрубберов с относительно большими соотношениями жидкость : газ и окислении сульфита в орошающей жидкости *in situ*. Применение скрубберов с большим соотношением жидкость : газ позволяет работать с низким значением рН, что приводит к незначительному давлению паров NH₃ над орошающей жидкостью.

Кроме того, окисление *in situ* обеспечивает то, что орошающая жидкость представляет собой главным образом раствор сульфата аммония, т.е. раствор стабильной соли с более низким давлением пара.

Абсорбция диоксида серы с последующим окислением может быть выражена следующим образом:



Реакции в действительности более сложные, включающие стадии образования бисульфита и бисульфата. Механизм окисления представляет собой цепь реакций, инициированных свободными радикалами, на который значительно влияют ионы каталитически активных переходных металлов, а также соединения, захватывающие кислород такие, как полиитионаты, обладающие подавляющим эффектом.

General Electric (GE) провела обширные лабораторные исследования по получению данных о скорости окисления сульфита аммония в присутствии и отсутствии катализаторов окисления, в результате чего разработала новый процесс FGD с использованием раствора аммиака [23].

Схема процесса FGD с получением сульфата аммония представлена на **рис. 2.4**. Горячий отходящий газ после удаления золы поступает в предварительный скруббер, где он прямо-точно контактирует с насыщенным раствором сульфата аммония. Газ охлаждается при адиабатическом насыщении, и благодаря испарению влаги из раствора кристаллизуется (NH₄)₂SO₄. Таким образом, предварительный скруббер действует как испаритель/кристаллизатор, в котором тепло отходящих газов эффективно утилизируется без привлечения внешних источников.

Жидкость в предварительном скруббере представляет собой пульпу с кристаллами (NH₄)₂SO₄, возвращаемую из бака с мешалкой. Поскольку в эту пульпу не добавляют аммиак, значение рН падает до 2 или менее, что эффективно предотвращает абсорбцию значительных количеств SO₂ в предварительном скруббере.

Охлажденный насыщенный газ выходит из предскруббера, проходит через каплеотбойник и направляется в абсорбер. В абсорбере SO₂ удаляют при контакте противотоком газа с распыляемым разбавленным раствором сульфата аммония, который поступает из бака возврата, последний играет роль реактора-окисления. Воздух барботируют в бак окисления с тем, чтобы окислить абсорбированный SO₂. Через воздушный барботер также подают безводный аммиак для поддержания рН абсорбционной жидкости. Чистый газ проходит через туманоуловитель (демистер) для извлечения капель перед выбросом в атмосферу. При необходимости газ может быть повторно нагрет. Всю свежую воду подают в абсорбер, поэтому абсорбционная жидкость всегда разбавлена и легко окисляема. Точное разбавление абсорбционной жидкости зависит от температуры газа и количества диоксида серы, поглощенного и превращенного в сульфат аммония. **Рис. 2.5** демонстрирует эти зависимости.

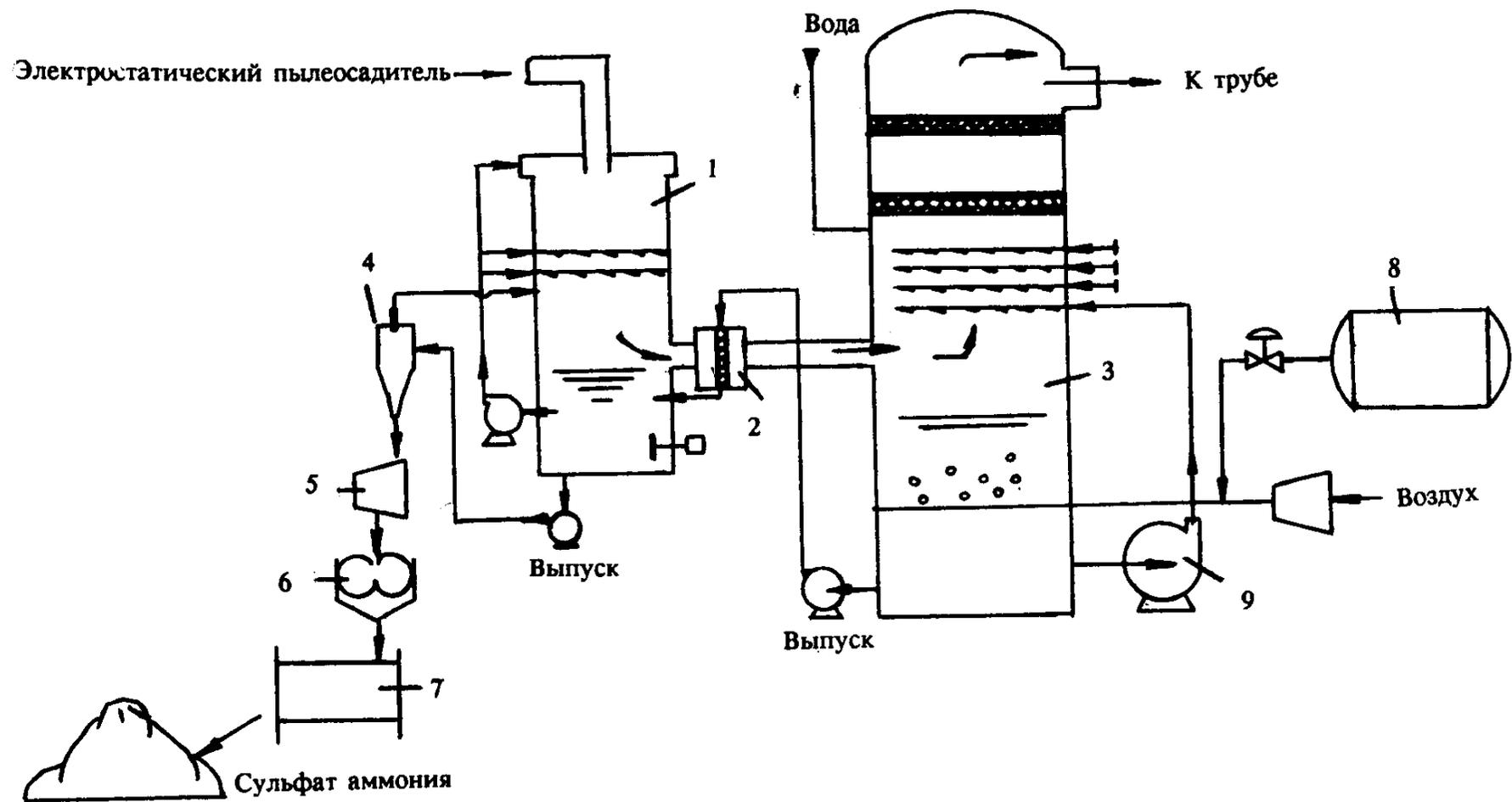


Рис. 2.4. Схема процесса FGD с получением сульфата аммония:

1 - предварительный скруббер; 2 - каплеотбойник; 3 - абсорбер; 4 - гидроциклон; 5 - центрифуга; 6 - пресс-барабан; 7 - сушилка; 8 - бак хранения аммиака; 9 - насос.

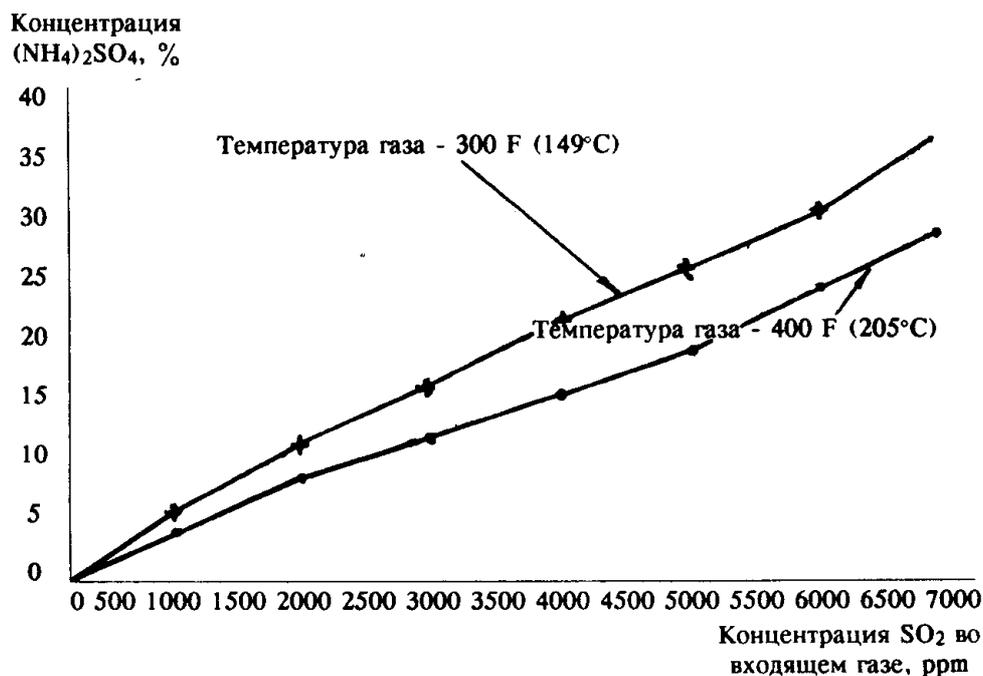


Рис. 2.5. Зависимость прогнозируемой концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в абсорбере от температуры входящего газа и концентрации SO_2 в газе от котла (процесс FGD)

Образовавшийся сульфат аммония кристаллизуется в системе предварительной абсорбции. Отведенную пульпу из предварительного абсорбера обезвоживают в гидроциклоне с последующим центрифугированием и получением осадка сульфата аммония, содержащего около 2% влаги. Затем влажный осадок перерабатывают в сушильной/прессовальной системе с получением гранулированного сульфата аммония с влажностью не более 0,5%. Осадок из центрифуги может быть также высушен до мелкодисперсного сульфата аммония.

Первоначально в 1991 г. GE были проведены испытания минипилотной установки на исследовательской базе "Environmental System GE" в Ливане (РА). Одновременно ряд заинтересованных компаний вступили в контакт для демонстрации процесса аммиачной абсорбции на пилотной установке. Dakota Gasification Company (DGC) - дочерняя компания, полностью принадлежащая Basin Electric Power Cooperative, достигла соглашения с GE о проверке процесса на пилотной установке с использованием отходящих газов парового котла (~ 3 МВт).

Установка была спроектирована и построена за рекордное время (3 месяца), и пущена в строй к сентябрю 1992 г., работала круглосуточно лишь с небольшими перерывами.

Результаты, полученные на установке, показали, что pH, отношение жидкость : газ и содержание сульфита в жидкости могут быть оптимизированы с достижением исключительно высокой производительности для определенного уровня концентраций SO_2 .

Степень извлечения диоксида серы составляла 99% при исходной концентрации SO_2 до 6100 ppm. Проскок аммиака в газе для большинства условий был близок к нулю (макс. 3 ppm). Кристаллы получаемого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ имеют в среднем размер 300 микрон. Были испытаны корзиночная и непрерывная центрифуги. Чистота осадка составляла 99,6%. Осадок сульфата аммония из центрифуги может быть высушен и использован как удобрение. Однако для получения комплексного удобрения (NPK) сульфат аммония смешивают с другими удобрениями такими, как поташ, фосфаты и карбамид. Для этого требуется гранулирование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Опыты по гранулированию прессованием осадка сульфата аммония из центрифуги были успешными. Барабаны с осадком, содержащим 1 - 2% влаги, были поставлены двум фирмам, работающим в области прессования - Верех (Миннеаполис, шт. Миннесота, США) и Кор-

регн (Хаттинген/Рур, ФРГ). Обе фирмы успешно спрессовали материал и получили гранулированный сульфат аммония, совместимый с другими гранулированными удобрениями. Размер гранул 2 - 3 мм с коэффициентом истираемости 2 - 3%. Испытания в США показали, что при кондиционировании после гранулирования коэффициент истираемости может быть снижен до 1%.

Для того, чтобы оценить экономическую сторону процесса получения сульфата аммония были введены капитальные и эксплуатационные затраты для процесса и проведено сравнение с расходами для процесса окисления с помощью известняка (LSFO).

Допущения для экономического сравнения:

Проектные показатели:	
Мощность установки (номинальная), МВт·ч	300
Использование мощности, %	65
Содержание серы в угле, %	2.6
Извлечение SO ₂ , %	90
Подогрев отходящего газа, F	255
Экономические показатели:	
Дата ввода	Январь 1993 г.
Срок работы, годы	30
Учетная ставка доллара (1993), %	11,5
Ставка на фиксированные расходы, %	16,5
Темпы инфляции, %	5,0
Реальная надбавка (электричество и пар), %	0,3
Лицензионные отчисления, %	0,5
Стоимость аммиака (поставленного), дол/т	145
Стоимость известняка (поставленного), дол/т	15
Стоимость отхода шламового гипса, дол/т	8,15
Скидка на сульфат аммония, дол/т	50
Стоимость электроэнергии, цент/кВт·ч	50
Стоимость пара среднего давления, дол/фут ³	3,50
Стоимость пара низкого давления, дол/фут ³	2,85
Стоимость метана, дол/фут ³	3,00

Оба процесса были оценены для новой электростанции, работающей на угле мощностью 300 МВт, находящейся в Kenosha (шт. Висконсин). Планируется при сжигании использовать уголь, содержащий 2,6% серы. При сравнении систем очистки принята эффективность удаления диоксида серы 90%.

На **рис. 2.6** приводится сравнение общих уровней затрат в выражении дол/кВт в год для процессов FGD и LSFO. Результаты показывают, что капитальные затраты для FGD на 25% выше, чем для LSFO. Основную лепту здесь вносят использование предварительного скруббера, прессоборудования, сушилок для получения гранулированного (NH₄)₂SO₄ и высокая степень различного рода нарушений проведения технологического цикла. Однако более высокие капитальные затраты компенсируются более низкими переменными эксплуатационными расходами, давая в результате общую стоимость на 4% ниже для процесса FGD.

Экономическая оценка процесса получения сульфата аммония показывает преобладающее влияние двух переменных, цены на сульфат аммония и содержание серы в угле.

На **рис. 2.7** приводятся зависимости стоимости процессов - сульфатно-аммонийного (FGD) и известнякового (LSFO) - от содержания серы в угле при различных ценах на сульфат аммония (50, 60 и 70 дол/т). Точка излома на прямой 50 дол/т за сульфат аммония составляет 1,7% серы в угле. При меньшем содержании серы использование известнякового процесса (LSFO) экономически оказывается более предпочтительно.



Рис. 2.6. Сравнение стоимости сульфатно-аммонийного процесса (FGD) с известняковым (LSFO) для угля с 2,6% серы

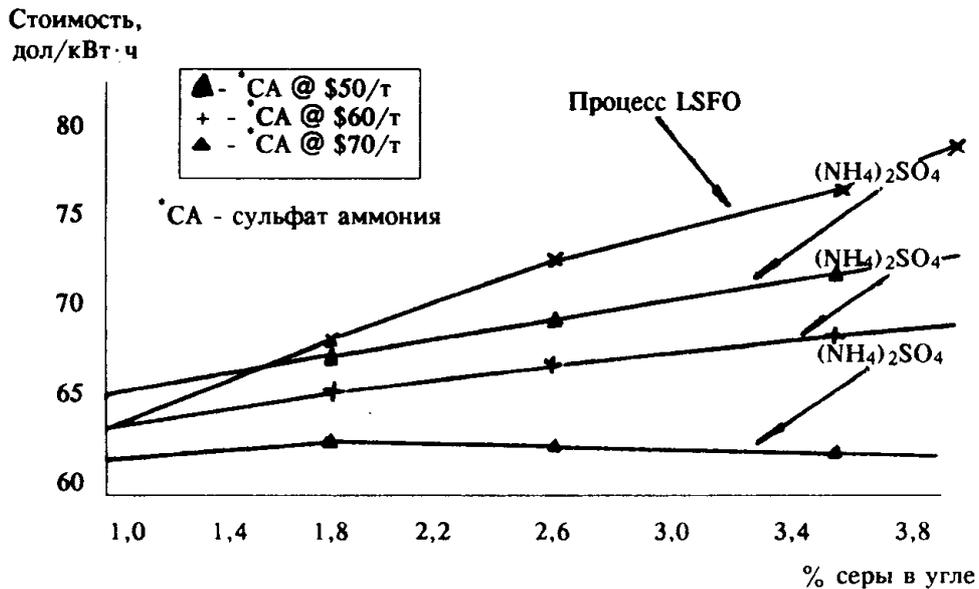


Рис. 2.7. Сравнение стоимости процессов FGD с LSFO при различных ценах на сульфат аммония

В целом, результаты показали рыночную нишу и для сульфатно-аммонийного процесса и для LSFO при различии скидок и на побочный продукт, и на содержание серы в угле. Например, для углей, содержащих 3% серы, процесс FGD более подходит, чем LSFO при ценах на сульфат аммония 40 дол/т. Для углей с содержанием S менее 1,5% процесс FGD имеет преимущества относительно LSFO, если цены на (NH₄)₂SO₄ более 53 дол/т.

Экономическая ниша для сульфатно-аммонийного процесса, по-видимому, имеется для установок, работающих на угле с высоким содержанием серы. Было оценено, что сульфатно-

аммонийный процесс показывает умеренное (8,5%) преимущество над LSFO при 2,6% серы, но несомненное (17%) - при 4% серы.

2.1.2. Регенерационные абсорбционные методы десульфуризации

Наиболее технологически освоенными процессами этого класса являются процессы некаталитической группы абсорбционно-окислительного и абсорбционно-десорбционного типа. Как уже отмечалось, лидером из всех регенерационных (циклических) методов по числу построенных установок в мире является процесс с использованием сульфит-бисульфитных растворов натрия, известный в литературе под названием "Wellman Lord".

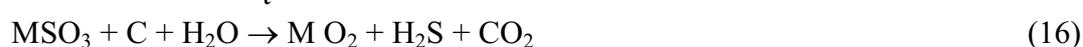
Жидкофазные процессы с использованием катализаторов менее освоены энергетической промышленностью и, как правило, более широко применяются в других отраслях таких, как химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая и т.п. Тем не менее эти процессы более перспективны, так как позволяют получать ценные утилизируемые продукты (серная кислота, жидкий диоксид серы или элементная сера). Преимуществом любого процесса, обеспечивающего получение серы в качестве конечного продукта, является то, что элементную серу можно складировать и хранить в течение длительного времени, транспортировать потребителям на значительные расстояния, широко использовать в различных отраслях: химической, сельскохозяйственной, медицинской, дорожном и жилищном строительстве и др.

Магнетитовый циклический процесс [2, 19, 22, 29, 30] разработан в СССР в 1938 - 1940 гг. и промышленно испытан. В США с конца 70-х гг. успешно работает установка с энергетическими блоками мощностью 335 и 355 МВт. Этому предшествовало успешное испытание двух опытно-промышленных установок производительностью по газу 0,5 млн м³/ч каждая. В Японии также испытывалась установка с мазутным блоком мощностью 165 МВт, в Чехии - установка с котлом мощностью 210 МВт, работающая на буром угле. Проект выполнен по технологии СССР с поставкой оборудования. Имеется несколько небольших установок в других отраслях промышленности.

Суть методов очистки газов от SO₂, использующих в качестве сорбентов оксиды металлов: магния, цинка, бария, меди и марганца, состоит в следующем.

Газ, содержащий SO₂, обрабатывают поглотительным раствором с оксидом магния, при этом образуется сульфит магния. После этого абсорбент, содержащий сульфит магния, смешивают с углеродсодержащим веществом. Полученную смесь нагревают (200 - 400°C) в регенерационном аппарате с освобождением концентрированного SO₂ (более 10%) для последующей переработки в серную кислоту, а оксид магния возвращают в процесс. С целью удешевления процесса в качестве углеродсодержащего вещества используют угольную пыль или смесь оксида углерода и водорода.

Существуют варианты технологии, где наряду с описанным разложением сульфита его сжигают с углем и паром, в результате чего образуются оксид металла (М) и сероводород. SO₂ и H₂S смешивают для проведения реакции Клауса:



Для абсорбции SO₂ применяют также Mg(OH)₂ или щелочной раствор оксида магния и соли марганца, причем количество соли марганца должно быть достаточным для образова-

ния MnO_2 при взаимодействии с растворенным SO_2 . В качестве солей марганца используют хлорид или сульфат.

Общая потребность энергии магнезитового процесса с использованием теплообменного оборудования для ее экономии колеблется в пределах 5 - 6% от производимой котлом. Потери оксида магния составляют 0,07 моль/моль уловленного диоксида серы. Для сокращения количества сульфата магния, неизбежно образующегося в абсорбенте, и превращения его в оксид в обжиговой печи может быть в качестве восстановителя использован кокс. Расход кокса составляет 0,02 моль/моль уловленного SO_2 . Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от SO_2 магнезитовым способом, разработанным советскими специалистами, представлена на **рис. 2.8**.

Основные недостатки процесса заключаются в ряде технических трудностей. При разложении сульфита наблюдаются интенсивная коррозия и эрозия газоходов, часть оксида магния выводится из процесса в виде пека, образующегося при его спекании с частицами угля и не поддающегося регенерации.

Одно из достоинств процесса, подчеркивающих гибкость технологии, - при необходимости процесс может быть сравнительно легко переоборудован для утилизации SO_2 в виде не только серной кислоты, но и элементной серы или охлажденного диоксида серы.

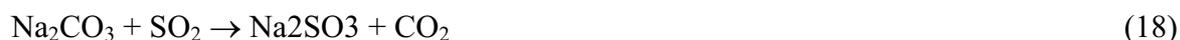
Сульфит-бисульфит натриевый процесс "Wellman Lord" [22, 31]. Существуют различные варианты технологии этого метода, которые в зависимости от конечных продуктов можно отнести либо к абсорбционно-десорбционным, либо к абсорбционно-окислительным.

Рассматриваемый метод был разработан в конце 60-х гг. для извлечения SO_2 из различных отходящих газов, и применяется для очистки газов металлургических, нефтехимических, газоперерабатывающих производств и энергетических установок. Первая промышленная установка вошла в строй в 1970 г. и была предназначена для очистки отходящих газов установок Клауса в производстве элементной серы. В последующие двенадцать лет в США и Японии было построено 30 установок, в том числе 11 установок в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, 16 - для очистки газов мазутных топок и три установки для угольных. С 1985 г. в Европе было введено 6 установок.

Данный метод получил наибольшее распространение в мире из всех циклических (сухих и мокрых) процессов, благодаря хорошей изученности химических превращений и большому практическому опыту, а также доступности исходного хемосорбента - соды и целесообразности применения метода для широкого диапазона концентраций извлекаемого SO_2 .

Установка Wellman Lord состоит из двух основных отделений (**рис. 2.9**), абсорбционного и регенерационного. Промежуточные баки хранения исходного вещества для абсорбера и продукционных растворов позволяют работать регенерационному отделению независимо от абсорбционного и наоборот.

Дымовой газ вводят в преабсорбционное отделение, где его охлаждают и удаляют нежелательные компоненты: золу, триоксид серы и др. Извлеченные компоненты накапливаются в промывной воде. Очищенный таким образом газ направляется в абсорбционную колонну. Здесь осуществляется очистка газа от SO_2 в нескольких ступенях контакта газа и абсорбента в противоточном режиме с индивидуальным циклом орошения каждой ступени. При этом имеют место следующие реакции с образованием сульфит-бисульфитного раствора:



в присутствии кислорода



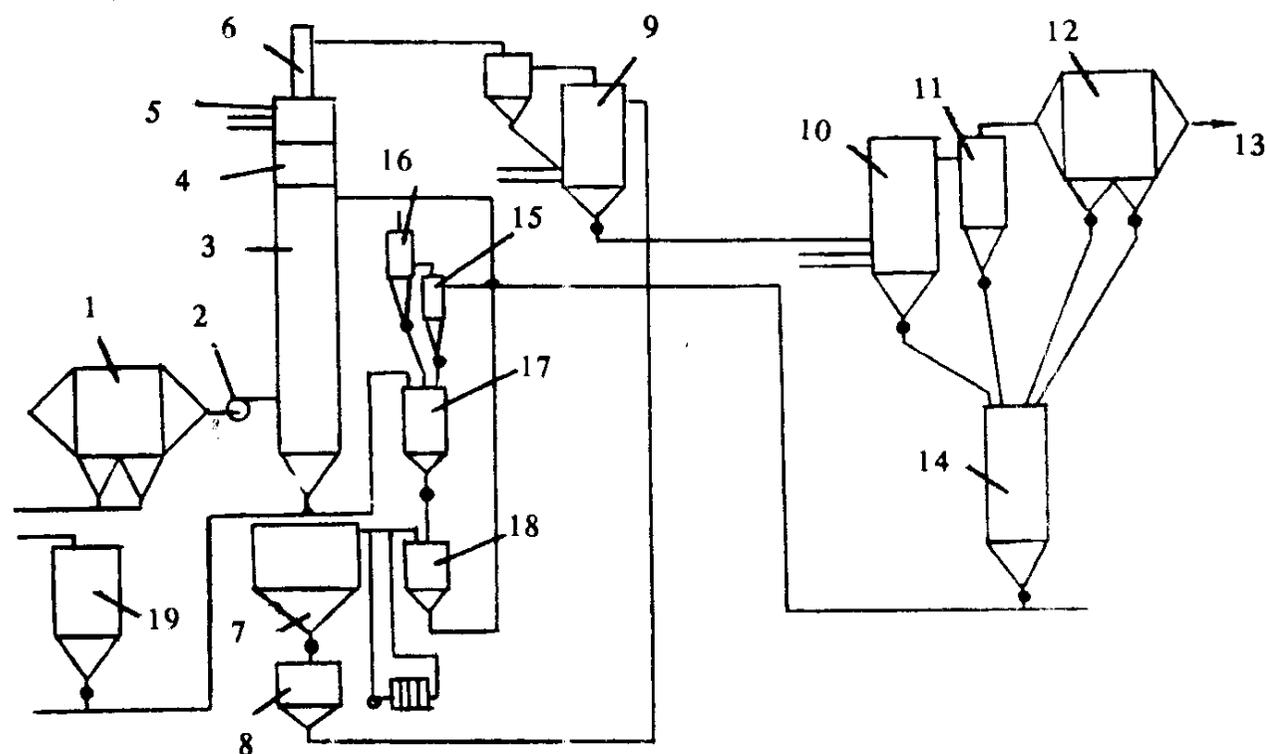


Рис. 2.8. Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от диоксида серы магнезитовым способом:

1 - золоуловитель; 2 - дымосос; 3 - скруббер; 4 - брызгоуловитель; 5 - подогреватель очищенных газов; 6 - дымовая труба; 7 - ступитель для удаления кристаллов сульфита магния; 8 - фильтр; 9 - сушилка; 10 - печь обжига; 11 - механический пылеотделитель; 12 - электрофильтр для очистки газов, идущих на производство серной кислоты; 13 - газы на сернокислотный завод; 14 - силос оборотного оксида магния; 15 - циклон пневмотранспортной линии оксида магния; 16 - рукавный фильтр; 17 - емкость для приготовления суспензии оксида магния; 18 - сборник циркуляционного раствора; 19 - бункер свежего оксида магния.

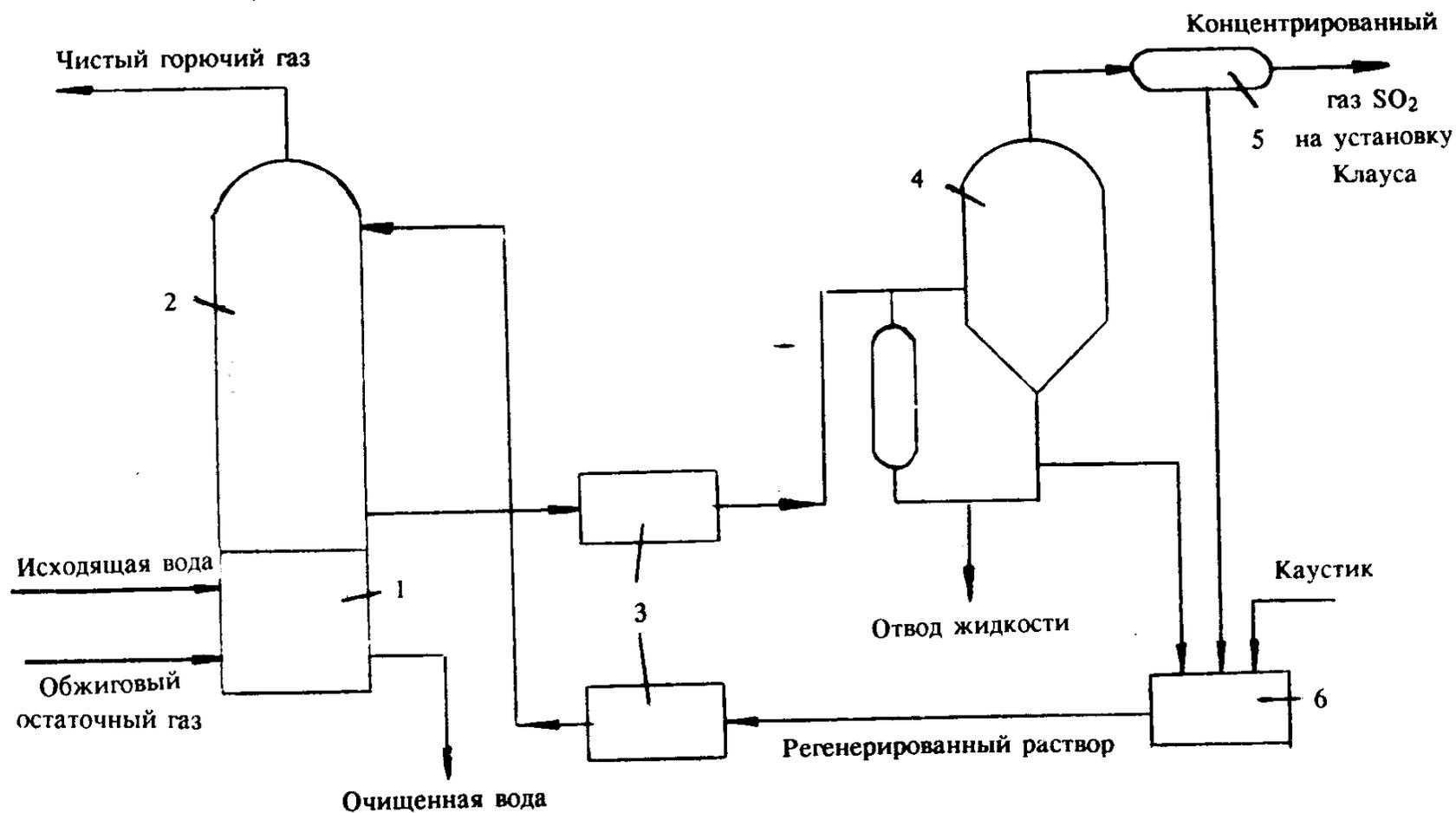


Рис. 2.9. Принципиальная технологическая схема процесса десульфуризации газов сульфит-бисульфит натриевым способом (Wellman Lord):

1 - предварительный скруббер; 2 - абсорбер; 3 - буферная емкость; 4 - испаритель-кристаллизатор; 5 - конденсатор; 6 - бак растворения.

Отработанный абсорбент поступает на регенерацию паром. Образующийся концентрированный диоксид серы является продуктом утилизации, он может быть переработан на элементную серу или серную кислоту. Выпавшие при регенерации из раствора кристаллы сульфита натрия растворяются в конденсате, и раствор возвращается на абсорбцию.

При термической регенерации сульфит-бисульфита натрия образуется сульфат натрия:



Накопившийся в растворе сульфат натрия выводится из системы кристаллизацией.

Для термической регенерации в данной системе требуется относительно большое количество пара, если не использовать теплообменное оборудование для снижения тепловых расходов. С применением теплообменников энергопотребление установки составляет около 6% от электроэнергии, производимой энергетическим котлом. Потребности в добавке соды для компенсации потерь составляют 0,11 моля соды на 1 моль диоксида серы. Для производства элементной серы на 1 моль диоксида серы требуется 1 моль метана. Следует также отметить, что по мере возрастания начальной концентрации SO_2 метод становится экономически более выгодным.

Аммиачно-циклический процесс [22, 26, 29, 31] улавливания диоксида серы из газовых потоков с использованием в качестве абсорбционного реагента сульфит-бисульфита аммония применяют давно. В частности у нас в стране еще в начале 50-х гг. был разработан аммиачно-циклический способ утилизации SO_2 из дымовых газов НИИОГазом и Гипрогазоочисткой. Принципиальная технологическая схема аммиачно-циклического процесса отечественной разработки приведена на **рис. 2.10**.

Данная технология была предназначена для очистки дымовых газов, содержащих 0,3% об. SO_2 . Поглощение SO_2 производится в трех секциях абсорбера, через которые газ проходит последовательно, очищенный газ сбрасывают в атмосферу. Степень извлечения SO_2 из газа составляет 90%. Выводимый из нижней секции абсорбера бисульфитный раствор поступает в отгонную колонну, предварительно нагреваясь в паровом подогревателе. В отгонной колонне SO_2 выделяется из раствора при подогреве его до кипения глухим паром. Регенерированный раствор на выходе из колонны охлаждается до 35°C и возвращается на стадию абсорбции SO_2 . Отгонная колонна работает под вакуумом при остаточном давлении 250 мм рт. ст. и температуре кипения раствора 82°C. Выходящий влажный SO_2 -газ осушается крепкой серной кислотой и поступает в конденсатор, являющийся испарителем холодильно-аммиачной установки. Жидкий диоксид серы из конденсатора направляют в хранилище. Вследствие частичного окисления, в поглотительном растворе образуется сульфат аммония (до 40% от извлекаемого SO_2), для извлечения которого служит выпарной аппарат. Маточный раствор из центрифуги возвращают в систему.

Применение антиокислителей, например, парафенилендиамина снижает окисление и образование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Также следует указать на то, что при извлечении SO_2 из газов, с содержанием его более 1% об., схема значительно упрощается. Отпадает необходимость в вакууме для отгонки SO_2 , а поглощение проводится по простой схеме противотока газ - раствор без ступенчатых секций. В целом, сущность процесса и последовательность операций не отличаются от описанного ранее процесса Wellman Lord. Преимуществом аммиачно-циклических технологий является отсутствие в системе твердых осадков, что упрощает эксплуатацию, недостатком - наличие летучего компонента (аммиака), что требует более точной регулировки технологических параметров. На Украине осваивается опытно-промышленная установка с энергетическим блоком 150 МВт, работающая на высокосернистом буром угле. Следует заметить, что упомянутая установка состоит из двух независимых

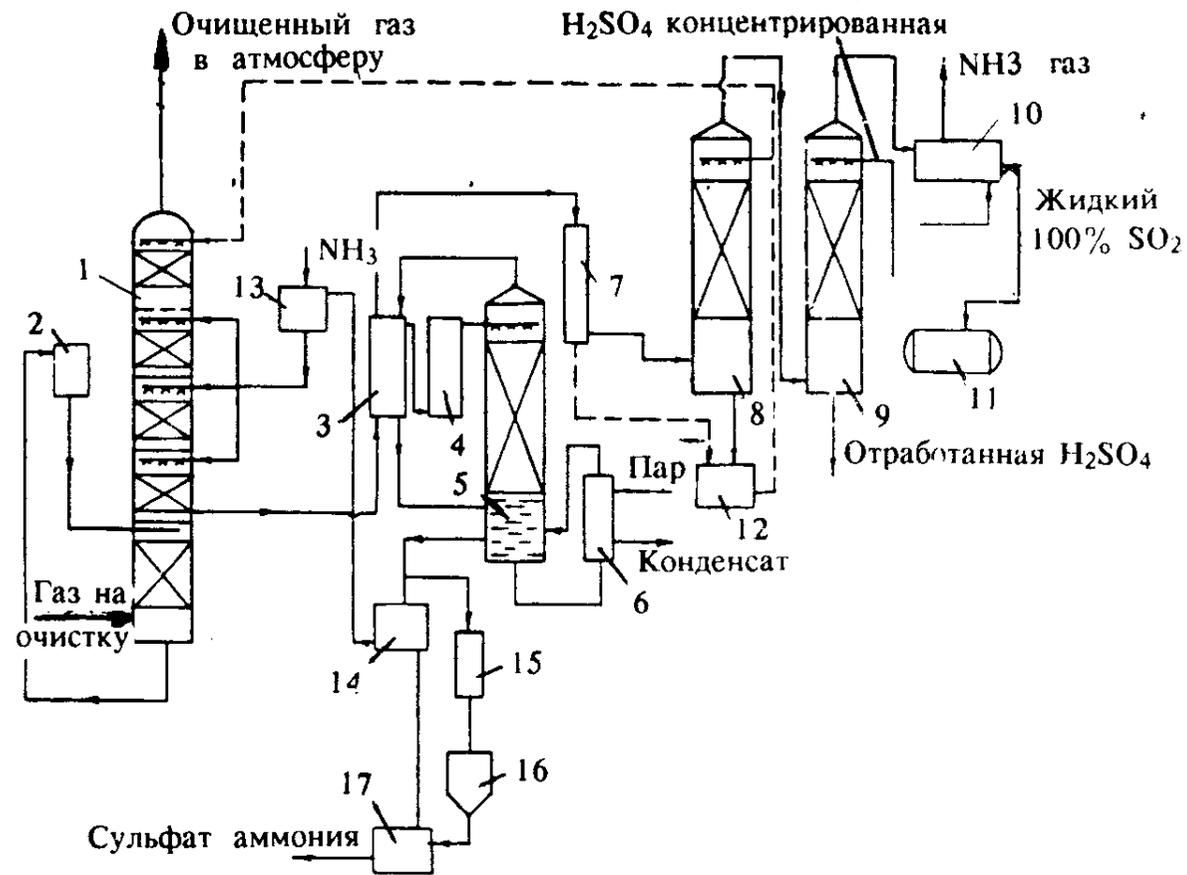


Рис. 2.10. Принципиальная технологическая схема улавливания SO_2 аммиачно-циклическим способом:

1 - холодильник-абсорбер; 2 - градирня; 3 - парциальный конденсатор; 4 - подогреватель раствора; 5 - отгоночная колонна; 6 - кипятыльник; 7 - конденсатор-холодильник; 8 - аммиачный скруббер; 9 - сушильная башня; 10 - конденсатор SO_2 ; 11 - хранилище жидкого SO_2 ; 12 - холодильник флегмы; 13 - сборник регенерированного раствора; 14 - холодильник регенерированного раствора; 15 - выпарной аппарат; 16 - кристаллизатор; 17 - центрифуга.

технологических ниток - с предварительным охлаждением очищаемого газа и без охлаждения. Проектные показатели двух сероулавливающих установок, разработанных машиностроительными организациями для энергетиков, приведены в табл. 2.2. Эти установки основаны на регенерационных (циклических) методах с выработкой товарного сжиженного диоксида серы.

Отечественные установки, проектные показатели которых приведены в табл. 2.2, а также установки, работающие на основе известнякового (нерегенерационного) метода, по технологическим параметрам соответствуют мировым, но существенно уступают зарубежным по компактности и уровню механизации и тем более уровню автоматизации.

Аммиачный процесс IFP [26, 32], разработанный Французским институтом нефти (IFP), является одним из наиболее технологически отработанных и широко распространенных в мире - более 40 установок, из них 10 установок в США эксплуатируются для очистки и утилизации отходящих топочных газов энергетических установок с содержанием диоксида серы 0,15 - 0,35%. Процесс обеспечивает очистку до остаточных концентраций 0,01 - 0,02%. При этом капитальные затраты на сооружение электростанций возрастают на 20, а стоимость электроэнергии - на 15%. В этом отношении, аммиачный процесс IFP не отличается от других регенерационных методов десульфуризации газов, имея существенное преимущество, - он практически безотходен.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 2.11. Газ, в котором содержится SO₂, поступает в абсорбционную колонну, где контактирует с абсорбционным раствором - сульфитом аммония при температуре 75°C. При этом имеют место следующие реакции:



Очищенный газ удаляется через верх колонны, где он предварительно промывается холодной водой для удаления аммиака. Богатый бисульфитом раствор (pH = 4,2) поступает в испаритель, в котором при температуре 170°C сульфиты разлагаются до NH₃, SO₃ и H₂O.

Т а б л и ц а 2.2

Проектные показатели сероулавливающих установок в России [6]

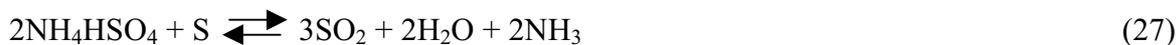
Показатель	Установка по аммиачно-циклическому методу ¹	Проект установки по магнетитовому циклическому методу ²
Производительность по газу, млн м ³ /ч	1	1
Эквивалентная мощность сероулавливающей установки, МВт	150	150
Капиталовложения, млн руб.	24	18
Удельные капиталовложения, руб/кВт ³	160	120
Занимаемая площадь, га	5,5	3,3
Количество обслуживающего персонала, человек	156	81
Расход топливно-энергетических ресурсов, % от мощности блока	16,8	10

¹ Дорогобужская ТЭЦ.

² Конаковская ГРЭС.

³ По данным проектов, выполненных в 1976 - 1977 гг.

Сульфат аммония в реакторе-регенераторе восстанавливается серой при температуре 350 - 380°C и давлении 4,5 атм в соответствии со следующими реакциями:



Образующийся влажный поток газов соединяется с потоком газов из испарителя и поступает в реактор-абсорбер. Из генератора H_2S в реактор-абсорбер подают сероводород, который реагирует с SO_2 по реакции Клауса с образованием элементарной серы. Реакция проводится при температуре 150°C и избыточном давлении 1,4 - 1,5 ати. Жидкая сера собирается в нижней части реактора-абсорбера, а затем часть ее направляется в генератор H_2S , остальная - в хранилище. Аммиак и пары воды из верхней части колонны через конденсатор поступают в сборник.

Извлечение SO_2 из газов достигает 99%. Основной недостаток процесса - относительно большая энергоемкость из-за наличия двух стадий термического разложения сульфата аммония.

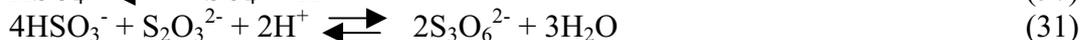
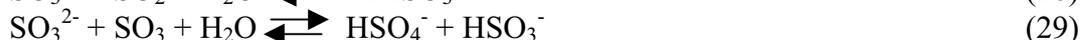
Аммиачный и аммиачно-известковый процессы [32]. Первый способ разработан Институтом газа АН Украины. Отличия его (рис. 2.12) от способа IFP сводятся к более интенсивному восстановлению насыщенного раствора и "подсушке" сдувки газов восстановления перед сжиганием - осуществлению операции в две тепловые стадии. Это позволяет, как утверждают авторы, уменьшить габариты установок, сократить энерго-затраты на стадии регенерации сульфата, а главное уменьшить потери аммиака, который в противном случае сжигался бы с сероводородом. Вместе с тем, объем сдувки восстановительного газа относительно невелик, и окончательно судить о целесообразности второй ступени сорбции можно только после опытно-промышленной отработки процесса, учитывая также состав используемого газа. В целом же данный аммиачный процесс в химическом и технологическом аспектах очень близок к процессу IFP.

Аммиачно-известковый процесс, безусловно, менее энергоемок и осуществляется с меньшими эксплуатационными затратами, но он сопряжен с расходом известки (известняка) и необходимостью утилизировать образующиеся отходы. Этот процесс более громоздкий и более "грязный", но, как полагают авторы, для выбросных газов с концентрацией диоксида серы 0,5 - 1,5% он будет рентабелен, во всяком случае для установок с высокой производительностью. Оба процесса проверены постадийно на лабораторных и в меньшей мере полужаводских (пилотных) модулях установки Рязанского металлургического опытно-экспериментального завода Гинцветмета.

Поскольку рассматриваемые процессы очень близки как в химическом, так и в аппаратном отношении, здесь мы опишем только аммиачно-известковый вариант процесса (рис. 2.13).

Диоксид серы из поступающего на очистку газа сорбируется бисульфит-сульфит-сульфатным раствором аммония в скруббере, орошаемом из циркуляционной емкости через теплообменник. Сорбция может проходить в одну температурную ступень при 50 - 60°C, ввиду относительно низкой концентрации бисульфит-сульфата.

Упрощенно можно считать, что на стадии сорбции протекают следующие химические реакции:



Насыщенный раствор подают на восстановление в абсорбер. В насадочной части его температура раствора поднимается примерно до 80 - 90°C. В кубовой части температуру поддерживают в пределах 90 - 100°C. Общее давление в системе восстановления 0,15 МПа, при этом сдвиги SO₂ не происходит.

Из кубовой части абсорбера раствор прокачивают через насос-инжектор, куда для восстановления всасывается сероводород, и в виде газожидкостной смеси подается под нижнюю трубную решетку двух-ходового интенсивного трубчатого абсорбера-теплообменника. Межтрубное пространство аппарата обогревают глухим паром, а восстанавливаемый раствор в трубках не нагревается выше 110°C. Собственно восстановление насыщенного поглотительного раствора и образование серы происходит в кубовой части абсорбера-регенератора и трубчатом абсорбере-теплообменнике:



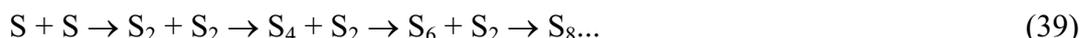
В верхней секции аппарата 4 происходит сорбция сероводорода с получением тиосульфата и полиитионатов, элементарная сера не образуется:



В целом, процесс восстановления соответствует стехиометрии реакции:



В кубовой части абсорбера 4 происходит ассоциация атомарной серы с образованием хлопьевидной флотуруемой серы. Последний процесс весьма важная технологическая стадия, и скорость ее завершения зависит от температуры и продолжительности. При температуре 90 - 100°C процесс "созревания" протекает достаточно быстро:



Часть восстановленного раствора (пульпы), эквивалентная подаваемой на восстановление, непрерывно направляется на выделение серы во флотаторе 7, хотя хлопьевидная сера отлично флотуруется и без реагентов. Процесс флотации улучшается с добавлением к раствору углеводородов, например, керосина. Керосин помимо улучшения флотации полностью предотвращает процессы окисления в растворе, в том числе и на стадии флотации при использовании воздуха в качестве флотоагента.

Во флотаторе выделяется флотопена с содержанием 45 - 50% серы, которую выплавляют в автоклаве в отделении. Маточный раствор, содержащий повышенные концентрации сульфата, направляют на регенерацию последнего.

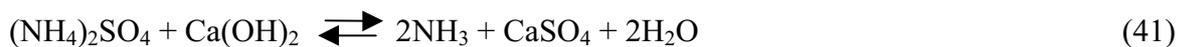
В основном накопление сульфата в системе происходит за счет сорбции триоксида, содержащегося в газах, и в меньшей степени - за счет окисления тиосульфата при автоклавной выплавке:



вследствие самоокисления тиосульфата из-за перегрева раствора.

Для регенерации сульфата часть раствора после флотатора и маточный раствор из автоклава периодически направляют в реактор - регенератор 10. Регенерация осуществляется

полным разложением раствора известью или известняком при температуре 90 - 100°C и перемешивании:



Выделяющийся аммиак отдувают воздухом и сбрасывают в магистраль исходного газа, подающегося на очистку. Образующийся сульфат кальция с незначительным содержанием сульфита выделяется в сгустителе и на фильтре и после окислительного обжига может реалizоваться как строительный материал или использоваться для улучшения структуры почв. Чтобы процесс регенерации был эффективным и менее энергоемким, концентрация сульфата в растворе должна быть максимальной (20 - 30%).

Экономические преимущества аммиачно-известкового процесса, согласно предварительным оценкам авторов метода, перед аммиачным или аммиачным IFP не существенны.

Процесс "Cominco de SO_x" [28]. Cominco Engineering Services Limited (CESL) лицензирует и продает разработанный процесс для обессеривания дымового газа, в котором используется технология аммиачной абсорбции для извлечения диоксида серы и образования бисульфита аммония, который может затем перерабатываться в сульфат аммония. Основное отличие процесса "Cominco de SO_x" от других аммиачно-абсорбционных методов заключается в способах выделения конечных продуктов 100%-го SO₂ и сульфата аммония.

Технология, предложенная CESL, основана на процессе, применяемом на металлургическом предприятии "Cominco Ltd." в Trail (Британская Колумбия, Канада). CESL утверждает, что процесс довольно гибкий и может быть использован для различных газов, содержащих SO₂. Единственное жесткое требование - поток дымового газа перед абсорбцией охлаждают до 50°C. В процессе можно достичь 99%-го извлечения диоксида серы. Дымовой газ с диоксидом серы продувают через многоступенчатый с поперечным ходом скруббер, в котором SO₂ абсорбируется рециркулирующим раствором сульфит-бисульфита аммония.

Безводный аммиак поступает на каждую ступень абсорбции для поддержания соответствующего уровня pH раствора. Концентрированный раствор бисульфита насосом подают на подкисление.

Газ из скруббера проходит влажный электростатический пылеуловитель для удаления тумана (аммиак - диоксид серы - вода), неизбежно образующегося при абсорбции, и через трубу выбрасывается в атмосферу.

Раствор бисульфита аммония поступает в реактор окисления, куда добавляют серную кислоту для выделения SO₂. Кислоту выпускают в сепаратор, где происходит разделение 100%-го SO₂ и раствора сульфата аммония. Раствор (NH₄)₂SO₄ из реактора окисления насосом подают в кристаллизатор с мешалкой. Циркулирующую суспензию нагревают в выносном теплообменнике, использующем пар. Кристаллы сульфата аммония отделяют центрифугированием и высушивают в сушильном барабане.

Цитратный процесс ("Citrex") [22, 33 - 35]. Существует несколько вариантов процесса, в основе которых лежит цитратный метод. Применение в качестве абсорбента раствора цитрата натрия с последующей регенерацией раствора паром и получением концентрированного диоксида серы в литературе назван "Флект-Болиден", процесс с использованием цитратных солей калия - "Пфайзер Сультрол". Классический вариант цитратного процесса предполагает использование цитрата натрия с получением конечного продукта утилизации - элементной серы. Наиболее часто в литературе он проходит под названием "АКВАКЛАУС", несмотря на то, что наличие стадии осуществления реакции Клауса в водной среде присуще не только данному процессу. Рассмотрим классический вариант цитратного процесса.

Впервые Citrex-процесс был предложен в 1970 г. исследователями из Bureau of Mines города Salt Lake - исследовательского центра металлургической промышленности США. Первую проверку Citrex-процесса провела Bureau of Mines на опытной установке в Аризоне, об-

работывающей 504 м³/ч газа. Позднее Bureau of Mines, скооперировавшись с фирмой "Pfizer", выполнила масштабный переход от Аризонской установки и построила еще одну установку в Kellogg, шт. Айдахо для обработки 1680 м³/ч газа, содержащего 0,5% об. SO₂.

Опытная установка компании "Peabody Engineered Systems" была построена на заводе Terre Haute для обработки 3360 м³/ч отходящего газа из котла, работающего на угле. Поток отходящего газа (эквивалентный 1 МВт) содержал 0,1 - 0,2% об. SO₂.

Сравнительные данные по установкам в Kellogg и Terre Haute представлены в **табл. 2.3**.

Интересно отметить, что чистота серы очень высока (99,96%) даже в том случае, когда присутствуют хелатные соединения, попавшие из угольной золы. Потери цитрата составляют 2,7 - 3,2 кг на тонну получаемой серы. Это в масштабе опытной установки, где всякого рода утечки всегда выше, чем на промышленной установке.

Bureau of Mines представила и проект установки для обработки 300000 м³/ч газа с содержанием 0,2% об. SO₂. Установка была построена при энергетической станции в 1979 г. Производительность установки 16 т серы в день. В соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 2.14, на первой стадии процесса проводится очистка дымового газа от летящей золы, триоксида серы и хлора с одновременным охлаждением газа до 45 - 65°C. После этого газовый поток направляется на стадию абсорбции SO₂.

Дымовой газ проходит через 6 желобов с диаметром ~ 15 см, которые встроены в абсорбер SO₂. Абсорбер диаметром ~ 8 м и высотой 6 м изготовлен из углеродистой стали, наполнен седловидной насадкой из поливинилхлорида, армированного стеклянной крошкой.

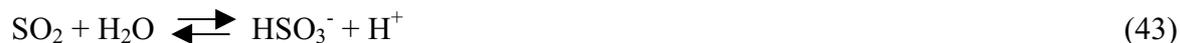
Для абсорбции SO₂ в абсорбер противотоком подают раствор с концентрацией лимонной кислоты 0,5 М, доведенный до pH = 3,5 - 4,5 раствором гидроксида натрия и содержащий 0,25 М тиосульфата натрия. Этот цитратный раствор имеет буферные свойства, в результате чего повышается растворимость SO₂. Например, растворимость SO₂ в воде при 50°C составляет 0,17 г/л при 0,1% об. SO₂ в газовой фазе, в то время как для раствора с цитратом, взятого в качестве буфера, - 8,7 г/л при pH = 4,5, т.е. в 50 раз больше.

Т а б л и ц а 2.3

Сравнение установок различных фирм

Показатели	Pfizer Terre Haute	Bureau of Mines, Kellogg
Дымовой газ, м ³ /ч	3360	1680
Входная концентрация SO ₂ , % об.	0,1-0,2	0,5
Выходная концентрация SO ₂ , % об.	0,002-0,005	0,03
Извлечение серы, %	97-95	95
Производительность по сере, кг/сут	181-227	272
Тип абсорбера	Пибоди	Колонна с насадкой
диаметр	0,75	0,75
высота	3	3
Соотношение жидкость : газ	7,0	10
Тип реактора регенерации	Перемешивание	Перемешивание
Флотация	Воздушная	С керосином
Чистота серы, %	99,96	99,5
Общее время работы, ч	2300	1300

С химической точки зрения это объясняется тем, что при абсорбции SO₂, образующийся избыток протонов может связываться за счет сдвига равновесия вправо, как это показано ниже:



Очищенный газ проходит через сепаратор (CPVC), оснащенный эластичной мембраной, покрытой термо- и коррозионностойкой изолирующей керамикой.

Два насоса служат для перекачки раствора. Первый центробежно-горизонтального типа подает раствор из абсорбера SO₂ на стадию регенерации. При нормальной эксплуатации он нагнетает 240 м³/ч. Второй насос подает раствор из емкости его хранения в абсорбер SO₂. Во время рецикла раствор охлаждается от 60°C до 51°C технической водой в специальном теплообменнике тарельчатого типа, изготовленном из титана, стабилизированного палладием.

На стадии регенерации поток раствора с абсорбированным SO₂ проходит последовательно через два реактора, представляющих из себя емкости из углеродистой стали диаметром 3,6 м и высотой 5,5 м, снабженных мешалками. Сероводород, получаемый в генераторе H₂S, подается в первый, по ходу раствора, реактор через инжекторную мешалку (диаметром ~1,7 м). При этом в реакторах протекает реакция с образованием серы, которую можно представить следующим образом:



В действительности механизм реакции достаточно сложный, но стехиометрия описывается реакцией Клауса.

Газы, отходящие со стадии регенерации, содержат в малых количествах H₂S, CS₂, COS и поэтому перед сбрасыванием проходят через дожигатель. Регенерированный раствор, содержащий около 1,5% серы, самотеком поступает в предкондиционный бак с мешалкой, изготовленный из нержавеющей стали, затем в кондиционный бак с мешалкой, снабженный двумя импеллерами. Нижний импеллер перемешивает углеводородный флотационный реагент, а верхний, расположенный несколько ниже уровня жидкости, разбивает скопления серы. Смесь плавающей серы с частью раствора перетекает в емкость для флотации серы. Углеводородный флотационный реагент - керосин - добавлялся в количестве 0,2% от максимального выхода серы. Емкость для флотации серы представляет собой прямоугольный бак из нержавеющей стали со спускным отверстием в донной части, имеющий наклонный желоб с ленточным конвейером скребкового типа. В конце конвейер разгружается в бак-хранилище. Чистый раствор выводится в отстойник, где осаждается небольшое количество серы (обычно менее 1%) и перекачивается для повторного цикла в кондиционный бак. Осветленный раствор перетекает в питающий абсорбер бак, замыкая таким образом цикл раствора-абсорбента.

Плавление серы проводится периодически. Сера плавится паром со скоростью 135 - 170 кг/ч в концентрическом трубчатом теплообменнике с площадью теплообмена 1,3 м². После теплообменника расплавленная сера отделяется от остатков раствора в автоклавном отстойнике, работающем под небольшим избыточным давлением и при 140°C. Давление в теплообменнике и автоклавном отстойнике регулируется автоматически сливом раствора сверху через трубчатый теплообменник с водяным охлаждением. Охлажденный раствор поступает в бак, питающий абсорбер SO₂.

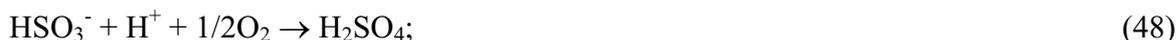
В составе установки имеется стадия выделения сульфата натрия в виде глауберовой соли (Na₂SO₄·10H₂O). Сульфат натрия является побочным продуктом процесса, который образуется на уровне 1,5% от общего содержания серы в переработанном SO₂.

Источники образования сульфата натрия различны:

- во-первых, дымовой газ содержит SO_3 , который при абсорбции водным раствором образует серную кислоту



- во-вторых, присутствующий в газе кислород, также может окислять образующийся бисульфит, особенно в присутствии ионов переходных металлов, которые могут попадать в раствор с остаточной золой



- в-третьих, тиосульфат-ион, который образуется в ходе регенерации раствора, может разлагаться на стадии плавления серы



Гидроксид натрия нейтрализует H_2SO_4 с образованием сульфата натрия в растворе:



Для вывода сульфата натрия из системы используют кристаллизатор с вакуумным охлаждением. Мощность кристаллизатора $\sim 4 \text{ т Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

R.G. McClamery и R. Torstrick в своем докладе [34] пришли к выводу, что в сравнении с процессами Wellman Lord, магнезитовым, каталитическим окислением и другими самые низкие затраты у известнякового процесса для котла, работающего на угле с содержанием серы 3,5%. Основываясь на сделанных выводах, Peabody Engineered Systems провела экономическую оценку [36] процесса Citrex с известняковым процессом (табл. 2.4).

Т а б л и ц а 2.4

Технико-экономические показатели процессов десульфуризации
(Базовый котел: 200 МВт, работающий на угле)

Показатель	Цитратный метод	Известняковый метод
Получаемый продукт на 1 т извлекаемого SO_2	0,5 т серы	6-8 т шлама (50% тв.)
Степень извлечения SO_2 , %	95	90
Концентрация SO_2 на выходе, ppm	25-50	200-300
Абсорбер, соотношение жидкость : газ	7,0	100
Перепад давления в абсорбере, мм вод. ст.	200	100
Капитальные затраты, дол/кВт	40-50	60-70
Сырье:		
Природный газ, м ³ /т SO_2	0,2	—
Цитрат натрия, кг/т SO_2	1,6	—
CaCO_3 , т/т SO_2	—	2
Затраты, дол/т сжигаемого угля	7	8

Следует также отметить, что разработанные способы с использованием многоосновных карбоновых кислот, а также борной, фосфорной и других или их солей принципиально не отличаются от цитратного и здесь подробно рассматриваться не будут.

В заключение обзора регенерационных процессов жидкофазной очистки дымовых газов от SO_2 хотелось бы коснуться вопроса, почему собственно способы такие, как Wellman Lord и аммиачный процесс IFP, получили всемирное признание и распространение, хотя параллельно создавались и обрабатывались процессы, не уступающие по научному обоснованию методам, являющимся менее энергозатратными и не требующими столь экстремальных режимов.

Оба процесса имеют много общего:

- в качестве абсорбентов используются водные растворы сульфит-бисульфита для Wellman Lord - это соли натрия, для IFP - это соли аммония;
- конечными продуктами утилизации могут быть концентрированный SO_2 , элементарная сера или серная кислота;
- общая стадия проведения жидкофазной реакции Клауса с использованием получаемых газов SO_2 и H_2S в концентрированном виде;
- стадии термического разложения побочного продукта сульфата.

Основное отличие этих процессов заключается в организации стадии выделения серы из водных растворов сорбента после регенерации.

В связи с этим, анализируя этапы, через которые прошли разработчики методов, рассмотренных в этом разделе, мы согласны с мнением авторов работы [32].

Большинство разработчиков методов при инженерной проработке стадии выделения серы из раствора первоначально пытались использовать центрифугирование, однако безуспешно, и только после этого отработывали метод флотации. Этот путь особенно хорошо просматривается по публикациям, описывающим аммиачный и аммиачно-известковые процессы, а также Citrex-процесс. Американские инженеры тоже потерпели неудачу с центрифугой на "пилотной" установке и использовали флотацию в полупромышленном эксперименте.

Перешагивая через эти трудности и выигрывая время, специалисты Французского института нефти (IFP) сразу приняли способ выделения серы автоклавной выплавкой одновременно с ее восстановлением серо-водородом, что определило режим регенерации насыщенного поглотительного раствора, но стало источником повышенного образования сульфата в рабочем цикле процесса.

В признании способов IFP и Wellman Lord немаловажную роль, по-видимому, сыграло то обстоятельство, что они раньше других способов были отработаны и готовы к серийному тиражированию. Кроме того, в Citrex-процессе, главном конкурирующем процессе и наиболее близком к аммиачно-известковому, по мнению авторов, в качестве абсорбента использовался водный раствор лимонной кислоты - дорогого и дефицитного для многих стран продукта, потери которого оказались больше, чем предполагалось.

Неоспоримые преимущества процессов Wellman Lord и IFP - компактность, технологичность, чистота и малоотходность. Эти процессы нельзя считать устаревшими и нежелательными к использованию, но вместе с тем целесообразна разработка существенно более дешевых, высокопроизводительных процессов. С этой точки зрения следует охарактеризовать некоторые более поздние разработки, предназначенные для десульфуризации газов, которые могут быть применимы для очистки дымовых газов.

Процесс "Коносок" [22] основан на абсорбции диоксида серы раствором карбоната калия. Отработанный абсорбент, содержащий бисульфит, переводят в тиосульфат, а затем восстанавливают монооксидом углерода с образованием регенерированного карбоната калия и газообразного сероводорода. Последний перерабатывается на установках Клауса в элементарную серу.

Достоинством процесса является нечувствительность к окислению химически активного компонента в абсорбере. Из недостатков следует указать на высокую стоимость поташа. На основе результатов работы опытно-промышленной установки капитальные затраты составляют 431 дол. США/кВт, эксплуатационные затраты - 4,5 цент. США/кВт·ч.

Процесс "Соксал" [22] основан на применении в качестве абсорбента раствора соды, с регенерацией отработанного абсорбента с помощью ионообменных мембран. Продуктами утилизации могут быть серная кислота, элементная сера или жидкий SO_2 . По данным разработчиков, этот процесс, по сравнению с процессом Wellman Lord, имеет более низкие капитальные и эксплуатационные расходы, низкий расход реагентов, а также технологически более гибок. Однако процесс пока не вышел за рамки лабораторных исследований, отсутствует ясность относительно срока службы мембран и стоимости их замены.

Оценочные экономические расчеты составляют: капитальные затраты - 264 дол. США/кВт, эксплуатационные - 1,4 цент. США/кВт·ч.

Процесс "Сульф-Икс" [22]. В этом процессе в качестве абсорбента применяют суспензию сульфида железа. Отработанный абсорбент регенерируют в печи обжига с образованием элементной серы. В процессе используют три основных сырьевых компонента: пирит, кокс и сульфид натрия.

Достоинства процесса: низкая скорость окисления абсорбента, в результате чего расходуется мало химически активной составляющей абсорбента, и возможность одновременной частичной очистки газа от оксидов азота.

Уровень разработки - опытно-промышленный. Капитальные затраты составляют 295 дол. США/кВт, эксплуатационные - 2,0 цент. США/кВт·ч.

Процесс "Elsorb" [29, 37] - новый регенерационный процесс для извлечения диоксида серы из отходящих газов создан компанией "Elkem Technology". Используется водный раствор фосфата натрия в качестве буферного для абсорбции SO_2 . Процесс сейчас коммерциализируется на нефтеперерабатывающем предприятии "Esso" в Норвегии, где он используется для снижения содержания диоксида серы в остаточном газе обжиговой печи Клауса с 9800 ppm (об.) до $\ll 200$ ppm (об.). В данном варианте технологии извлеченный диоксид серы возвращается на установку Клауса для превращения в серу.

Каталитический метод "СОЖ" [26, 38 - 40] разработан в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (рис. 2.15). Первоначально процесс разрабатывался для доочистки "хвостовых" газов установок Клауса и отходящих газов металлургических производств, содержащих диоксид серы. Принципиальное отличие данного метода от абсорбционно-восстановительных методов заключается в том, что реакция Клауса в жидкой фазе осуществляется в присутствии гомогенного катализатора. Очистку газа проводят путем хемосорбции SO_2 раствором фосфатов аммония (буферный реагент) в комбинации с тиосульфатом при температуре 20 - 50°C и pH раствора 6,5 - 4,2 в аппарате, предпочтительно типа скруббера Вентури. Регенерацию раствора сероводородом ведут в присутствии гомогенного катализатора (ИК-27-1 или ИК-27-2, или ИК-27-3, данные катализаторы разработаны на основе растворимых соединений кремния, алюминия, титана, соответственно) при температуре 40 - 70°C и pH = 4,2 - 6,5 в барботажном аппарате (преимущественно газлифтного типа). При этом обеспечивают соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в подаваемых газах на уровне 1,5 : 4.

Позднее технология СОЖ применительно к очистке дымовых газов была модифицирована с целью применения способа для одновременной очистки газа от SO_2 и NO_x . Более подробно технология СОЖ-ТЭЦ с описанием применяемой аппаратуры рассмотрена в разделе "Методы совместной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота".

В данном разделе также не рассматривались способы, основанные на применении в качестве активных реагентов абсорбента: карбамида, солей железа и т.п. В первоначальных вариантах эти процессы разрабатывались и активно использовались для десульфуризации газов, но применительно к дымовым газам, они наиболее целесообразны для совместной очистки газов от SO_x и NO_x . Это является рациональным с химической, экономической и экологической точек зрения.

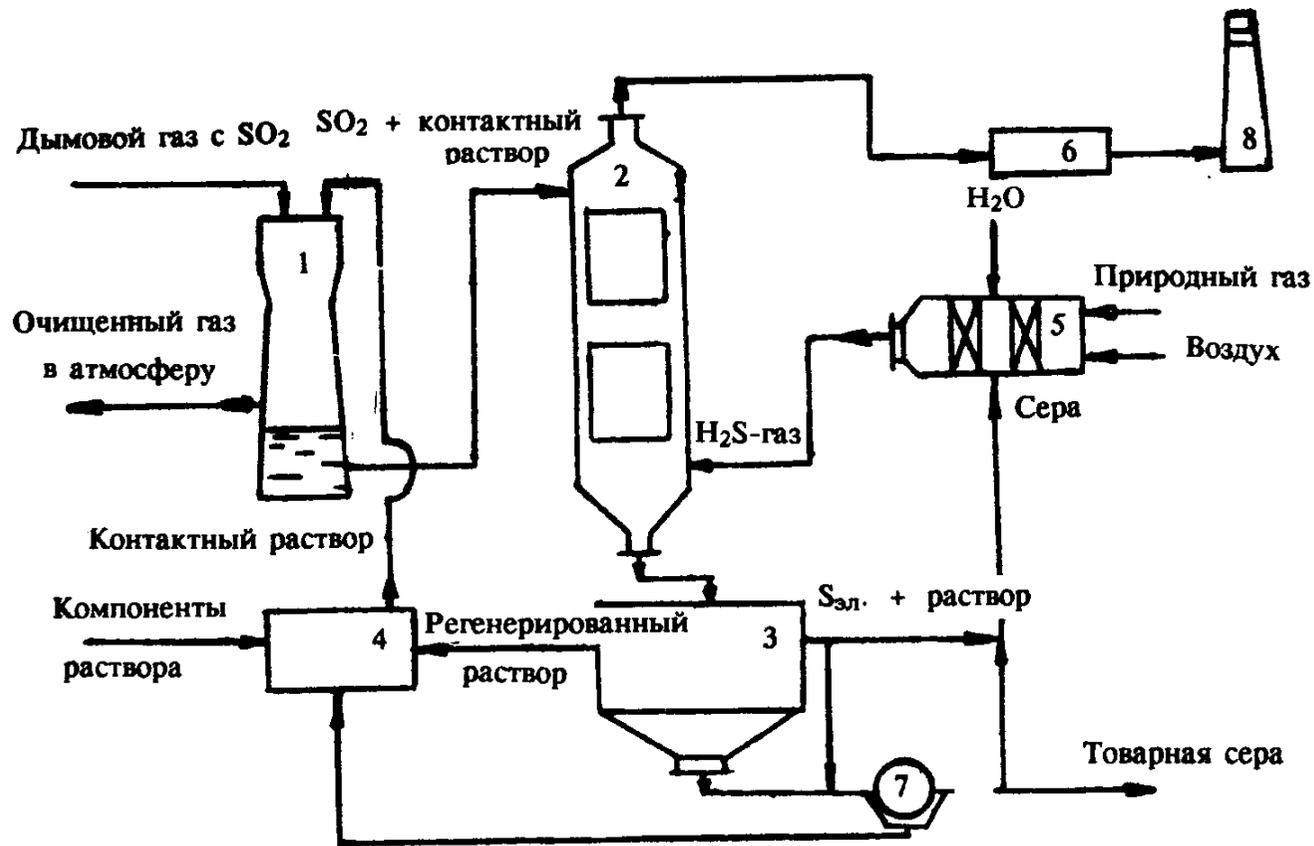


Рис. 2.15. Принципиальная технологическая схема очистки газов от диоксида серы методом СОЖ:

1 - скруббер Вентури для SO_2 ; 2 - реактор-регенератор газлифтного типа; 3 - бак отделения серы; 4 - бак приготовления раствора; 5 - генератор сероводорода; 6 - печь дожига; 7 - фильтр; 8 - труба.

2.2. Смешанные (полусухие) методы десульфуризации газов

Полусухая абсорбция или мокросухие методы десульфуризации газов как новые технологии появились в конце 80-х гг. Они были особенно привлекательны при использовании мало-сернистых углей и умеренных требованиях к эффективности улавливания SO_2 на уровне 70 - 80%. Большинство жидкофазных (скрубберных) установок десульфуризации газов, построенных до 1978 г., были запроектированы также на эффективность очистки 70 - 80%. Законодательные стандарты на нормы выбросов диоксида серы остались в силе до конца 1990 г. в США и в большинстве стран Европейского Союза (ЕС) [21]. Учитывая реалии тех лет вполне закономерным является появление новых мокросухих технологий, позволяющих уменьшать капитальные затраты на строительство установок, сохраняя при этом степень улавливания SO_2 .

Преимущества мокросухих систем перед мокрыми заключаются в возможности использования более дешевых конструкционных материалов, меньшем расходе воды, более простых в эксплуатации и ремонте. С другой стороны, стоимость реагента в мокросухих системах обычно выше, а степень улавливания SO_2 ниже (на единицу расходуемого сорбента), чем в мокрых.

2.2.1. Абсорбционно-термические методы

Сущность данных процессов заключается в тонком распылении высоко-активного абсорбента (суспензия тонкоизмельченной извести, раствор соды, раствор гидроксида натрия ит.д.) в потоке горячего очищаемого газа. При этом наряду с очисткой газов от диоксида серы происходит полное испарение влаги из абсорбента за счет тепла дымовых газов. Часть воды переходит в твердую фазу в виде кристаллогидратов сульфата и сульфита кальция. Образующиеся сухие соли отделяют в электрофильтре или рукавном фильтре [22].

Основной расход энергии при очистке газов приходится на распыление абсорбента, так как необходимый размер капель составляет 30 - 50 мкм. В установках применяют два вида распылителей - механический вращающийся, использующий центробежный эффект, и пневматический с применением сжатого воздуха. Выбор типа распылителя зависит от размеров реактора, т.е. определяется объемом очищаемых газов [22].

Метод КТН [41] - комбинированной сухомокрой технологии обеспыливания и обессеривания дымовых газов (**рис. 2.16**), предложенный Магдебургским комбинатом тяжелого машиностроения (Германия). Применение этой технологии целесообразно, если образующаяся в процессе сжигания топлива зола обладает свойством абсорбировать SO_2 . Технология КТН предназначена для парогенераторов со слоевой топкой паропроизводительностью 6,5 и 10 т/ч, в которых в качестве топлива применяют бурый уголь.

Доставляемую в специальных вагонах известняковую муку подают пневматически в силос 1 (см. рис. 2.16) и там складировать. Дозирование известняка по отношению к топливу осуществляют с помощью лопастного затвора. Интенсивное перемешивание веществ происходит в угольной дробилке, из которой смесь поступает с помощью конвейера к отдельным бункерам парогенератора 2. В нем осуществляется частичная сульфатация оксида кальция (CaO). Образующиеся в реакции твердые вещества оксид кальция и сульфат кальция (CaSO_4) попадают из парогенератора вместе с летучей золой в дымовой газ. Затем дымовой газ поступает в мокрый очиститель 4, состоящий из секций первичного охлаждения и мокрого пылеулавливания, при этом осаждаются часть твердых веществ. В мокром очистителе дымовых газов происходят обеспыливание газа, процесс гашения оксида кальция и абсорбция. Осаждение твердых веществ из суспензии после устройства 6 осуществляется с помощью гидроциклонов 7, верхний слив из которых возвращают в мокрый очиститель. Нижний

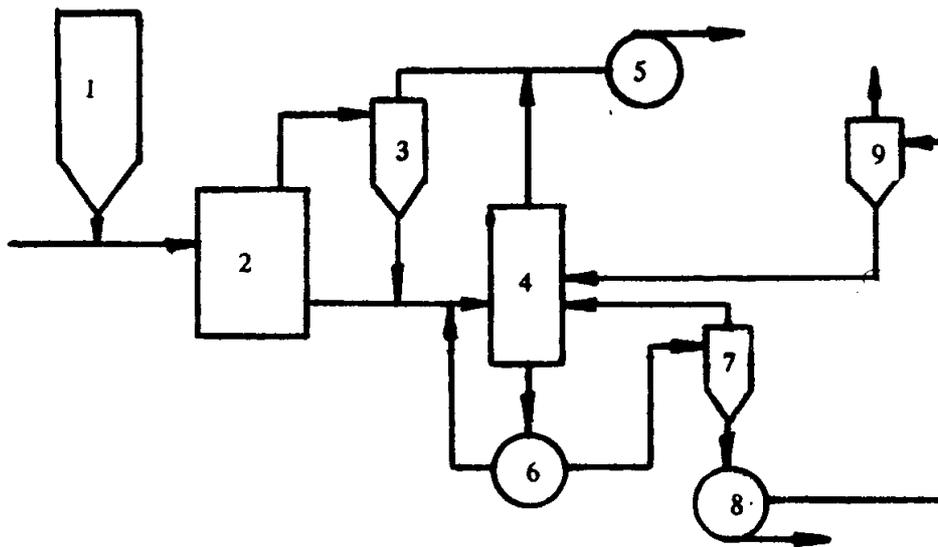


Рис. 2.16. Схема установки для очистки дымовых газов с помощью применения КТН:

1 - силос для известняковой муки; 2 - бункер парогенератора; 3 - циклон; 4 - мокрый очиститель; 5 - вентилятор; 6 - устройство для отделения части твердой фазы; 7 - гидроциклон; 8 - вакуум-фильтр; 9 - емкость.

слив обезвоживают в барабанном вакуум-фильтре 8, а фильтрат используют для регулировки уровня воды в мокром очистителе.

Конечный продукт - зологипсовую смесь - складывают. Для повторного нагрева мокрого дымового газа отбирают горячий дымовой газ из парогенератора перед экономайзером, который обеспыливают в отдельном циклоне 3 и смешивают с мокрым газом перед вентилятором отходящего газа 5.

Преимущества технологии:

- использование летучей золы и известняка в качестве наиболее дешевых сорбентов для десульфуризации дымового газа;
- небольшие габариты установки за счет использования парогенератора для десульфуризации и одновременного отделения пыли в мокром пылеуловителе;
- очистка дымовых газов без образования сточных вод.

Технические характеристики установки КТН:

Неочищенный газ (до мокрого очистителя)

Концентрация:

пыли, г/м³

15 (в норм. условиях)

SO₂, % об.

0,20

Очищенный газ (после мокрого очистителя и повторного нагрева)

Концентрация:

пыли, г/м³

0,15 (в норм. условиях)

SO₂, % об.

0,06

Мокрый очиститель

Температура суспензии, °С

60 - 65

pH суспензии

5,5

Концентрация твердых веществ в суспензии, г/л

100 - 150

Расход муки известняка (содержание серы в топливе 2%), т/ч:	
парогенератор 10 т/ч	0,2 - 0,24
парогенератор 6,5 т/ч	0,12 - 0,15

Метод E-SO_x [21, 42]. Схема технологии десульфуризации газов, разработанная Бабкок-Вилкоккс Макдермонтт компани (г. Алланс, шт. Огайо) на основе мокросухого процесса, показана на **рис. 2.17**. При ее реализации часть электрофильтра используют как камеру для разбрызгивания сорбента. Это возможно, потому что многие электрофильтры в подобных системах выполнены с большим запасом, позволяющим использовать пространство одного из электрических полей. Эффективность остающихся электрополей может быть увеличена специальными мероприятиями.

В объем, созданный после удаления первого поля, инжектируют известковую суспензию. Диоксид серы связывается известью, имеющейся в каплях этой суспензии, капли затем высушивают, а сухие частицы осаждаются на оставшихся полях электрофильтра.

При демонстрации процесса E-SO_x на ТЭС Р.Е. Бюргер компани (шт. Огайо, Эдисон) было достигнуто запланированное улавливание более 50% серы [42].

Метод LIDS [21, 43] объединяет элементы технологии LIMB, представляющей из себя комбинацию технологий, включающую модификацию горелок, ввод извести в топку и увлажнение потока дымовых газов, с измененным мокросухим процессом. Метод LIDS так же, как метод E-SO_x разработан Бабкок-Вилкоккс Макдермонтт компани.

Технологическая схема процесса показана на **рис. 2.18**. Распыляемый известняк вводят в верхнюю часть топки, где он кальцинируется в оксид кальция и частично реагирует с SO₂. Эффективность улавливания SO₂ составляет при этом 25 - 40%. Оксид кальция и безводный сульфат кальция проходят с дымовыми газами через котел, экономайзер и воздухоподогреватель в мокросухой реактор, где сухие частицы CaO реагируют с водяным паром и SO₂. Эти сухие частицы связывают от 6 до 20% SO₂, имеющегося в газе. Затем дымовые газы поступают в пылеуловитель, где улавливаются летучая зола, сухие продукты сероочистки инепрореагировавший CaO. В качестве золоуловителя предпочтителен рукавный фильтр, потому что значительное количество SO₂ может быть связано избыточным количеством осевшей на поверхности рукавов извести (наблюдалось улавливание 70% SO₂ при относительной влажности около 50%). Однако в большинстве случаев пылеуловителями являются электрофильтры, которые позволяют улавливать до 20% SO₂.

Последней операцией в этом процессе является сбор уловленного твердого материала и его гашение. Гашеную золу затем направляют в мокросухой реактор, где тонко разбрызгивают. Общая степень улавливания SO₂ в технологии LIDS при использовании электрофильтра может составлять 85% и более при отношении Ca : S = 2 и выходной температуре примерно на 10°C больше температуры точки росы водяных паров. С рукавным фильтром достигается улавливание более 92% SO₂ при аналогичной стехиометрии и температуре [43]. Рассмотренные технологии E-SO_x и LIDS - примеры новых систем, разработанных с целью реконструкции жидкофазных установок десульфуризации, работающих по известковому или известняковому методам. Они связывают SO₂ при существенно меньшей стоимости тонны уловленного SO₂, чем в обычных системах жидкофазной известняковой очистки. Наряду с меньшими затратами на единицу удаляемой серы эти технологии требуют также меньших капитальных затрат (**рис. 2.19**).

Метод фирмы "Лурги" [2] с циркулирующим кипящим слоем сорбента разработан в качестве альтернативы методу распылительной абсорбции. Способ заключается в пропускании дымовых газов с обычной температурой 140 - 160°C через циркулирующий кипящий слой измельченного реагента, в качестве которого применяют гидрат оксида кальция.

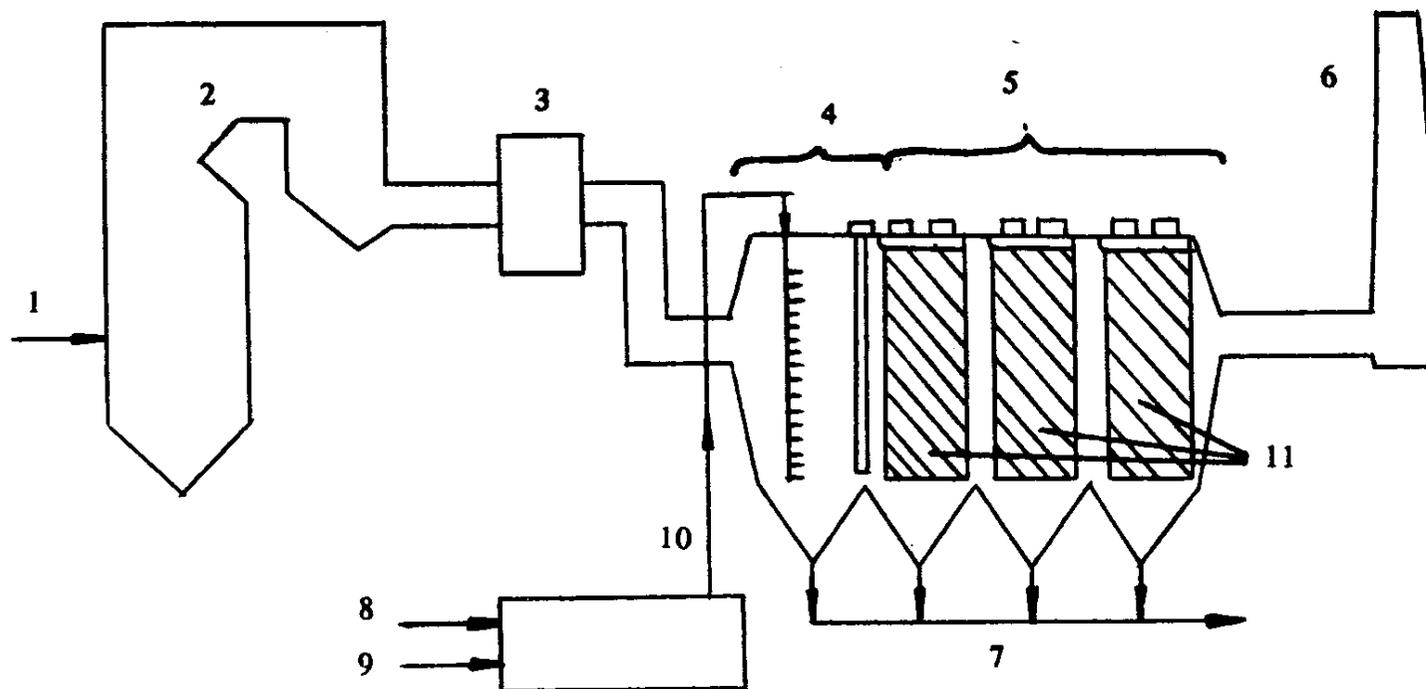


Рис. 2.17. Схема процесса 'E-SO_x' :

1 - уголь; 2 - котел; 3 - воздухоподогреватель; 4 - реактор; 5 - многоступенчатый электрофильтр; 6 - дымовая труба; 7 - сухие отходы или возврат; 8 - известь; 9 - вода; 10 - суспензия; 11 - электрополя.

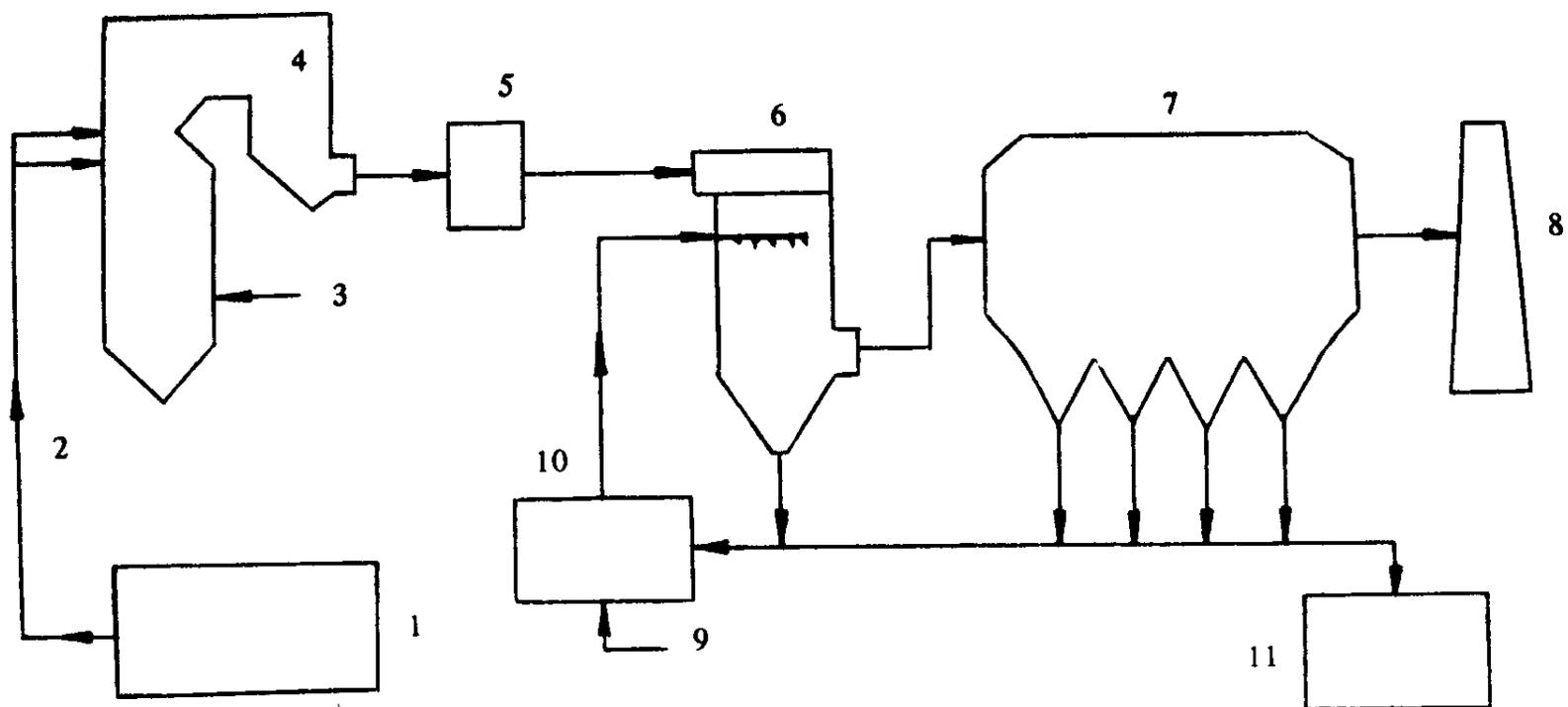


Рис. 2.18. Система LIDS. Ввод известняка (LIMB) и мокросухая сероочистка (E-SO_x):

1 - получение и приготовление известняка; 2 - топка, ввод известняка и кальцинация; 3 - уголь; 4 - котел; 5 - воздухоподогреватель; 6 - реактор мокросухой сероочистки; 7 - золоуловитель; 8 - дымовая труба; 9 - вода; 10 - система подачи суспензии; 11 - отходы на хранение.

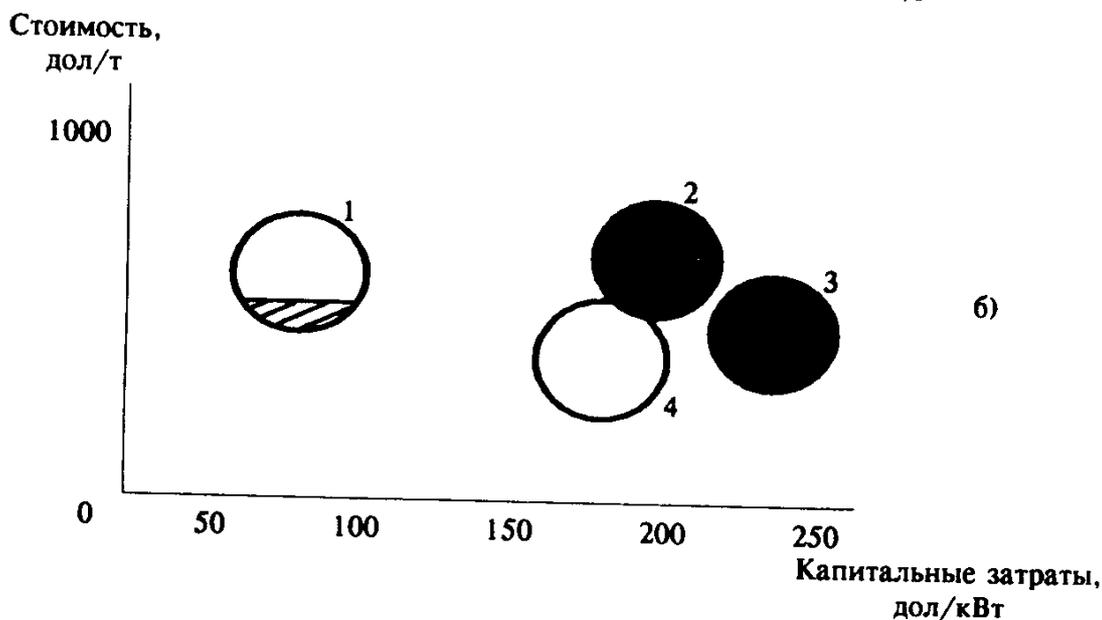
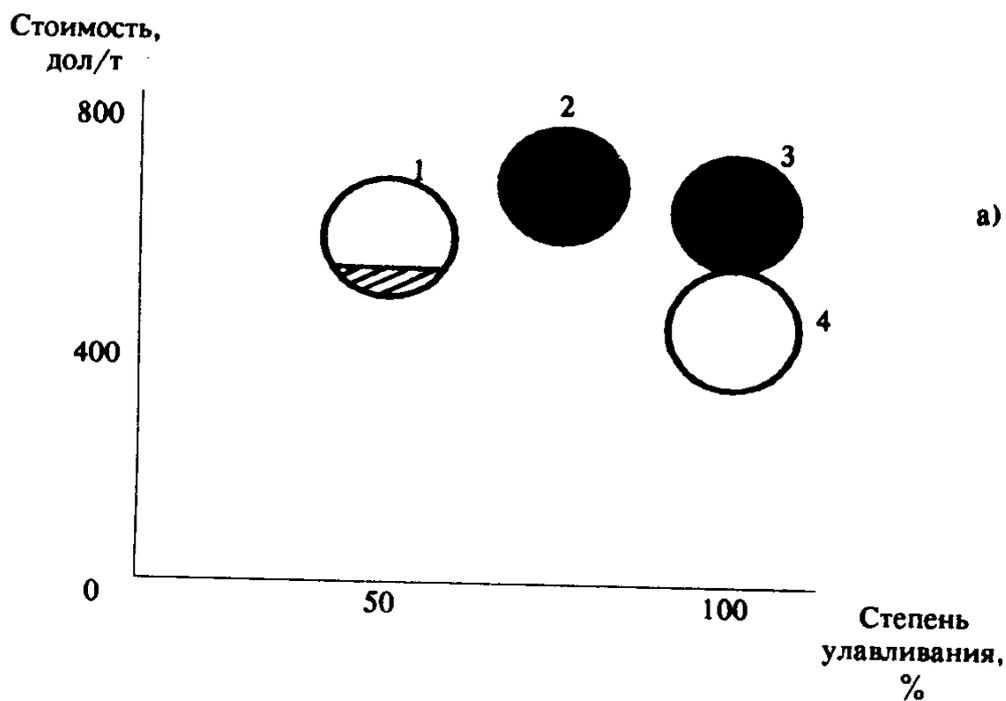


Рис. 2.19. Стоимость, эффективность удаления SO_x (а), и капитальные затраты на удаление SO_x (б):

1 - LIMB (ввод известняка в топку); 2 - мокросухая сероочистка (E- SO_x); 3 - мокрая (известняковая) сероочистка; 4 - LIDS (LIMB + E- SO_x).

Основное преимущество способа перед полусухой распылительной абсорбцией заключается в уменьшении габаритов оборудования. При диаметре реактора с циркулирующим кипящим слоем сорбента 9 м, через него можно пропускать свыше 600 тыс. $m^3/ч$. Степень очистки составляет 95%.

При использовании циркулирующего кипящего слоя для очистки газа от SO_2 гидравлическое сопротивление аппарата составляет 2 - 3 КПа. Обеспыливание перед подачей газа в реактор определяют требованиями к продукту. Ввод извести может осуществляться как в виде суспензии, так и в сухом виде с последующим добавлением воды.

В целом можно отметить, что попытки снижения капитальных затрат при десульфуризации газов привели к созданию во многих странах систем полусухой очистки. Подобные процессы разработаны, проверены и внедрены рядом фирм: "Ниро Атомайзер" (Дания, Швеция); "Флэкт" (Финляндия, Швеция); "Лурги" (Германия); "Роквэлл Интернэшнл" (США); "Джой Манафактуринг" (США); "Дженерал Электрик"(США) и др. [22].

В период освоения метода полусухой абсорции предполагалось, что он станет универсальным процессом, пригодным для очистки газов с различными характеристиками. Этот прогноз не оправдался, и практически метод применяют только на электростанциях или котельных, сжигающих малосернистые угли. Не удалось также существенно поднять пропускную способность установок, что ограничило сферу применения метода котло-агрегатами мощностью 400 МВт и ниже (т.е. применяется для дымовых газов с низкой концентрацией SO_2 не более 0,1 - 0,15% об. и производительностью до 1 млн $m^3/ч$).

2.2.2. Абсорбционно-адсорбционные методы

Данные технологии отличаются от рассмотренных методов полусухой абсорции дополнительной стадией, заключающейся в проведении адсорбции сопутствующих SO_2 примесей таких, как HCl , HF , диоксинов и т.п.

"Semi-Dry" процесс [44], предложенный фирмой "Lurgi Energie und Umwelt GmbH" (Франкфурт, Германия), представляет собой сочетание полусухого абсорбционного метода с применением известняка и адсорбционного метода с использованием в качестве сорбента активированного угля (АУ). Отличительной чертой данного процесса является то, что из дымовых газов наряду с SO_x извлекают соединения ртути, хлора, фтора и диоксины. Рабочие температуры процесса 120 - 150°C. Время контакта 6 - 25 с, диаметр капель сорбционной суспензии 20 - 80 мм. Конечные продукты - сухая смесь солей кальция и зола. В соответствии с технологической схемой процесса, представленной на **рис. 2.20**, она включает

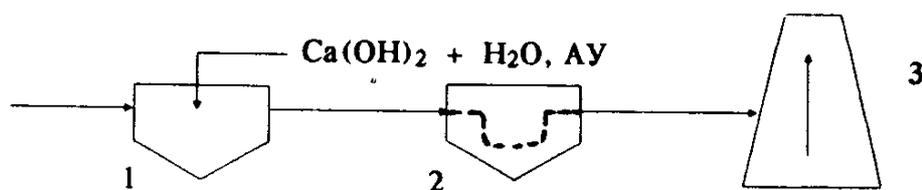


Рис. 2.20. Принципиальная технологическая схема распылительной абсорбционно/адсорбционной очистки дымовых газов (Semi-Dry-процесс):

1 - распылительный абсорбер; 2 - матерчатый фильтр; 3 - дымовая труба.

два основных аппарата: реактор распылительной сухой сорбции (**рис. 2.21**), где происходит атомизация суспензии, и барабанный матерчатый фильтр фирмы "Lurgi" (**рис. 2.22**), где отделяется сухой остаток. Матерчатый фильтр выполняет не только функции фильтрующего устройства, но и позволяет увеличить время контакта газа и сорбента, что повышает эффективность абсорбции. В целом весь технологический процесс состоит из следующих стадий:

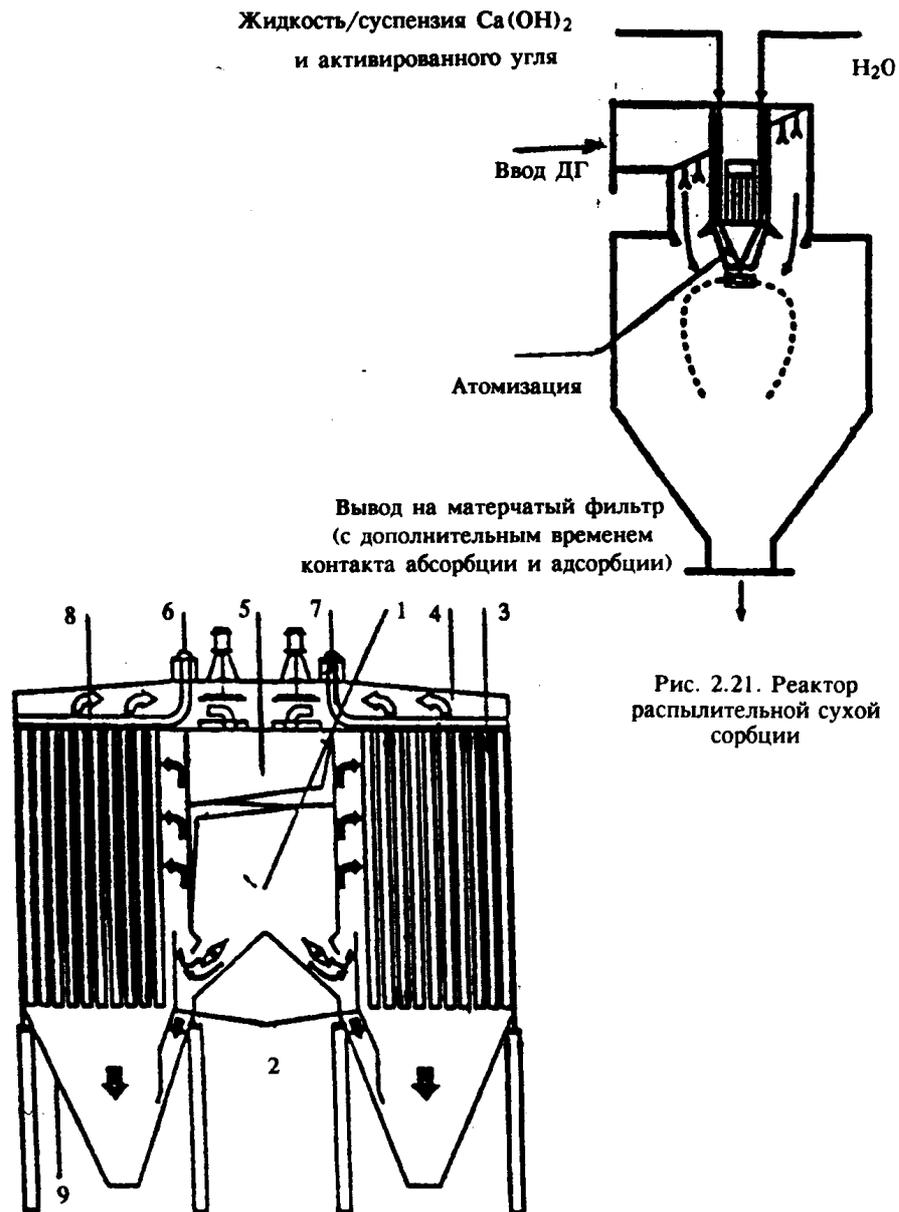


Рис. 2.21. Реактор
распылительной сухой
сорбции

Рис. 2.22. Барабанный матерчатый фильтр фирмы "Lurgi" (вид сечения):

1 - трубопровод ДГ; 2 - разделяющая перегородка; 3 - рукавный фильтр; 4 - камера очистки газа; 5 - очищенный газ; 6 - клапан-диафрагма; 7 - сжатый воздух; 8 - отводной патрубок; 9 - разгрузочный бункер для пыли.

Растворение сорбента:



Стадия абсорбции:



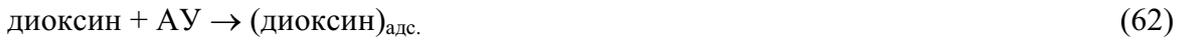
Окисление сульфита:



Стадия осаждения:



Стадия адсорбции:



Основные преимущества Semi-Dry-процесса, по мнению авторов [44]:

- свободно протекающий процесс, не требующий обработки газа водой;
- легко доступные сорбенты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и активированный уголь;
- одновременное удаление HCl , HF , твердых частиц, тяжелых металлов, диоксинов;
- низкие капитальные и эксплуатационные расходы;
- возможность дальнейшего улучшения процесса очистки за счет использования жидкостного скруббера (с упариванием жидкости в абсорбере), т.е. процесс остается полусухим;
- возможность длительной эксплуатации установки.

Рассмотренная технология предпочтительно рекомендуется для очистки дымовых газов мусоросжигающих установок. Установки по данной технологии эксплуатируются с 1984 г. в Западной Европе (табл. 2.5) и в Азии с 1995 г. На рис. 2.23 представлены типичные производственные данные по удалению диоксинов в процессе распылительной полусухой сорбции.

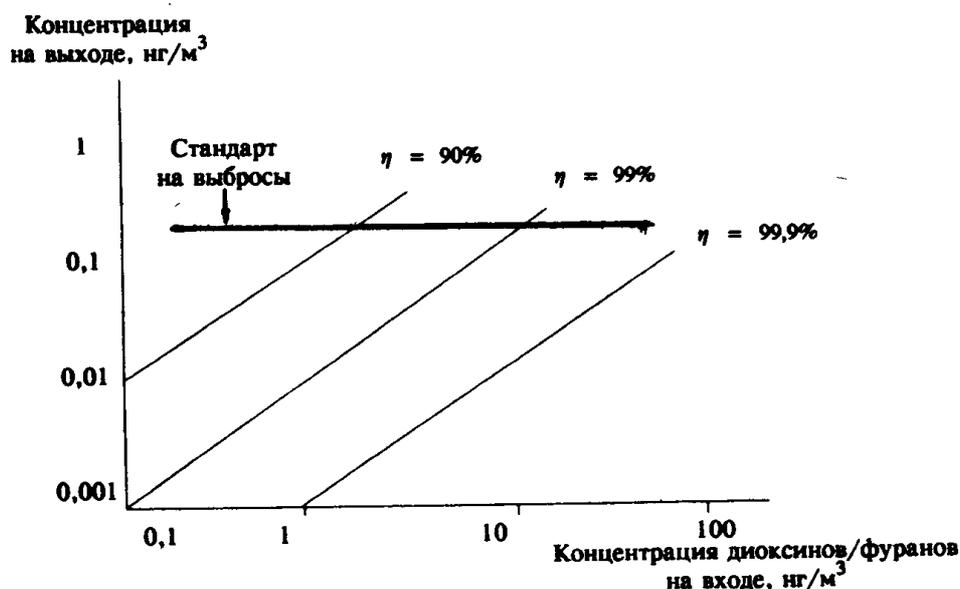


Рис. 2.23. Удаление диоксинов/фуранов в Semi-Dry-процессе с использованием в качестве сорбента активированного угля

Т а б л и ц а 2.5

Применение Semi-Dry-процесса для очистки дымовых газов

Загрязняющий агент, мг/м ³ (База: 10% об. O ₂)	Исходный газ, V _D (сухой)	Сбрасываемый газ в атмосферу, V _D (сухой)
Западная Европа*		
HCl	1000 - 3000	10 - 100
HF	2 - 30	1
SO ₂	200 - 1000	40 - 70
Твердые частицы	6000	20
Тяжелые металлы:		
Hg	0,5 - 0,7	0,05
Cd	1 - 5	0,05
Диоксины/фураны	1 - 14	0,1
Нюрнберг/Германия** (Объединяет 3 объекта)		
HCl	2000	25
HF	25	0,2
SO ₂	800	30
Твердые частицы	5000	2
Hg		0,10
Cd		0,10
Другие тяжелые металлы		0,10
Диоксины/фураны		0,10
Хсинчу/Тайвань*** (Объединяет 2 объекта)		
HCl	1500	50
HF	80	2,0
SO ₂	800	100
Твердые частицы	4000	10
Тяжелые металлы:		
Hg	1,0	0,1
Cd	4,0	0,05

* Тип отходов: городские, промышленные; поток ДГ, V_D (влажного): 20000 - 200000 нм³/ч; температура ДГ: 220 - 250°C; абсорбент: Ca(OH)₂ + H₂O, АУ; опыт работы: с 1984 г. Объем газа зависит от количества добавленного твердого сорбента.

** Тип выбросов: городские; поток ДГ, V_D (влажного): 388000 нм³/ч; температура ДГ: 220°C; абсорбент: Ca(OH)₂ + H₂O; год пуска: 1989. Отделение твердых частиц в распылительном абсорбере электростатическим осаждением.

*** Тип выбросов: городские; поток ДГ, V_D (влажного): 110000 нм³/ч; температура ДГ: 220°C; абсорбент: Ca(OH)₂ + H₂O, АУ; год пуска: 1995. Указанные концентрации компонентов в сбрасываемых газах гарантированы.

2.2.3. Электронно-лучевые методы

Основы радиационно-химической технологии очистки дымовых газов с использованием ускорителя электронов разработаны японскими исследователями в начале 70-х гг. (фирма "Ebara Corp.", Японский институт атомной энергии и Токийский университет) [45 - 49].

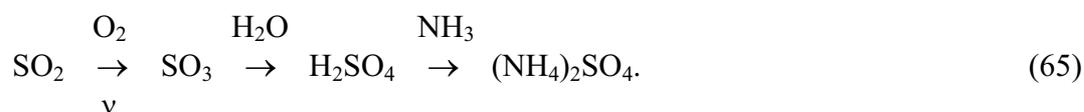
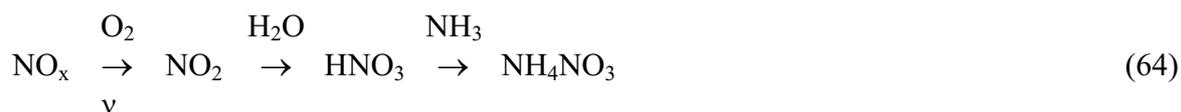
Широкомасштабные исследования по развитию данного метода применительно к очистке дымовых газов были проведены в Германии с начала 1987 г. Рабочим обществом "Электронно-лучевой метод". В общество входят: Институт тепловых струйных машин университета г. Карлсруэ, Кафедра силовых и рабочих машин университета г. Кайзерслаутерн, Лабо-

ратория физики аэрозолей и фильтровальной техники ядерного исследовательского центра г. Карлсруэ, фирма "Штейнмюллер" и энерго-компания "Баденверк".

У нас в стране большой вклад в разработку, усовершенствование и реализацию процесса электронно-лучевой технологии очистки газовых выбросов различных производств внесен сотрудниками Института химии твердого тела СО РАН и Государственного научного центра "Институт ядерной физики им. Г.И. Буткера". Учитывая, что применяемые ускорители генерируют пучки ускоренных электронов, выходящих из них в виде луча, в последнее время чаще используют название "электронно-лучевая технология", что более четко указывает на технику генерации излучения и ее экологическую безопасность. К настоящему времени этот метод реализован на уровне пилотных установок (10 - 15 тыс. м³/ч) в Японии, ФРГ, США и опытно-промышленных (мощность ускорителя 50 - 100 кВт) в Польше, Китае, Японии, России.

Радиационный метод относится к окислительному типу совместной очистки дымовых газов от SO₂ и NO_x. В зависимости от модификации метода токсичные компоненты SO₂ и NO_x могут извлекаться либо в виде разбавленных кислот ("мокрый" способ), либо в виде смеси нитрата и сульфата аммония ("сухой" способ). Получаемые продукты утилизируются: кислоты - как реагенты в химической промышленности, соли как удобрения.

В процессе облучения газа происходит окисление SO₂ до SO₃ и NO до NO₂. Далее в газовую смесь в дозированных количествах вводят пары воды и (или) аммиак. Упрощенная схема процесса может быть представлена в следующем виде:



В действительности же последовательность процессов, происходящих в газе при взаимодействии его с ионизирующим излучением, неизмеримо сложнее. Для реализации процесса по схеме (64) - (65) требуется наличие в дымовых газах кислорода и паров воды, введение в смесь аммиака еще более усложняет систему: при облучении газовой смеси CO₂, H₂O, NH₃, SO₂, NO_x, O₂ образуется целая гамма короткоживущих ионов и радикалов типа N[·], O[·], OH[·]. В результате различных рекомбинационных процессов они превращаются в еще большее число промежуточных соединений: HNO₂, O₃, H₂O₂ и т. п. которые, вероятно, и являются основными окислителями в системе. Точная схема реакции неизвестна. Достаточно сказать, что для моделирования радиационного эффекта предложены модели, включающие более 50 отдельных элементарных реакций. Отсюда следует, что образование кислот (а через них и аммонийных солей) является лишь одним из многих каналов диссипации энергии ионизирующего излучения поглощенного газом. Поскольку нет способов целенаправленно облучать одни компоненты газовой смеси, не затрагивая другие, то к.п.д. процесса, с точки зрения использования энергии ионизирующего излучения, весьма невысок. Тем не менее, многочисленными экспериментами показано, что при поглощенной дозе излучения 1,5 - 2,0 Мрад (~ 6 кВт·ч/1000 м³ газовой смеси) степень связывания оксидов серы и азота достигает 85 - 90%. Эффективность очистки зависит, хотя и незначительно, от соотношения NO_x : SO₂ (чем больше содержание SO₂, тем выше эффективность удаления NO_x), запыленности газового потока, количества влаги и почти не зависит от энергии ионизирующего излучения и мощности дозы излучения.

Наиболее известное технологическое решение радиационной газо-очистки - Эбара-процесса представлено на **рис. 2.24**. Дымовые газы из котлов ТЭС поступают на электрофильтры, где удаляется зола (~ 99%). В газовый поток вводят аммиак, и дымовые газы поступают в камеру облучения. Продукты реакции улавливают на дополнительном блоке пыле-очистки.

Базовая схема (см. рис. 2.24) при всей своей привлекательности имеет один существенный недостаток: необходимость хранить и строго дозировать аммиак, причем дозировка должна "отслеживать" текущие изменения концентраций SO_2 и NO_x , поскольку условием полноты очистки является введение в газовый поток стехиометрического количества аммиака. Отклонение от оптимума приведет к выбросу в атмосферу либо SO_2 и NO_x , либо NH_3 . Не следует сбрасывать со счета и то обстоятельство, что для больших ТЭС, расположенных в черте города, доставка, хранение и использование аммиака связаны с риском утечки его в результате аварий.

"Мокрый" способ радиационной очистки, схема которого приведена на **рис. 2.25** лишен этих недостатков. Поскольку при облучении дымовых газов, окисление оксидов SO_2 и NO_x приводит к образованию H_2SO_4 и HNO_3 , то дальнейшую переработку получаемых кислот можно решать известными способами. Например, в работе [45] для ТЭС, работающих на канско-ачинских углях, в золе которых содержится значительное количество несвязанного оксида кальция, предлагается использовать часть золы для получения технологического раствора $Ca(OH)_2$, которым можно орошать затем дымовые газы в мокром скруббере или другом устройстве аналогичного назначения. В результате будет образовываться пульпа, содержащая $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) и $Ca(NO_3)_2$ в растворе. Отделение $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ от второго продукта можно осуществлять в отстойниках или загустителях, как это показано на рис. 2.25. Следует отметить, что выбор того или иного варианта завершения процесса будет определяться экономическими показателями, а для этого все они должны быть опробованы на крупных пилотных установках. Пока же такие данные имеются только для схемы с использованием аммиака.

При использовании "чистого" Эбара-процесса для достижения требуемого эффекта очистки газа (удаление из него более 95% оксидов серы и более 80% оксидов азота) должно быть поглощено 1,8 Мрад излучения или 25 кДж/м^3 газа. Это означает, что для обработки отходящих газов электростанции мощностью 500 МВт (расход газа $1,6 \text{ млн м}^3/\text{ч}$) необходим источник излучения, который мог бы обеспечить поглощение в газе излучения мощностью 10 - 12 МВт. Кроме того, установочная мощность излучения должна быть больше указанной из-за потерь энергии на стенках дымохода, конструктивных элементах облучающего устройства на 20 - 50%.

Для использования новой технологии необходимо располагать производством ускорительных установок значительной мощности. Как утверждают авторы работы [45], если исходить из того, что электронно-лучевая технология будет использована только на 10% электростанций стран СНГ и экологическая задача по энергетике будет решаться в течение 10 лет, то и тогда для оснащения новых систем очистки дымовых газов ТЭС надо будет производить ежегодно ускорители электронов с суммарной мощностью до 100 МВт. По данным на 1990 г., суммарная мощность ускорителей электронов в промышленности всех стран мира составляла ориентировочно 15 МВт, т. е. столько же, сколько нужно для системы очистки дымовых газов одной электростанции мощностью 500 МВт.

При оценке возможности крупномасштабного применения электронно-лучевой технологии с использованием аммиака разработчики проекта модульной демонстрационной установки очистки фирмы: "Нозель", "Крафтанлаген Гейдельберг" и "Штейнмюллер" (Германия) рассчитали удельную стоимость установки, эквивалентной тепловой, мощностью 350 МВт, которая равна 160 - 195 марок/кВт. Удельная стоимость комбинированной установки, сочетающей установку мокрой десульфуризации по известковому методу с установкой денитри-

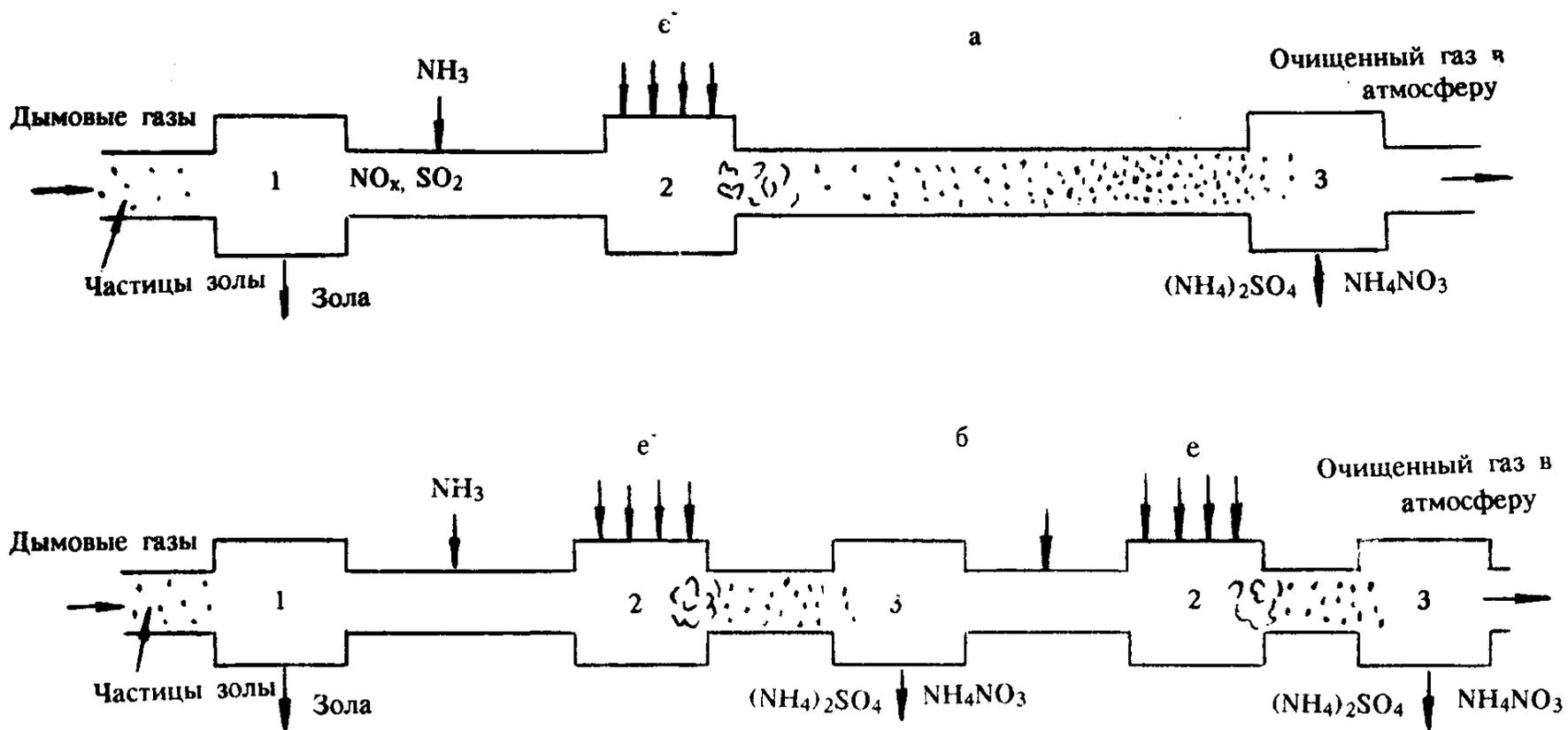


Рис. 2.24. Схема “Эбара”-процесса (а - базовый вариант; б - вариант последовательного облучения с оптимизацией режима облучения на каждой стадии):

1 - электрофильтр; 2 - камера облучения; 3 - рукавный фильтр.

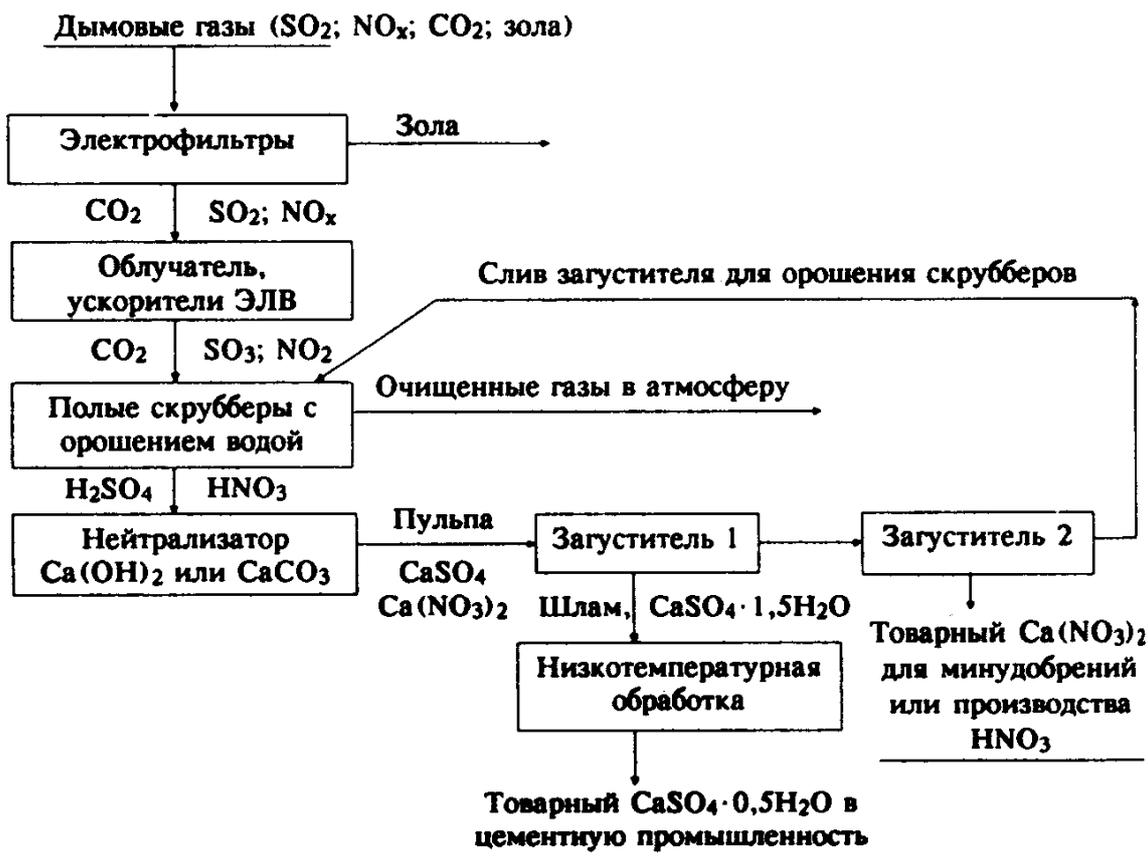


Рис. 2.25. Схема процесса радиационной газоочистки без использования аммиака

фикации селективным каталитическим методом, оценивается в 120 - 270 марок/кВт. Таким образом, увеличение издержек производства электроэнергии при использовании электронно-лучевого метода очистки имеет такой же порядок, как и в случае комбинации десульфуризационной и денитрификационной установок с использованием указанных выше методов [50].

2.3. Газофазные методы десульфуризации

Газофазные методы десульфуризации отходящих газов в соответствии с предложенной классификационной схемой (см. рис. 2.1) можно разделить на три основные группы термические (высокотемпературные), адсорбционные и гетерогенно-каталитические. С точки зрения промышленного применения данных методов для десульфуризации дымовых газов практический интерес представляют две последние группы.

Как известно, в настоящее время на промышленных установках десульфуризации доминируют жидкофазные процессы. В большей степени это объясняется тем фактом, что в дымовых газах содержится большое количество взвешенных частиц, которые при газофазных процессах засоряют и отравляют используемые адсорбенты или катализаторы. Тем не менее при организации стадии предварительной очистки газов от твердых частиц эти процессы могут весьма эффективно применяться для десульфуризации дымовых газов, выигрывая по одному из основных показателей - энергозатратам, которые в жидкофазных процессах весьма велики.

2.3.1. Адсорбционные методы

Определяющими требованиями к твердым сорбентам (адсорбентам), применяемым в процессах десульфуризации дымовых газов, являются их прочностные характеристики и доступность (недефицитность и относительная дешевизна). Поэтому в качестве адсорбентов диоксида серы используют угли, кокс, цеолиты, оксиды металлов, природные материалы: вермикулит, перлит [51] с нанесением оксидов двухвалентных металлов, а также илы и шламы щелочного характера [52] и т. п. Процессы с использованием твердых сорбентов эффективны и при очистке газов от ряда сопутствующих кислых компонентов как в энергетике, так и при сжигании бытовых отходов.

Процесс "Bergbau Forschung" [22, 53] разработан в Германии, осуществляется без охлаждения газа при температуре 100 - 150°C. Метод "Bergbau Forschung" (Бергбау Форшунг) основан на связывании диоксида серы активированным коксом, и его окислении до триоксида серы кислородом, который, взаимодействуя с водяным паром, связывается в серную кислоту. Содержащий серную кислоту активированный кокс проходит регенерацию для повторного использования. Для этого процесса разработано два варианта стадии регенерации. Регенерация может осуществляться промывкой кокса водой (рис. 2.26), при этом получается разбавленная серная кислота. Насыщенный серной кислотой уголь опускается к промывочной трубе, где обрабатывается водой. Далее уголь поступает на транспортер и потоком воды подается к верхней части реактора. Регенерированный уголь отделяется на сите от воды и подается в адсорбер (без предварительной сушки). Температура газообразных продуктов сгорания на выходе из реактора снижается на 10 - 15°C. Несмотря на регенерацию путем промывки водой, этот метод очистки можно считать сухим.

Иначе проходит очистка газа от SO₂ с термической регенерацией (рис. 2.27). Она начинается в подвижном слое реактора при подаче газа в поперечном направлении к подаваемому сверху адсорбенту. Насыщенный серной кислотой адсорбент непрерывно поступает на регенерацию, где контактирует с горячим песком, десорбируя SO₂. Адсорбент, отделенный на сите от песка и охлажденный, направляется в адсорбер. Нагретый раскаленным воздухом песок пневматически подается в регенератор.

Получаемая серная кислота путем взаимодействия с углеродом при температуре выше 350°C разлагается с образованием диоксида серы, воды и диоксида углерода. Потребление углерода приводит к увеличению пористости адсорбента, используемого для улавливания диоксида серы. Оптимальным является содержание SO₂ в очищаемом газе 12 г/м³. Продуктами утилизации могут быть: элементная сера, серная кислота, жидкий диоксид серы.

Подобный процесс, разработанный в Японии, получил в литературе название "Мицуи-Десокс". В результате опытно-промышленных испытаний капитальные затраты составили 401 дол. США/кВт; эксплуатационные - 2 цента США/кВтч.

К недостаткам рассмотренных двух процессов можно отнести высокую стоимость кокса, наличие зон с высокой температурой и малый опыт эксплуатации.

Процесс "Ноксо" [22] - газозафазный, циклический - основан на применении твердого сорбента для диоксида серы, получаемого при нанесении соды на поверхность носителя - оксида алюминия модификации гамма (γ -Al₂O₃). Отработанный сорбент регенерируется обработкой при высокой температуре восстановительным газом и паром. При этом образуются: диоксид серы, сероводород и элементная сера, которые в конечном счете перерабатываются в серную кислоту. Достоинством процесса являются малые расходы воды и пара, не требуется подогрев очищенного газа для лучшего рассеивания в атмосфере. Недостатки процесса: наличие узла высокотемпературной регенерации, который увеличивает продолжительность операций пуска и остановки узла; отсутствие испытаний процесса на промышленных установках не позволяет ответить на ряд вопросов по скорости истирания сорбента, его оптимальному составу, а также оптимальному составу восстановительного газа. Приблизительный анализ затрат, полученных при испытании опытной установки, показал, что

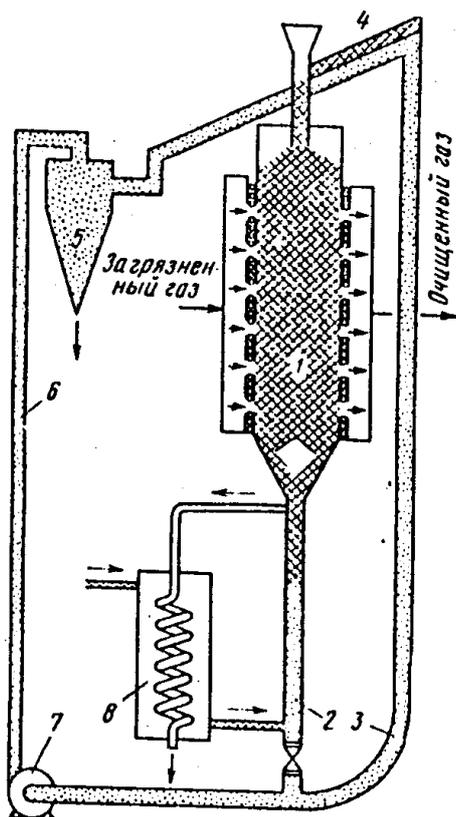


Рис. 2.26. Схема установки для очистки газа от серы методом Бергбау-Форшунг с мокрой регенерацией [43]:

1 - абсорбер; 2 - промывочная труба; 3 - трубопровод для подачи кокса; 4 - разделитель; 5 - циклон; 6 - гидравлический транспортер; 7 - pompa; 8 - холодильник для кислот.

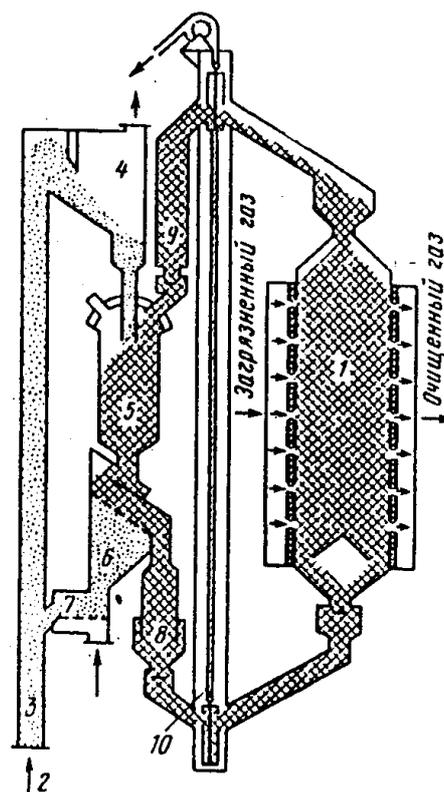


Рис. 2.27. Схема установки для очистки газа от серы методом Бергбау-Форшунг с термической регенерацией [43]:

1 - абсорбер; 2 - запальник; 3 - устройство для подачи песка; 4 - камера осаждения; 5 - десорбер; 6 - разделитель; 7 - емкость для шлама; 8 - охладитель кокса; 9 - отборник; 10 - транспортер.

данный процесс может быть поставлен в ряд конкурентно-способных. Капитальные затраты - 247 дол. США/кВт, эксплуатационные - 2,2 цента США/кВт·ч, что является на 10% ниже, чем для такого общепризнанного процесса как Wellman Lord.

Методы с использованием оксидов металлов [19, 54]. Большинство методов, основанных на применении в качестве твердых сорбентов оксидов металлов, состоят из стадии хемосорбции SO_2 с образованием сульфата соответствующего металла с последующей стадией разложения при температурах 200 - 400°C или сжиганием его с углем и паром, в результате которого образуется оксид металла и H_2S . Часто используют и тот, и другой процесс, а газы смешивают для проведения реакции Клауса.

В качестве примера такого процесса рассмотрим применение оксида меди, нанесенного на частицы активированного оксида алюминия. Этот процесс интересен еще и тем, что позволяет одновременно проводить каталитическое восстановление NO_x аммиаком в присутствии образующегося сульфата меди.

На первой стадии SO_2 сорбируется по реакции:



Одновременно NO_x каталитически восстанавливается за счет реакции с NH_3 , вводимым в очищаемый поток:



Регенерация отработанного хемосорбента может быть проведена любым восстановительным газом, но из соображений стоимости, безопасности и доступности предпочтительно использовать природный газ. Она протекает по следующей реакции:



Образующаяся металлическая медь окисляется до оксида кислородом очищаемого газа.

Этот процесс изучался на лабораторных и опытных установках как в кипящем слое частиц, так и в движущемся слое гранул сорбента. Причем в случае движущегося слоя происходила одновременная тонкая очистка газа от пыли. Уловленная пыль отделялась от гранул сорбента на стадии его регенерации.

При проведении процесса в кипящем слое сорбент представляет собой частицы оксида алюминия с удельной поверхностью $\sim 180 \text{ м}^2/\text{г}$ с нанесенным на него оксидом меди (3,7 - 4,1% мас. в пересчете на медь) Диаметр частиц хемосорбента 400 мкм. Очистка проводится при температуре 300°C , регенерация при $300 - 400^\circ\text{C}$ метаном или смесью CO и H_2 . Образующийся в процессе газовый поток содержит 30 - 35% SO_2 и может использоваться в процессе Клауса, либо для получения серной кислоты.

На основании данных, полученных на опытной установке с кипящим слоем сорбента, специалисты США сделали экономическую оценку процесса применительно к станции мощностью 500 МВт, работающей на угле, содержащем 4% серы. Капитальные затраты (на 1984 г.) составляли 177 дол. США/кВт, эксплуатационные расходы оценены в 0,2 цента на 1 кВт·ч при 30-летнем сроке эксплуатации [55].

Несмотря на возможность использования оксидов металлов в качестве твердых сорбентов, применение таких методов связано с рядом технических сложностей. При организации стадии термического разложения сульфитов наблюдается интенсивная коррозия и эрозия газоходов, часть оксидов металлов выводится из процесса в виде пека, образующегося при их спекании с частицами угля.

2.3.2. Гетерогенно-каталитические методы

Большинство каталитических методов газофазной десульфуризации газов относятся к окислительным методам и заключаются в проведении каталитической реакции окисления SO_2 в SO_3 с последующим поглощением триоксида серы водой с получением серной кислоты.

Общепринято, что экономически выгодными являются методы производства серной кислоты из газов, содержащих более 1 - 2% SO_2 , на основе каталитических методов окисления SO_2 в SO_3 , например, на ванадиевых катализаторах [56].

Основной проблемой, возникающей при переработке низкоконцентрированных газов по SO_2 , к которым относятся дымовые газы, в серную кислоту, является значительная дороговизна строительства и эксплуатация установок при малом доходе от продажи серной кислоты. Кроме того, имеется существенная проблема в получении кондиционной серной кислоты (с концентрацией 92% и более) [57].

Как правило, процесс окисления осуществляется в многополочных реакторах с последовательно расположенными адиабатическими слоями катализатора, между которыми отводится тепло реакции. Громоздкость и дороговизна установок производства серной кислоты

обусловлена обратимостью процесса $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ в области температур 400 - 600°C, где активность ванадиевого катализатора оказывается приемлемой для практики [56].

Изменение концентрации SO_2 и температуры газового потока во времени значительно усложняет технологический процесс и ухудшает качество очистки.

Из-за низких концентраций образующегося триоксида серы трудно обеспечить водный баланс процесса, необходимый для получения концентрированной серной кислоты. На практике проблемы, связанные с поддержанием автотермичности и обеспечения водного баланса, решаются путем добавления в очищаемый слабосернистый газ концентрированного SO_2 -газа, получаемого, например, сжиганием элементарной серы. Известны также различные методы выделения избыточной влаги из очищаемых газов [58]. Эти дополнительные мероприятия хотя и удорожают процесс, но позволяют организовать экономически оправданное производство кондиционной H_2SO_4 .

В качестве примера можно привести техническое решение, используемое на установках десульфуризации электростанции "Big Bend" Tampa Electric Power Co. (TECO) во Флориде, США. Мощность электростанции ~ 1800 МВт, она включает четыре энергоблока, работающих на угле и потребляющих ~ 4,5 млн т угля в год, и три блока, работающих на нефти. На 1- 3-м блоках используют смесь углей с низким и высоким содержанием серы, чтобы соответствовать нормам по выбросам SO_2 , которые начали действовать в США с января 1995 г. К сожалению, при планируемом уровне SO_2 (1200 ppm) в отходящих газах содержится недостаточное количество получаемого SO_3 . Поэтому TECO установила на эти три блока системы кондиционирования газа, созданные W AHLCO Environmental Systems, в которых происходит сжигание элементарной серы и окисление SO_2 на ванадиевом катализаторе в триоксид серы.

Образующийся SO_3 вводится в топочный газ для создания требуемой концентрации SO_3 . На каждой установке кондиционирования сжигается примерно 100 фунтов серы в час. Последующая система улавливания SO_3 , включающая электростатические пылесадители, позволяет выделить почти весь SO_3 [59].

Процесс Topsøe "WSA" разработан датской фирмой "Haldor Topsøe" и является каталитическим, в котором регенерация серы из отходящих газов установок Клауса или дымовых газов достигает 99% с получением концентрированной серной кислоты (93 - 98% вес. H_2SO_4). На **рис. 2.28** [31] приведена схема процесса WSA ("Wet gas Sulfuric Acid"). Все соединения серы, содержащиеся в газе (например, SO_2 , COS, CS_2 , H_2S), окисляются до триоксида серы и извлекаются в виде H_2SO_4 в конденсаторе/концентраторе оригинальной конструкции (конденсатор WSA). Сопутствующие газообразные примеси такие, как монооксид углерода, аммиак, цианиды или органические соединения (углеводороды), одновременно окисляются до диоксида углерода, азота и воды.

Окисление происходит при температуре 420°C в конвертере, загруженном катализатором фирмы "Haldor Topsøe". Так как реакции сильно экзотермичны, конвертер сконструирован в виде охлаждаемого трубчатого реактора. Вокруг трубок помещают расплавленную теплопередающую соль (смесь нитрита/нитрата калия и натрия). Тепло, передающееся закрытой охлаждающей системе, может быть использовано для получения пара. Эксплуатация опытной установки фирмы "Haldor Topsøe" для утилизации серы из отходящих газов после печей обжига молибденовых концентратов мощностью 12000 м³/ч на концентрации SO_2 1,2% позволяет получать прибыль от продажи серной кислоты около 200 тыс. долларов в год [57]. Данные по капитальным затратам отсутствуют. По-видимому эти затраты выше, чем для наиболее распространенных известково-известняковых методов десульфуризации. Однако процесс, предложенный фирмой "Haldor Topsøe", перспективен, благодаря получению в процессе утилизации товарного продукта - концентрированной серной кислоты.

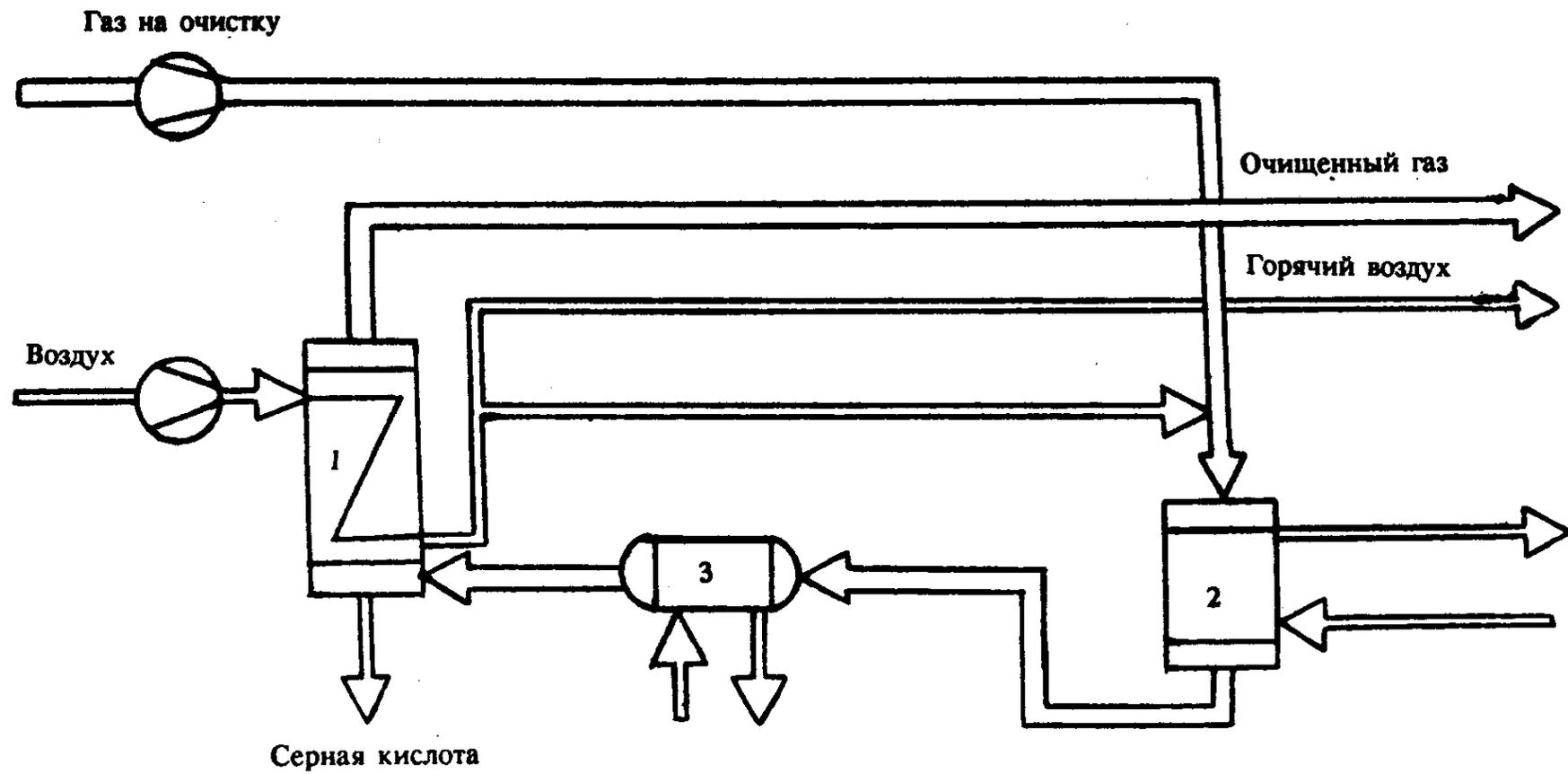


Рис. 2.28. Принципиальная схема установки процесса Torose "WSA" [31]:

1 - влажный конденсатор серной кислоты; 2 - реактор сжигания и превращения SO₂; 3 - теплообменник.

Следует также отметить, что процесс WSA поддержан программой испытаний технологий на базе чистого угля (США) до 2000 г. в составе системы SNOX. Система SNOX применяется в Дании на электростанции Elsam и включает каталитическое обессеривание дымовых газов WSA и DENOX, выделение оксидов азота с использованием аммиачно-каталитических процессов [60].

"Реверс"-процесс. В работах [61, 62] был предложен принципиально новый способ осуществления гетерогенных каталитических процессов в искусственно создаваемых нестационарных условиях. Реализация этого способа позволяла создать высокоэкономичные и эффективные методы проведения каталитических реакций в неподвижном слое катализатора при периодическом изменении направления подачи реакционной смеси в слое. При последующем развитии этого способа Реверс-процесс нашел применение для обезвреживания отходящих газов от различных токсичных примесей и, в частности, SO_2 [63].

Принципиальные особенности нестационарного способа окисления SO_2 обуславливают возможность автотермического осуществления процесса при переработке SO_2 -газа со средней концентрацией во времени $\sim 0,6\%$ без затрат топлива на подогрев газовой смеси.

Применение "Реверс"-процесса возможно для переработки низкоконцентрированных газов (содержащих SO_2 0,7 - 2,0% об.) в автотермическом режиме [64]. В этом случае процесс рационально вести по простейшему варианту технологической схемы (рис. 2.29). Такая схема процесса с успехом может быть использована также и при переработке газов с переменной концентрацией SO_2 (0,5 - 4,0% об.). Как отмечалось ранее, такие концентрации в дымовых газах можно достигать путем их укрепления концентрированным SO_2 -газом. Результаты математического моделирования нестационарного метода показали, что температурный режим в слое катализатора очень медленно реагирует на понижение входной концентрации SO_2 , даже полное отсутствие которого в течение нескольких десятков минут не приводит к заметному остыванию слоя. Расчетные показатели при переработке газов с концентрацией SO_2 1 - 2,5% об. следующие: степень превращения SO_2 в SO_3 95 - 97%, время контакта 4 - 8 с, максимальная температура 480 - 540°C [63].

На рис. 2.29б приведен вариант технологической схемы с отводом тепла из середины слоя катализатора [63]. Такие схемы можно рекомендовать для переработки газов в интервале концентраций от 2 - 2,5 до 4 - 5% об. Теплообменник 3 (см. рис. 2.29б) служит для получения перегретого или насыщенного пара высокого давления. С помощью байпаса 4 температура на входе во второй по ходу газа слой поддерживается примерно постоянной (500 - 460°C).

В отличие от процесса без отвода тепла (см. рис. 2.29а) максимальная температура в слое катализатора значительно изменяется в течение цикла и в среднем за цикл оказывается ниже. Последнее позволяет больше приблизиться к оптимальному режиму, чем схема с реактором без отвода тепла, и при одинаковых условиях ведения процесса получить более высокую степень превращения.

На рис. 2.30 приведен возможный вариант модернизации рассмотренной схемы процесса WSA (см. рис. 2.28) путем применения нестационарного каталитического метода [57]. Схема включает в себя реактор для окисления SO_2 в SO_3 , пусковой подогреватель слоя катализатора, клапаны переключения подачи газового потока, башню конденсатор-испаритель серной кислоты и нагреватель газа.

Использование нестационарного каталитического способа для окисления SO_2 на ванадиевых катализаторах [65, 66] по сравнению с традиционными методами [67, 68] существенно упрощает и удешевляет процесс. По данным, полученным при эксплуатации промышленных установок, этот метод позволяет понизить металлоемкость контактного узла в 1,5 - 5 раз, гидравлическое сопротивление в 1,5 - 2 раза, общие капитальные затраты на 30 - 80%, себестоимость серной кислоты на 5 - 20% [56].

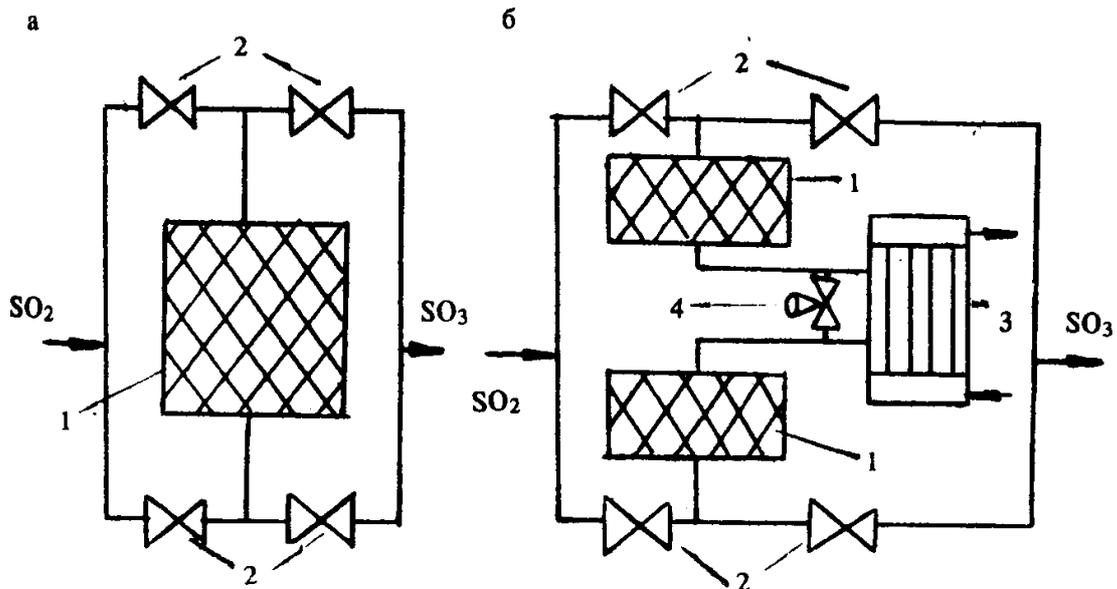


Рис. 2.29. Принципиальная технологическая схема контактных узлов окисления SO_2 в SO_3 , работающих по нестационарному методу (а - однослойный реактор; б - реактор с утилизацией тепла):

1 - слой катализатора; 2 - быстродействующий клапан; 3 - теплообменник для утилизации тепла; 4 - байпасная линия с заслонкой.

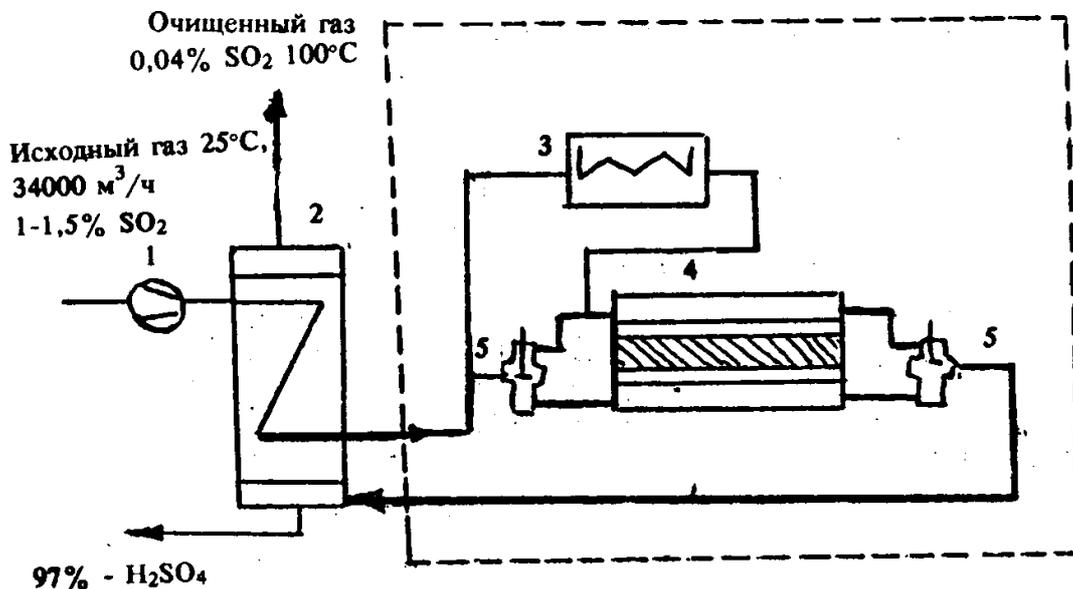


Рис. 2.30. Возможное усовершенствование схемы установки фирмы "Torpac" WSA при использовании нестационарного метода окисления SO_2 (по нагреватель используется только для пуска):

1 - нагреватель; 2 - башня испаритель-конденсатор; 3 - подогреватель; 4 - каталитический реактор; 5 - клапаны.

Глава 3. МЕТОДЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА

По методам очистки дымовых газов от NO_x у нас в стране получены лишь первые результаты лабораторных и полупромышленных испытаний. Наибольший отечественный успех достигнут при подавлении оксидов азота в процессе горения [69].

Учитывая важность проблемы защиты атмосферы от выбросов NO_x , в начале 70-х гг. резко возросло число публикаций, отражающих увеличение объема исследований, направленных на изучение механизмов образования оксидов азота при сжигании топлива и разработку методов снижения их уровня. Несколько позднее начаты исследования по разработке методов очистки дымовых газов от NO_x пригодных для энергетических котлов.

Все методы очистки дымовых газов от оксидов азота - процессы денитрификации, как и процессы десульфуризации, можно разделить на сухие и мокрые. Особенностью первых является то, что в большинстве случаев они предназначены для избирательной очистки газов только от NO_x с образованием конечного продукта молекулярного азота.

Мокрые (жидкофазные) методы можно разделить на процессы без регенерации абсорбента (одноразовое использование) и процессы с регенерацией абсорбента (т. е. абсорбент циркулирует по замкнутому контуру). Последние методы используют, как правило, для одновременной очистки дымовых газов от SO_2 и NO_x . Конечными продуктами таких методов наряду с молекулярным азотом являются соединения, используемые в качестве удобрения. Реализация этих продуктов может в значительной степени компенсировать затраты на строительство и эксплуатацию установок очистки дымовых газов.

Большинство процессов сухой очистки основано на использовании реакций гетерогенного каталитического или термического разложения, которые протекают при 300 - 1000°C. Поэтому для печей и паровых котлов очистка дымовых газов обычно проводится до подачи газов в воздухо-нагреватели, жидкофазная очистка дымовых газов - перед выбросом газов в дымовую трубу [70].

К основным методам удаления NO_x с помощью сухой очистки относятся [70, 71]:

- селективное каталитическое восстановление аммиаком (СКВ);
- селективное высокотемпературное (некаталитическое) восстановление аммиаком;
- неселективное каталитическое восстановление;
- адсорбция.

В основе методов удаления NO_x , а также NO_x и SO_x с помощью влажной очистки, лежат следующие процессы [70, 71]:

- окисление-адсорбция;
- адсорбция-окисление;
- адсорбция-восстановление,

а также сочетание первого с последним.

Различными фирмами ведущих в этой области стран: Германии, Японии, США, создано более 50 разновидностей процессов сухой и влажной очистки дымовых газов. Наибольшее число фирменных разработок приходится на долю процессов сухой очистки, особенно селективного восстановления с помощью аммиака.

Общий недостаток, характерный для всех технологий, основанных на методах сухой очистки дымовых газов, заключается в том, что на всех стадиях технологической цепочки

имеют дело с большими объемами очищаемого газа (1 млн м³/ч газа и более). И как следствие этого, крупногабаритные аппараты требуют больших капитальных вложений.

При использовании жидкофазных методов очистки аппараты больших объемов необходимы только на стадии промывки газа, на последующих стадиях, связанных с утилизацией извлекаемых из дымовых газов продуктов, - относительно небольшие объемы растворов.

Анализ материалов, выходящих в научной и технической литературе за последние два десятилетия, посвященных очистке дымовых газов от оксидов азота, показывает тенденцию существенного увеличения числа публикаций, связанных с исследованиями возможности извлечения NO_x из газов с помощью жидкофазных методов.

Постановления относительно выбросов оксидов азота в разных странах неодинаковы и могут отличаться даже в различных промышленных регионах страны. В стандартах одних стран зафиксирована минимальная степень извлечения NO_x из отходящих газов без учета размера предприятия. В других установлено максимально возможное количество NO_x, выбрасываемых в атмосферу, или его максимальная концентрация, которой должны жестко придерживаться.

Некоторые европейские страны, а также США представили стандарты, которые ограничивают выбросы оксидов азота для новых и давно действующих установок сжигания топлива, как, например, в табл. 3.1.

3.1. Газофазные методы денитрификации газов

Очистка отходящих газов от токсичных примесей так или иначе связана либо с их улавливанием и повторным использованием, либо с превращением этих газов в полезные или практически безвредные соединения.

Т а б л и ц а 3.1

Некоторые международные нормативы выбросов NO_x для сжигающих уголь установок [21]

Страна	Новые установки		Действующие установки	
	мг/м ³	г/МДж	мг/м ³	г/МДж
Австрия	200-400	0,07-0,14	200-400	0,07-0,14
Бельгия	200-800	0,07-0,28	—	—
Дания	650	0,22	—	—
Страны ЕС	650-1300	0,23-0,46	—	—
Финляндия	200-400	0,07-0,14	400-620	0,14-0,22
Германия	200-500	0,07-0,18	200-1300	0,07-0,46
Италия	200-650	0,07-0,23	200-650	0,07-0,23
Япония	400-510	0,14-0,18	620-720	0,22-0,26
Нидерланды	400-800	0,14-0,28	1100	0,39
Швеция	140	0,05	140-560	0,05-0,20
Швейцария	200-500	0,07-0,18	200-500	0,07-0,18
Тайвань	600-850	0,21-0,30	600-850	0,21-0,30
Великобритания	650	0,23	—	—
США	685-980	0,22-0,34	553-614	0,19-0,22*

* Только для котлов с твердым шлакоудалением с настенными и тангенциальными горелками, другие нормативы в стадии утверждения.

Среди газофазных (сухих) методов денитрификации газов наиболее распространены каталитические методы. При использовании этих методов, как правило, проводят восстановление оксидов азота восстанавливающими агентами; NH_3 , CO , CH_4 и другие углеводороды, H_2 , коксовый газ (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) [72], из которых чаще всего применяют аммиак.

В качестве катализаторов используют кокс, катализаторы на основе металлов платиновой подгруппы, оксидов, гидроксидов и солей металлов переменной валентности (в порядке убывания частоты использования) V , Fe , W , Cu , Mo , Mn , Ce , Co , Ni , Sn , La , металлы подгруппы U , Ca , Mg , Ba , Bi , Cd , Sb , Pb . Активность соединений убывает в ряду: Pt , MnO_2 , V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , MoO_3 , NiO , WO_3 , Ag_2O , ZrO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO [17, 73, 74]. Катализаторы изготавливают в виде шаров, гранул, пластин, трубок, колец. В последнее время одной из наиболее оптимальных форм их применения считают блоки сотовой структуры.

Деструктивные методы денитрификации дымовых газов также основаны на применении катализаторов. Оксиды азота при температурах 600 - 1000°C разлагаются до молекулярного азота и кислорода.

Гомогенные восстановительные методы, как и каталитические, предусматривают использование восстанавливающих агентов (NH_3 , пиридин, пары мочевины, CO , H_2 , CH_4 и другие углеводороды). Процессы протекают при температурах 700 - 2000°C в газовой фазе. Наиболее целесообразны методы этого типа для денитрификации относительно концентрированных по NO_x газов (более 5% об.). При более низких его концентрациях (0,2 - 0,7% об.), что характерно для дымовых газов электростанций, эффективность очистки невелика и составляет 47 - 55% [75]. Для ее повышения необходим избыток восстановителя.

Для денитрификации дымовых газов применяют также адсорбционные методы. В качестве адсорбентов оксидов азота используют активированный уголь, Al_2O_3 , SiO_2 , алюмосиликаты, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO и соли кальция, соду, цемент, цеолиты, соли аммония. Процессы протекают, как правило, при низких температурах. Данные методы целесообразны при получении концентрированных газов.

Существенный недостаток этих методов - поглощение адсорбентом пыли, которая быстро забивает поры адсорбента и не удаляется при десорбции. При промывке адсорбента водой образуются стоки разбавленной азотной кислоты, загрязненные различными примесями, в том числе и тяжелыми металлами. Адсорбционные методы можно применять для очистки небольших объемов газов с небольшим содержанием оксидов азота.

В последнее время появились данные, свидетельствующие о возможности применения лазерного облучения очищаемых газов [76]. Длину волны при этом выбирают из расчета преимущественного поглощения и диссоциации SO_2 и NO_x с получением соответственно S и N_2 .

Применение озонных методов для очистки газов развивается в направлении совместного обезвреживания дымовых газов от SO_2 и NO_x . Введение озона ускоряет реакцию окисления NO до NO_2 [77] и SO_2 до SO_3 [78]. После ввода озона в дымовые газы и образования NO_2 и SO_3 осуществляют ввод аммиака и выделение смеси образовавшихся комплексных удобрений (сульфата и нитрата аммония). Время контакта газ - озон, необходимое для очистки от SO_2 (80 - 90%) и NO_x (70 - 80%), составляет 0,4 - 0,9 с. Энергозатраты на очистку газов озонным методом оцениваются в пределах 4 - 4,5% от эквивалентной мощности энергоблока, т. е. довольно велики, что является, по-видимому, основной причиной, сдерживающей промышленное применение данного метода [78].

В настоящем разделе кратко описаны особенности каждого из перечисленных методов и их применение для обезвреживания наиболее массовых загрязнителей атмосферы оксидов азота. Основное внимание уделяется очистке газов от оксидов азота на основе каталитических методов.

3.1.1. Адсорбционные методы

Адсорбционные методы - одни из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений. Область применения современных адсорбентов в процессах очистки газов очень широка [79 - 81].

Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты.

Активированный уголь (АУ) нейтрален как к полярным, так и к неполярным молекулам адсорбируемых соединений. АУ менее селективен, чем другие адсорбенты, и одни из немногих пригодны для работы во влажных газовых потоках.

Оксидные адсорбенты (ОА) обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. Их недостаток - снижение эффективности в присутствии влаги. К классу ОА относятся силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия. Даже синтетические цеолиты, приготовленные с заданными размерами пор, не позволяют преодолеть предпочтительность адсорбции полярных молекул. Вследствие этого при наличии паров воды эти цеолиты не поглощают те молекулы, размеры которых соответствуют их пористой структуре.

Импрегнированные адсорбенты (ИА) делят на три группы:

1) ИА с пропиткой, представляющей химический реагент, который позволяет превращать за счет химической реакции трудноадсорбируемое соединение в легкоадсорбируемое;

2) ИА, в которых пропитка играет роль катализатора разложения удаляемых примесей. (Это могут быть введенные в АУ кислородсодержащие соединения, окисляющие примеси в бескислородных или малоокислородных газах.) В качестве примера можно привести окисление NO в NO_2 ;

3) ИА с периодически действующей в качестве катализатора пропиткой (в этом случае активацию проводят, например, путем периодического повышения температуры после завершения цикла адсорбции примесей).

Адсорбция молекул газообразного вещества на поверхности твердого адсорбента сопровождается выделением тепла, количество которого зависит от природы образующихся связей между молекулами адсорбируемого вещества и адсорбента. Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). В последнем случае теплота адсорбции значительно выше, чем в первом, что создает дополнительные проблемы перегрева адсорбента в ходе очистки газов и усложняет аппаратное оформление процесса.

Для десорбции примесей применяют нагревание адсорбента, вакуумирование, продувку инертным газом, вытеснение примесей более легко адсорбирующимся веществом, например, водяным паром [81 - 83]. В последнее время особое внимание уделяют десорбции примесей путем вакуумирования [84 - 90]. При вакуумировании системы и непрямом нагреве удается утилизировать выделяющиеся примеси.

Для проведения процессов адсорбции разработано различное аппаратное оформление [80 - 83, 91, 92]. Наиболее распространены адсорберы с неподвижным слоем гранулированного или сотового адсорбента. Процессы непрерывного осуществления адсорбции с регенерацией адсорбента в отдельных аппаратах позволяют создавать системы с движущимся зернистым слоем адсорбента, через который непрерывно фильтруется газовая смесь. Адсорберы могут быть одно- или много-секционными. В каждой из секций зернистый слой адсорбента находится в псевдооживленном состоянии. Многосекционные аппараты в зависимости от размеров отверстий в опорных решетках могут быть реализованы в различном виде. В случае мелких отверстий в решетках перетекание адсорбента из одной секции в другую возможно только в фиксированных местах, и твердые частицы могут находиться на каждой ступени достаточно длительное время. При увеличении размеров отверстий в опорной решетке частицы адсорбента могут "проваливаться" на следующую ступень, и этим реализует-

ся противоток газа и сорбента. Наиболее подробно теория адсорбции в кипящих слоях рассмотрена в работах [93, 94].

Отдельно можно выделить адсорберы с "текущим" адсорбентом. В зависимости от мест ввода и вывода частиц возможна организация "течения" адсорбента по различным линиям движения. Достаточно распространены также адсорберы с движущимся плотным слоем адсорбента.

Активно развивающиеся работы по адсорбционному улавливанию оксидов азота из отходящих газов в целом носят пока исследовательский характер [95 - 102]. В качестве адсорбентов используют активированный уголь, кокс [97, 100], сложные сорбенты на основе щелочных (щелочно-земельных) металлов на носителях - оксидах алюминия, кремния, магния [99, 102], полимерные сорбенты на основе стирола, дивинилбензола и трибутилфосфата [98]. Развитие сорбционных процессов улавливания NO_x может дать возможность получать концентрированные оксиды азота из дымовых и технологических газов с последующим получением продуктов. Однако применительно к дымовым газам данные о промышленном применении сорбционных способов практически неизвестны.

Для денитрификации отходящих газов производства азотной кислоты осуществлен метод очистки от NO_x с применением молекулярных сит в промышленном масштабе на азотнокислотной установке производительностью 120 т HNO_3 в сутки [103, 104].

Американской фирмой "Юнион Карбайд" разработан процесс очистки отходящих газов от оксидов азота на молекулярных ситах, получивший название "Пуре Сив" [104]. Очищаемые отходящие газы содержат $3500 \text{ см}^3/\text{м}^3 \text{ NO}_x$, $6000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ паров воды, 3% O_2 . Процесс каталитического окисления NO в NO_2 осуществляется на молекулярных ситах при 10 ата с последующей адсорбцией NO_2 . Система состоит из двух слоев адсорбента: один - адсорбирует, другой - регенерируется. Процесс позволяет снизить NO_x в отходящих газах до концентрации $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и увеличить выход HNO_3 на 2,5%.

Адсорбционная способность молекулярных сит сохраняется достаточно долго, а как катализатор окисления они служат более двух лет.

3.1.2. Высокотемпературные некаталитические методы

Одними из наиболее простых и дешевых газофазных технологий денитрификации газов являются термические (деструктивные) методы. Они основаны на термическом разложении оксидов азота путем их перевода в соединения с низкой температурой разложения. В литературе данные методы известны как высокотемпературное восстановление оксидов азота или селективное высокотемпературное восстановление. В последнее время наиболее часто встречающееся название - гомогенное восстановление аммиаком. Суть метода заключается в том, что к газу, содержащему NO и NO_2 , добавляют газообразный аммиак, количество которого стехиометрически соответствует содержанию оксидов азота. При наличии водяных паров в газовой фазе протекает реакция избирательного взаимодействия аммиака с оксидами азота. Образующиеся при этом аэрозоли нитрита и нитрата аммония имеют температуру разложения в 4 - 5 раз ниже, чем у оксидов азота. Вместе с газом они направляются в камеру дожигания, где поддерживается температура 240 - 250°C [105].

Взаимодействие оксидов азота с аммиаком и разложение нитритов и нитратов сопровождается выделением значительного количества тепла, что снижает расход энергетического сырья на поддержание температуры в реакторе. При определенной концентрации оксидов азота процесс может протекать автотермично без подвода тепла извне.

Ввод аммиака в газ, содержащий NO_x , осуществляется при низких температурах, а разложение образующихся нитритов и нитратов - при повышенных. Благодаря низким температурам процесс взаимодействия аммиака и оксидов азота протекает избирательно, без вовлечения в реакцию кислорода [105]. В связи с тем, что реакция взаимодействия аммиака с мо-

нооксидом азота (NO) при низких температурах протекает с малой скоростью, эффективность метода существенно зависит от степени окисленности всех оксидов азота до NO₂.

Главным разработчиком процесса гомогенного восстановления аммиаком считается американская фирма "Еххон" [70]. Процесс очистки основывается на протекании следующей основной реакции:



Восстановление протекает в основном при 900 - 1000°C. При более высоких температурах возрастает окисление аммиака в оксиды азота по реакции:



и снижается степень очистки. Из **рис. 3.1** отчетливо видна зависимость эффективности процесса гомогенного восстановления оксида азота аммиаком от температуры [70].

В настоящее время средняя степень очистки газов от NO_x в промышленных условиях по методу фирмы "Еххон" не превышает 60 - 70% [106 - 108]. Основным направлением повышения эффективности процесса гомогенной очистки от NO_x является совершенствование системы смешения небольших количеств аммиака с горячими (900 - 1000°C) дымовыми газами [109], что в ряде случаев позволяет добиться степени очистки 80 - 90%, и поиск новых восстановителей, допускающих осуществление процесса в более широком температурном интервале. Так, в [110] предложено использовать мочевины и вести процесс при 600 - 1100°C.

3.1.3. Гетерогенно-каталитические методы

Каталитические методы обезвреживания газов позволяют эффективно проводить очистку газов от оксидов азота. Общую схему каталитических методов восстановления можно представить в следующем виде:

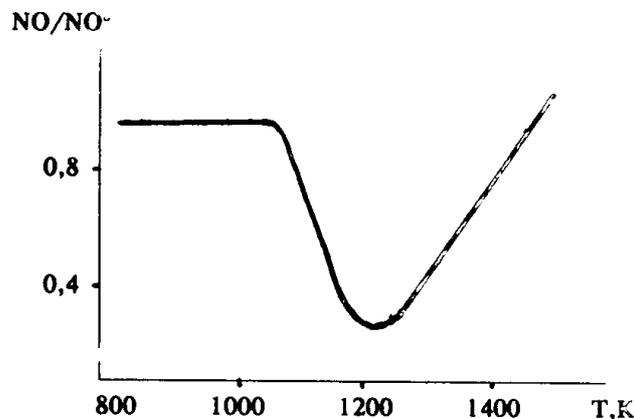
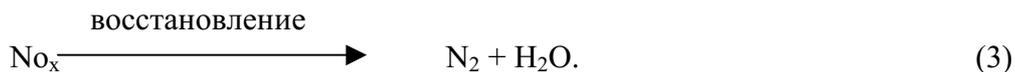


Рис. 3.1. Зависимость относительной остаточной концентрации NO от температуры при восстановлении оксидов азота аммиаком. Начальная концентрация NO° = 300 ppm, NH₃° = 300 ppm

Каталитические методы дают возможность:

- перерабатывать многокомпонентные газы с малыми концентрациями вредных примесей;
- добиваться высоких степеней очистки;
- вести процесс непрерывно;
- избегать в большинстве случаев образования вторичных загрязнителей;
- переводить экологически опасные примеси в безвредные или даже в полезные.

Недостатки каталитических методов связаны чаще всего с проблемами поиска, приготовления дешевых катализаторов и обеспечения их длительной эксплуатации.

Основным элементом технологической схемы гетерогенно-каталитического процесса является реактор, загруженный твердым катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химические превращения происходят на развитой поверхности катализатора, достигающей до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

К числу эффективных катализаторов, нашедших практическое применение, относятся самые различные вещества - от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют вещества с ионной связью, обладающие сильными межатомными полями. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору - устойчивость его структуры и свойств в условиях реакции. Например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения [111, 112].

В настоящее время достигнут значительный прогресс в теории и практике гетерогенных каталитических процессов, связанных с глубоким превращением различных веществ. На основе изучения химических закономерностей катализа, развития теории физической и химической адсорбции, детального изучения кинетики и механизмов каталитических реакций разработаны научные основы приготовления катализаторов для различных промышленных процессов. Современные катализаторы реакций обезвреживания характеризуются высокой активностью и селективностью в отношении целевых реакций, механической прочностью и устойчивостью к действию ядов и температуры. Производимые в промышленности катализаторы в виде колец и блоков сотовой структуры обладают малым гидравлическим сопротивлением и высокой удельной поверхностью [112].

Наибольшее распространение получили каталитические методы обезвреживания отходящих газов в неподвижном слое катализатора. В связи с этим можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки - стационарный и искусственно создаваемый нестационарный.

При стационарном методе обезвреживания приемлемые для практики скорости химических реакций реализуются на большинстве дешевых промышленных катализаторов при $200 - 600^\circ\text{C}$. После очистки газов от пыли (до $10 - 20 \text{ мг}/\text{м}^3$) и различных каталитических ядов (As, Cl_2 и др.) их температура оказывается значительно ниже. Таким образом, для процесса обезвреживания стационарным методом отходящие газы необходимо нагреть за счет ввода горячих дымовых газов или электроподогрева. Отходящие горячие очищенные газы после прохождения слоя катализатора могут выбрасываться в атмосферу или служить для нагрева исходной смеси в рекуперативных трубчатых теплообменниках. При концентрации горючих примесей в отходящих газах более $4 - 5 \text{ г}/\text{м}^3$ процесс очистки рекуперацией тепла можно проводить без дополнительных затрат энергии.

Стационарным методом обезвреживания, оказывается, затруднительно переработать газы с переменными нагрузками и изменяющимися концентрациями. Наличие внешнего теплообмена повышает параметрическую чувствительность системы и увеличивает опасность перегревов и спекания катализатора даже при небольшом увеличении концентрации примесей и/или уменьшении расхода газа. Эффективная работа таких аппаратов возможна только при постоянных концентрациях (расходах) или совершенных системах автоматического управления процессом.

Промышленно освоенные каталитические методы восстановления NO_x условно можно разделить на два основных класса:

1) высокотемпературное каталитическое восстановление, которое протекает только в бескислородной среде при использовании в качестве восстановителя горючих газов;

2) селективное каталитическое восстановление, особенностью которого является взаимодействие восстановителя с оксидами азота в присутствии кислорода.

Высокотемпературное каталитическое восстановление осуществляют в присутствии газов восстановителей: водорода, оксида углерода, углеводородов (пары керосина, нефтяной и природный газ). Для начала реакции газы должны быть нагреты в зависимости от природы катализатора и восстановителя до 200 - 480°C. Нижний предел соответствует восстановлению NO_x водородом при использовании в качестве катализатора платины на носителе. Температура 480°C необходима при восстановлении природным газом [113, 114]. Оксиды азота восстанавливаются до N_2 . Другими продуктами реакции могут быть вода и диоксид углерода.

Процесс восстановления оксидов азота горючими газами требует первоначального "выжигания" кислорода, что сопровождается повышением температуры [113]. В случае применения природного газа (метана) "выжигание" кислорода протекает по реакции:



При недостатке кислорода из метана могут образоваться водород и оксид углерода:



Все три восстановителя (CH_4 , CO и H_2) реагируют на катализаторе с оксидом азота, восстанавливая его до элементарного азота:



Аналогично реагируют CH_4 и CO .

Так как содержание оксидов азота в большинстве случаев не превышает 0,2%, расход горючего газа собственно на процесс восстановления невелик и определяется содержанием кислорода в очищаемых газах. В отходящих газах ТЭС концентрация кислорода составляет 3-8%, а в нитрозных газах агрегатов производства слабой азотной кислоты - 2 - 3%. Для создания восстановительной среды отношение $\text{CO}_4 : \text{NO}_x$ поддерживают на уровне 0,55 - 0,56. Большой избыток метана приводит к появлению в газе после очистки токсичного оксида углерода.

В реальных условиях в отходящих газах после восстановления оксидов азота содержание CO составляет 0,22 - 0,4% об.

В качестве катализаторов высокотемпературного восстановления используют различные металлы, чаще всего нанесенные на разнообразные носители. Основными активными компонентами служат платина, палладий, родий, никель, медь, хром, а также ряд сплавов [115]. Форма носителей также разнообразна. Это как таблетированные, так и формованные катализаторы. В СНГ наиболее распространены палладиевые катализаторы марки АПК-2, представляющие собой таблетированный оксид алюминия, на который нанесен Pd в количестве 2% мас. [113]. В качестве восстановителя используют природный газ. Температура газа на входе в реактор составляет 400 - 500, на выходе 700 - 750°C. Объемная скорость 15 - 25 тыс. ч⁻¹. Остаточное содержание оксидов азота не более 0,005% об. В настоящее время начата наработка катализатора АЖМ-15 (на замену АПК-2), который представляет собой нанесенные на Al_2O_3 оксиды железа, марганца и меди. Процесс высокотемпературного ката-

литического восстановления оксидов азота применяется в СНГ в основном на линиях по производству слабой азотной кислоты.

Процессы неселективного высокотемпературного каталитического восстановления применительно к газам ТЭС развиваются в Германии. Первоначально проводят восстановление оксидов азота за счет ввода в топливные газы метана. Процесс протекает при 450°C на катализаторе из благородных металлов. Затем на втором слое катализатора при 400°C осуществляется окисление SO₂ в SO₃ с последующим получением серной кислоты. Одним из вариантов этого процесса является каталитическое восстановление NO_x и SO₂ метаном при недостатке кислорода до N₂ и H₂S с последующим получением из H₂S товарной серы. В рассматриваемых случаях отмечается явление коррозии металла и рост затрат на восстановитель - метан [116].

Для очистки дымовых газов энергоблока 700 МВт (объем газов 2,3·10⁶ м³/ч, содержание кислорода 2% об.) потребуется около 25 тыс. м³/ч природного газа, причем только 500 м³ (2%) будет расходоваться на восстановление оксидов азота, а остальное на "выжигание" кислорода.

К недостаткам метода высокотемпературного каталитического восстановления следует отнести высокую начальную температуру реакции, значительный расход восстановителей на "выжигание" кислорода, затраты на утилизацию тепла отходящих газов и поддержание необходимого температурного режима процесса (T < 850°C), появление выбросов оксида углерода.

В последнее время появились разработки катализаторов, позволяющие восстанавливать оксиды азота углеводородами (прежде всего пропан-бутаном) в присутствии кислорода [117, 118]. Пока эти разработки не вышли за уровень лабораторных испытаний. Катализаторы для такого процесса представляют собой цеолиты типа ZSM-5, промотированные медью, или перовскиты. Процесс осуществляется при температурах 450 - 800°C, времени контакта по катализатору - 0,2 - 0,3 с. Эффективность удаления NO_x достигает 95% при отношении концентрации оксидов азота и восстановителя (пропан-бутан) - 1 : 2 и содержания кислорода в очищаемых газах - 3 - 5%.

Селективное каталитическое восстановление (СКВ) в последние годы наиболее распространено для очистки газов от NO_x. Особенностью этого процесса является взаимодействие восстановителя с оксидами азота в присутствии кислорода. Таким восстановителем, широко применяемым в промышленных условиях, является аммиак [119, 120]. Помимо газообразного аммиака в процессах СКВ могут использоваться также аммиакообразующие реагенты. Это растворы аммиака [121]; аммиачная вода, распыляемая в потоке горючего газа, капли находятся в контакте с газом 2 - 10 с до попадания на слой катализатора [122] или просто жидкий аммиак [123]. Аммиак может быть получен и перед слоем катализатора за счет конверсии метана [124]. Для селективного восстановления NO_x предложен также сероводород [125]. Количество вводимого восстановителя зависит от концентрации оксидов азота и необходимой степени очистки [126]. Кроме того иногда аммиак вводят в значительном избытке по отношению к NO_x (при очистке горячих дымовых газов), чтобы одновременно связать присутствующий в газах диоксид серы в сульфат и/или сульфит аммония [127].

Основными реакциями, протекающими при восстановлении оксидов азота в кислородсодержащей среде, являются следующие:



Для эффективной очистки газов используют данные по кинетическим зависимостям скорости восстановления NO_x от различных параметров.

Оптимальной для протекания реакций восстановления в зависимости от катализатора и носителя считается температура 200 - 400°C. Так, максимум конверсии NO на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ наблюдается при 300°C; при использовании $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ оптимальные температуры для восстановления NO_x составляют 400°C. Максимальная активность в реакции восстановления NO аммиаком на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается при 310°C [128].

Каталитическая активность в реакциях восстановления убывает в ряду [129]: $\text{Pt} < \text{MnO}_2 < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{CuO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{CoO}_3$.

Основными промышленными катализаторами селективного восстановления оксидов азота аммиаком являются ванадийсодержащие катализаторы [130]. Пентоксид ванадия имеет высокую активность при относительно низких температурах (< 400°C), значительную устойчивость к воздействию оксидов серы. Это свойство катализатора делает его пригодным для обезвреживания газов ТЭС [116].

Особенностью реакции (8) является значительное влияние кислорода на скорость ее протекания [131]. При изменении концентрации O_2 от 0,1 до 1,0% скорость восстановления резко увеличивается на различных катализаторах (рис. 3.2) [116]. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода не сказывается на скорости реакции восстановления NO. На реакцию восстановления NO_2 аммиаком присутствие кислорода не влияет [132]. В кислородсодержащей среде аммиак может окисляться по реакциям (10) - (12). На V_2O_5 окисление NH_3 до N_2 начинается при $T > 220^\circ\text{C}$; при $T > 350^\circ\text{C}$ появляется небольшое количество N_2O , окисление аммиака до NO протекает с заметной скоростью при $T > 450^\circ\text{C}$ (рис. 3.3). Такое распределение продуктов окисления аммиака обуславливает особенности протекания реакции восстановления NO (рис. 3.4). Степень восстановления NO увеличивается с ростом отношения NH_3/NO_x . В условиях отсутствия реакции окисления аммиака максимум конверсии NO наблюдается при мольном отношении $\text{NH}_3 : \text{NO}$, равном единице, что соответствует стехиометрии реакции восстановления NO по уравнению (8) [134]. Максимальной конверсии диоксида азота отвечает мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{NO}_2$ равное 1,3; т.е. восстановление NO_2 протекает по реакции (9) [132].

Для смеси NO_2 и NO оптимальное отношение $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ зависит от отношения $\text{NO}_2 : \text{NO}$ и изменяется от 1 до 1,3. При $\text{NO}_2 : \text{NO} < 1$ конверсия NO_x линейно зависит от отношения NH_3 к NO, при $\text{NO}_2 : \text{NO} > 1$ отклоняется от линейной зависимости [135]. При малых объемных скоростях (10000 ч^{-1}) и росте температуры $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ оказывает более сильное влияние на конверсию NO_x , так как при этом увеличивается вклад конкурирующей реакции окисления NH_3 , что при небольших избытках NH_3 приводит к быстрому снижению степени конверсии NO_x [136, 137].

Учитывая, что степень очистки газов от NO_x зависит от избытка аммиака, предлагается, например, разделить очищаемый газ на два потока, в один из которых аммиак вводят с избытком, а в другой - с недостатком или в стехиометрическом соотношении [138]. После пропускания потоков через слои катализатора они объединяются. Для улучшения степени очистки газов применяют периодическое изменение расхода аммиака на входе в слой катализатора: NH_3 дозируют то выше стехиометрически необходимого количества, то ниже [139].

В экспериментальных работах также установлено, что скорость восстановления NO_x зависит от соотношения в газе $\text{NO} : \text{NO}_2$. Это использовано в заявке [140], где предлагается осуществлять в потоке очищаемого газа испарение азотной кислоты до установления соотношения $\text{NO}_2 : \text{NO}$ 0,9 - 1,1, а для очистки газов, богатых NO_2 , использовать первоначальное восстановление диоксида азота метанолом, пока отношение $\text{NO}_2 : \text{NO}$ не достигнет оптимального значения, после чего в газ вводят аммиак и проводят селективное восстановление [141].

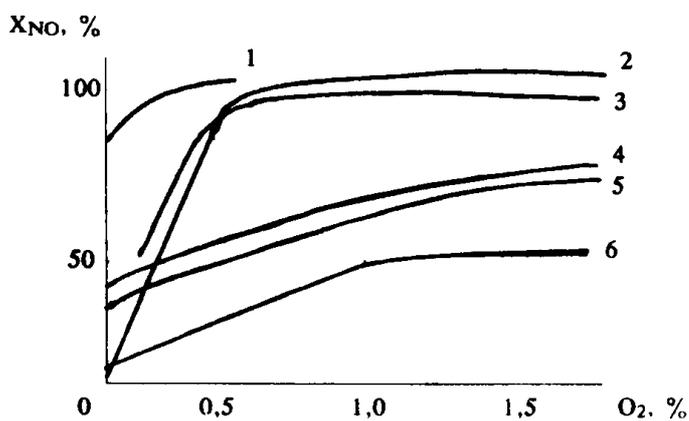


Рис. 3.2. Влияние концентрации O_2 на степень превращения NO [116]:

1 - V_2O_5/TiO_2 ; 2 - цеолит; 3 - CuO/Fe_2O_3 ; 4 - $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$; 5 - $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al_2O_3$; 6 - V_2O_5 . На катализаторе 1 - 5 измерения проводились при $400^\circ C$, на катализаторе 6 - при $250^\circ C$ в проточно-циркуляционном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

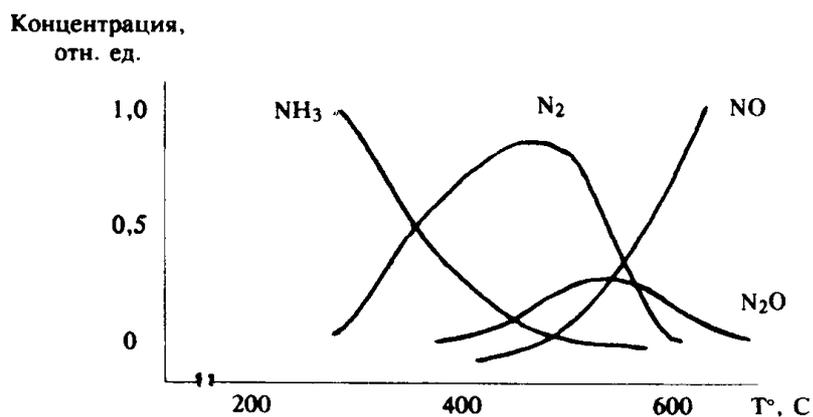


Рис. 3.3. Окисление NH_3 на V_2O_5 [133]

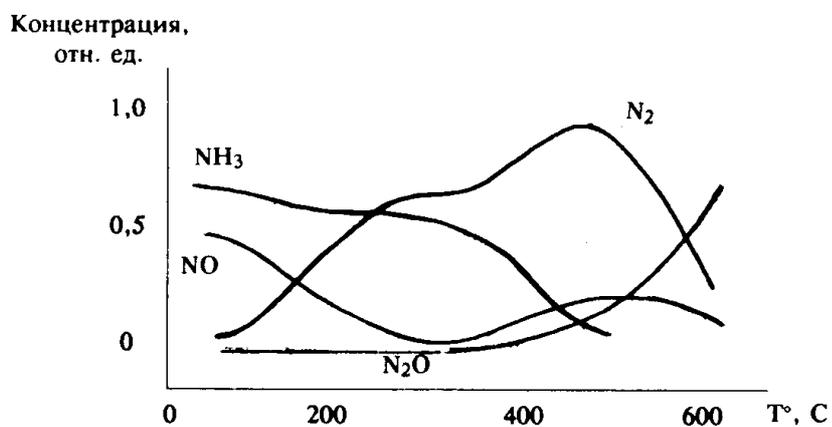
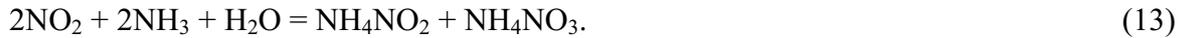


Рис. 3.4. Восстановление NO на V_2O_5 в присутствии кислорода [133]

При осуществлении процессов СКВ возможно протекание побочных реакций, приводящих к образованию аммонийных солей. Прежде всего необходимо учитывать возможность образования в газовой фазе нитритов и нитратов аммония по реакции



накопление которых крайне нежелательно с точки зрения взрывобезопасности процесса [120]. Протекание этой реакции определяется главным образом температурой, временем контакта и концентрацией газовых компонентов [142]. На **рис. 3.5** область образования нитрата аммония располагается справа от кривых граничных парциальных давлений NH_3 и NO_2 . Независимо от концентрации NO_2 и O_2 для каждой температуры имеется значение парциального давления NH_3 , ниже которого соли аммония не образуются. Наличие паров воды увеличивает скорость реакции и соли образуются при меньших концентрациях NO_2 для данного времени контакта (см. рис. 3.5).

Соли, прежде всего сульфат аммония, могут образовываться не только в слое катализатора, но и в газоходах после каталитического реактора. Для борьбы с этим явлением предложено устанавливать на выходе из реактора вращающийся теплообменник Юнгстрема [143]. Отложение солей в этом случае понижается за счет стробирующего эффекта. В рекуперативных теплообменниках отложения сульфата аммония разрушают механически - вводя в поток газа стальные шарики [144].

Таковы основные особенности протекания процесса селективного восстановления оксидов азота аммиаком на различных катализаторах, которые необходимо учитывать при разработке и эксплуатации установок очистки газов, содержащих оксиды азота.

Основные области применения методов СКВ - это очистка отходящих газов от NO_x в производстве азотной кислоты и дымовых газов при сжигании топлива. Общая доля установок селективного каталитического восстановления NO_x в дымовых газах в Японии и США оценивается в 65% (от общего числа установок очистки от NO_x) [81]. По некоторым оценкам, к 2000 г. треть всего производства аммиака в США потребует для селективного каталитического восстановления NO_x [116].

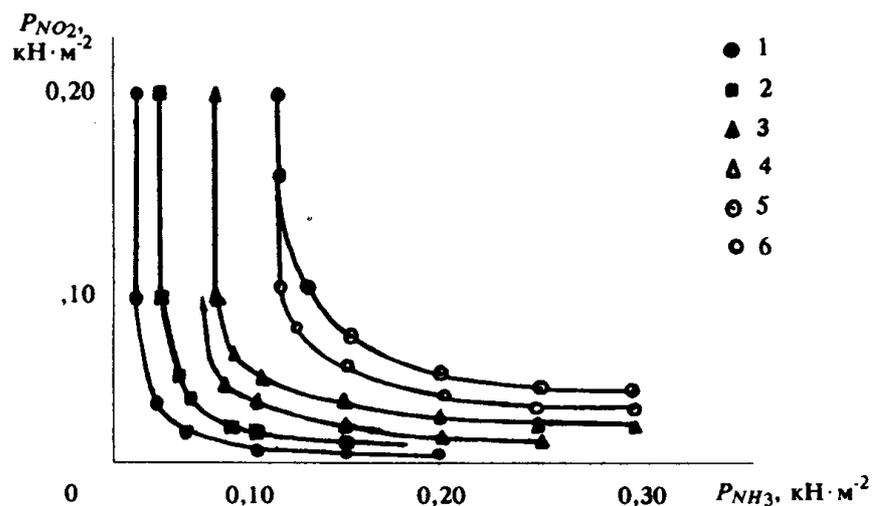


Рис. 3.5. Граничные парциальные давления NO_2 и NH_3 для образования нитрата аммония. Время контакта газов в реакторе - 5000 с [142]:

1 - температура 403 К, водяные пары отсутствуют; 2 - температура 413 К, водяные пары отсутствуют; 3 - температура 423 К, водяные пары отсутствуют; 4 - температура 423 К, давление водяных паров 0,8 кПа; 5 - температура 433 К, водяные пары отсутствуют; 6 - температура 433 К, давление водяных паров 0,8 кПа.

Применение метода СКВ для очистки газов ТЭС имеет ряд особенностей, связанных с запыленностью отходящих газов, их сравнительно высокой температурой, а также содержанием в них диоксида серы. Эти особенности обуславливают работы по созданию значительного разнообразия технологических схем.

Существует несколько способов размещения каталитического реактора в газовом тракте котельной установки (рис. 3.6). На практике наиболее широко используется схема размещения реактора СКВ после экономайзера (см. рис. 3.6б). В этом случае высокая температура позволяет обойтись без дополнительного подогрева газов, однако значительное количество пыли и диоксида серы создает трудности очистки. Наличие в отходящих дымовых газах SO_2

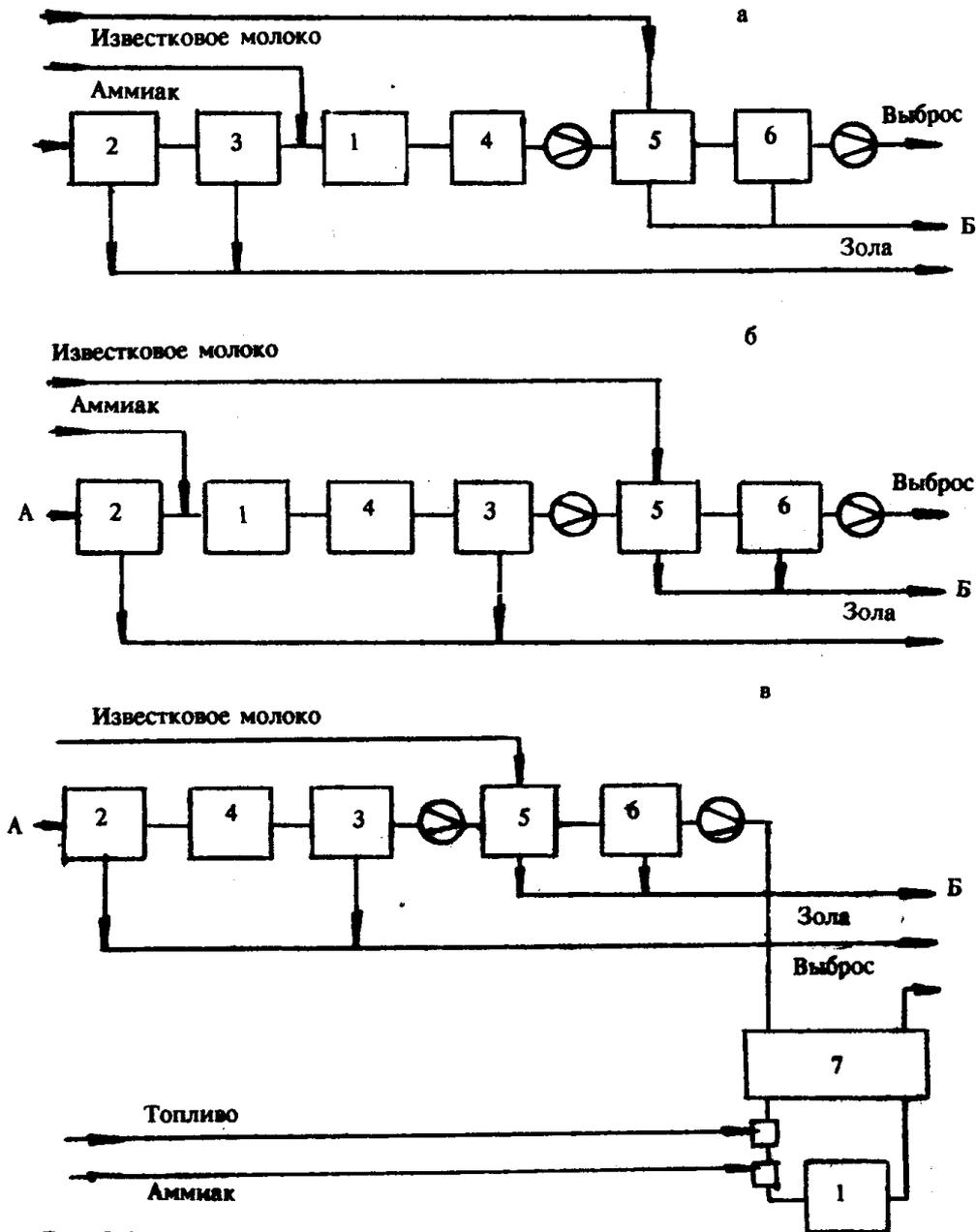


Рис. 3.6. Размещение реакторов СКВ в газовом тракте котельной установки [130]:

1 - реактор; 2 - котел; 3 - электрофильтр; 4 - воздушонагреватель; 5 - десульфуризационная установка; 6 - рукавный фильтр; 7 - теплообменник.
а, б - схемы соответственно с мало- и высокозапыленными газами; в - схема с расположением реактора после пыле(серо)очистки.
А - газ на очистку; Б - продукты десульфуризации.

приводит к дезактивации катализатора в результате блокировки активного компонента сульфатами аммония. Высокая запыленность дымовых газов ведет к эрозионному износу катализатора и его механическому разрушению. Эти факторы значительно сокращают срок службы катализатора, снижают степень очистки от NO_x . Поддержание высокой эффективности очистки газов возможно лишь за счет специальных мер при эксплуатации установки. Так, для удаления сульфатов аммония разработаны способы промывки установки водными растворителями. Процессы СКВ запыленных газов ТЭС могут быть реализованы лишь на катализаторах с керамической сотовой структурой (блоках) при высоких линейных скоростях, доходящих до 60 м/с [145]. Сотовая структура имеет стенки одинаковой толщины, образующие каналы по всей длине с гидравлическим диаметром 2 - 30 мм. Порозность такого блока составляет 50 - 80%. Переработка газа при высоких линейных скоростях исключает забивание каналов пылью. Высокая порозность блоков и большой гидравлический диаметр каналов обеспечивают незначительное сопротивление контактных аппаратов газоочистки (не более 200 мм вод. ст.). Иногда вместо керамических блоков для обработки запыленных газов активный компонент наносят на поверхность металлических пластин [146] или теплообменных трубок [147].

Серьезной проблемой для такой схемы является дезактивация катализатора в ходе процесса СКВ. Для восстановления активности катализатора периодически создают повышенное содержание водяного пара (до 5 - 60%) в очищаемых газах, а температуру поддерживают в это время в слое катализатора равную 300 - 450°C [148]. Для обеспечения непрерывности очистки процесс можно осуществлять в нескольких параллельно работающих реакторах, что позволяет в одном (или нескольких) вести регенерацию катализатора, а в остальных - очистку [149]. Непрерывность процесса можно обеспечить также за счет периодического изменения мест ввода аммиака, что достигается, например, вращением слоя катализатора [150].

Причиной снижения активности катализатора может являться также его механический износ, что имеет место при очистке горячих запыленных газов. Для того, чтобы защитить катализатор, используют установку в каталитическом реакторе наклонных опорных решеток [142] или защиту катализатора специальными сетками, задерживающими пыль [151]. Для того, чтобы пыль не накапливалась в слое блочного катализатора, осуществляют меры по интенсификации процессов массообмена в каналах блока. Это достигается использованием пересекающихся каналов с переменным сечением [152].

Вариант размещения СКВ после электрофильтра (см. рис. 3.6а) еще не получил достаточно широкого распространения на практике, так как проблема создания высокотемпературных электрофильтров полностью не решена.

Дымовые газы ТЭС перед очисткой от NO_x могут быть очищены от пыли и диоксида серы для увеличения срока службы катализатора (см. рис. 3.6в). Однако это приведет к их охлаждению и резко увеличит стоимость их денитрификации (примерно на 30%) за счет повторного нагрева. Для нагрева может быть использован движущийся слой катализатора (в частности кокс) [153]. Теплоноситель может использоваться также следующим образом. Два теплообменника устанавливают до и после каталитического реактора, а теплоноситель циркулирует между этими двумя теплообменниками [154]. Для нагрева может быть использован процесс СКВ в слое движущегося катализатора [155], причем газ подают навстречу движущемуся слою.

Для всех рассмотренных технологических схем очистки дымовых газов от NO_x характерны общие проблемы.

Смешение аммиака с потоком очищаемого газа значительно влияет на эффективность процесса очистки. Обращает на себя внимание использование распределенного ввода аммиака. В этом случае слой катализатора делят на несколько частей, а аммиак вводят перед каждым слоем [156, 157]. Для увеличения степени очистки в целом предлагается или обеспечить степень превращения на каждой из частей слоя 67% [157] или большую часть NH_3 дозировать перед последней частью слоя катализатора [156].

В случае изменения расходов газа и/или содержания в них оксидов азота, наличие нескольких частей слоя катализатора и ввод NH_3 перед каждым из них позволяют осуществлять управление процессом за счет перераспределения потока газа путем байпаса [158, 159].

Обеспечение однородного смешения незначительных количеств аммиака с большими объемами отходящих газов требует специальных технологических приемов. Для этого используют, например, часть основного потока, которую смешивают сначала с аммиаком, а затем уже с основным потоком [160]. Для этих же целей служит установка в газоходе после ввода аммиака специальных перегородок, увеличивающих турбулизацию потока [161, 162]. По мнению авторов заявки [163], ввод аммиака при перепаде давления между частями слоя катализатора также улучшает перемешивание восстановителя и очищаемых газов.

Используемый для восстановления оксидов азота аммиак хорошо адсорбируется на ряде катализаторов. Это используется для организации процесса СКВ, например, путем адсорбции аммиака на холодном участке слоя катализатора, после нагрева которого аммиак десорбируют и используют для восстановления [164]. Катализатор СКВ может играть роль одновременно и адсорбента для NO_x [165]. В этом случае для того, чтобы катализатор не окислял аммиак его регенерацию (восстановление поглощенных оксидов азота) не проводят до конца, а ограничивают величиной 60 - 70%. К сожалению, NH_3 не только адсорбируется на катализаторе, но и хорошо поглощается золой, содержащейся в очищаемых дымовых газах. Для того чтобы устранить это, золу подвергают термообработке, а выделившийся аммиак вновь подают на восстановление [166]. Для удаления остаточного аммиака (после восстановления NO_x) используют установку дополнительных слоев катализатора, на котором проводят его окисление преимущественно до азота [167 - 169].

Основными направлениями повышения экономичности СКВ являются уменьшение энергозатрат и разработка способов регенерации катализатора при снижении его активности.

Для повышения экономичности процессов СКВ на ТЭС в настоящее время применяют вращающиеся теплообменники (см. рис. 3.6в) [120]. Отходящие дымовые горячие газы с температурой 350 - 400°C смешивают с аммиаком и подают на вращающийся пластинчатый реактор-теплообменник, после прохождения которого очищенные от NO_x газы могут идти для удаления пыли и диоксида серы. Свежий воздух для процесса горения поступает в это время в другую половину реактора-теплообменника, где нагревается и подается в печь. Теплообменник вращается таким образом, чтобы обеспечить почти постоянную температуру по всему объему.

Катализаторы позволяют проводить процессы восстановления при низких температурах (150 - 180°C) в том случае, если будут обеспечены условия, исключающие накопление аммонийных солей (например, нитрата аммония). Это можно добиться за счет непрерывного или периодического ввода в реактор веществ, способствующих разложению названных солей (спирты, альдегиды, кетоны, сложные и простые эфиры, а также предельные углеводороды) [170]. Разложить накопившиеся аммонийные соли и восстановить активность катализатора удастся за счет периодического удаления его из зоны реакции и регенерации в отдельном аппарате [171] или разделения слоя катализатора на несколько частей при определенном расходе NH_3 перед каждым слоем [116, 119].

При восстановлении нитрозных газов, не содержащих кислород, необходим ввод дополнительных реагентов, позволяющих поддерживать катализатор в окисленном состоянии и, следовательно, вести процесс при относительно низких температурах. В качестве таких окислителей используют, например, кислород [172], перекись водорода [173]. Ввод последней позволяет одновременно ускорить доокисление избыточного аммиака и устранить его появление на выходе из реактора.

Катализатор, работающий на смесях с высоким содержанием золы и оксидов серы, должен обеспечивать высокую степень очистки от NO_x и одновременно в наименьшей степени окислять SO_2 в SO_3 , так как может иметь место кислотная коррозия воздухоподогревателя. Кроме того, при $T < 300^\circ\text{C}$ в коммуникациях отлагаются сульфаты аммония. Опыт эксплуа-

тации установок денитрификации газов ТЭС в Японии показал, что для обеспечения интервала между чистками коммуникаций газового тракта в 6000 ч остаточная концентрация NH_3 должна быть менее 5 ppm [174].

Можно выделить два вида катализаторов - формованные и пластинчатые. Первые имеют каналы сотовидной, квадратной (наиболее распространенной) или треугольной формы. Пластинчатые катализаторы представляют собой блоки параллельных пластин с рифленой поверхностью [146]. Размеры каналов для катализаторов, используемых в запыленном газовом потоке, - 6 - 16 мм, в обеспыленных газах - 3 - 10 мм. Внешняя удельная поверхность блоков $> 1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Высокая порозность блоков (50 - 80%) и большой гидравлический диаметр каналов обеспечивают незначительное сопротивление контактных аппаратов газоочистки (не более 200 мм вод. ст.).

Катализаторы, приготовленные методом смешения, имеют большие преимущества перед нанесенными катализаторами при использовании их в запыленном газовом потоке, когда скорость износа существенна. Наибольшее распространение в Японии получили катализаторы с использованием в качестве носителя TiO_2 , активной фазы V_2O_5 и W_2O_3 . В США и Европе развиваются каталитические системы на основе цеолитов и других типов катализаторов [175]. Эти катализаторы имеют гораздо меньшее распространение, чем оксидованадиевые. Следует упомянуть разработки, представленные в табл. 3.2.

Основные требования, предъявляемые к катализаторам СКВ промышленностью, можно свести к следующим [175]: высокая активность и селективность в реакциях восстановления NO_x при возможно низких температурах; низкая активность в реакциях окисления SO_2 в SO_3 ; медленная дезактивация; коррозионная устойчивость; механическая прочность и устойчивость к температурным колебаниям; низкое гидравлическое сопротивление.

Продление срока службы катализатора, уменьшение его удельных загрузок возможно при переработке дымовых газов, предварительно очищенных от пыли и SO_2 . Это потребует значительных энергозатрат на подогрев газов перед установкой СКВ.

Экономические аспекты очистки дымовых газов от NO_x . Капитальные затраты на очистку методом СКВ дымовых газов на энергоблоках составляют от 50 до 120 DM/кВт. Они возрастают почти линейно с ростом мощности энергоблока. Удельные затраты снижаются с ростом единичной мощности. Это происходит довольно резко в диапазоне 100 - 300 МВт и слабо при дальнейшем увеличении мощности. Размещение каталитического реактора после сероочистки повышает эксплуатационные расходы на денитрификацию газов на 20 - 30% [19].

По данным немецких специалистов, средние капитальные затраты на установку СКВ для угольной ТЭС составляют от 5 до 6 млн DM на 100 МВт (для сероочистки мокрым известняковым методом аналогичные затраты оцениваются в 20 млн DM) [177].

Т а б л и ц а 3.2

Перспективные катализаторы процессов СКВ

Активный компонент катализатора, носитель	Температура процесса, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Современное состояние и ограничения
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	285-400	4000	Малая запыленность очищаемых газов, $\text{SO}_2 < 500 \text{ ppm}$, появление N_2O при повышении температуры [130, 175]
$\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	300-400	5000-6000	Высокая стоимость; необходимость промышленных испытаний [130, 176]

Распределение затрат на создание установки СКВ на примере Германии по отдельным составляющим приведено ниже [175], %:

- технологическое оборудование	29,0
- металлоконструкции	9,5

- хранилище аммиака	7,0
- газоходы, клапаны	5,0
- система автоматического управления	2,0
- катализатор	38,0
- прочее	9,5.

Стоимость катализатора составляет от 25 до 45 тыс. DM/м³ [130].

В целом мероприятия по снижению выбросов NO_x можно характеризовать следующими затратами [69]:

- первичные мероприятия, связанные с изменением топочного процесса	0,5 - 10 дол/кВт;
- селективная гомогенная очистка	10 - 20 дол/кВт;
- селективное каталитическое восстановление	50 - 100 дол/кВт.

Экономические оценки создания установок СКВ на отечественных тепловых станциях можно получить из технических предложений, выполненных Уралгипрохимом на основе исходных данных Института катализа СО РАН для новой ТЭЦ (г. Пермь).

Очищаемые дымовые газы проходят стадию концентрирования путем электроциклической газоочистки. После концентрирования объем газов составляет 33,5 тыс. м³/ч с содержанием оксидов азота 21,4 г/м³ и температурой 29°C. Для очистки данных газов применяется селективное каталитическое восстановление аммиаком. При подготовке технических предложений рассмотрены два варианта: 1 - с использованием в качестве восстановителя испаренной аммиачной воды; 2 - газообразного аммиака.

Технико-экономические показатели установки приведены в **табл. 3.3**.

Промышленное применение СКВ для денитрификации дымовых газов. Метод СКВ является наиболее распространенным способом удаления NO_x из дымовых газов в Японии и Германии.

В Японии в 1985 г. общая численность установок денитрификации газов составляла более 200 на ТЭС общей мощностью 35000 Мвт [178]. Это позволило уменьшить выброс NO_x в атмосферу с 2 млн т до 1,3 млн т.

В Германии 93% всех действующих установок очистки дымовых газов от NO_x используют аммиачно-каталитический метод (SCR). Характеристика мест размещения установок и применяемого способа дана в **табл. 3.4**.

В остальных странах Европы (Дания, Нидерланды, Австрия) в 1988 г. было всего 9 установок очистки дымовых газов от NO_x.

В качестве примера реализации установок СКВ приведем данные работы [180]. В 1986 г. была введена в эксплуатацию установка СКВ отходящих газов сжигания каменного угля на блоке мощностью 700 МВт. Производительность установки по газу составляет 2,3·10⁶ м³/ч. Установка смонтирована после экономайзера на газах с температурой 300 - 400°C. Схема упаковки каталитических элементов в реакторе показана на **рис. 3.7**. Общая загрузка катализатора составляет 820 м³, вес примерно 700 т. Гарантированная очистка от NO_x составляет 80% (с 800 мг/м³ до 200 мг/м³) при проскоке аммиака не более 1 - 2 ppm. Для распыления аммиака использовался дополнительный воздух в количестве 1 - 1,5% расхода дымовых газов, что обеспечивало эффективное смешение аммиака с дымовыми газами. Средняя линейная скорость в реакторе составляла 9 м/с. Концентрация NO_x на выходе колебалась от 81 мг/м³ до 218 мг/м³ (среднее значение - 148 мг/м³).

В Германии строительство установок СКВ разворачивается высокими темпами. Характеристика размещения заказов на изготовление установок и катализатора приведена в **табл. 3.5**.

Т а б л и ц а 3.3

Технико-экономические показатели установки СКВ, без учета затрат на стадию предварительного концентрирования газа (в ценах 1991 г.)

Показатель	Вариант 1	Вариант 2
Объем газов на очистку, тыс. м ³ /ч	33,5	33,5
Содержание NO _x , г/м ³	21,4	21,4
Годовая масса перерабатываемых оксидов азота, т	4490	4490
Годовой расход материалов и энергоресурсов		
- аммиачная вода 25% NH ₃ , м ³	12560	—
- аммиак, т	—	3158
- катализатор, т	1,5	1,5
- пар насыщенный, P = 6 атм, Гкал	974	2398
- электроэнергия, тыс. кВт/ч	1524	944
Стоимость годового расхода материалов и энергоресурсов, тыс. руб.		
- аммиачная вода	10846	—
- аммиак	—	10000
- катализатор	226	226
- пар, P = 6 атм	11	27
- электроэнергия	39	34
Капитальные вложения, всего, тыс. руб.	930	1832
в том числе:		
- строительные работы	356	891
- монтажные работы	151	241
- оборудование	409	677
Годовые эксплуатационные расходы, тыс. руб.	12320	11792

Т а б л и ц а 3.4

Характеристика мест размещения установок и применяемых методов [179]

Место размещения установок и применяемый метод	Число установок, шт.	% от общего числа
Высокозапыленные газы	58	47,6
После сероочистки	52	42,6
Малозапыленные газы	4	3,3
После мазутных и газовых котлов	8	6,5
Некаталитическое восстановление аммиаком	5	3,8
Сорбционно-каталитический способ на активированном коксе	4	3,3

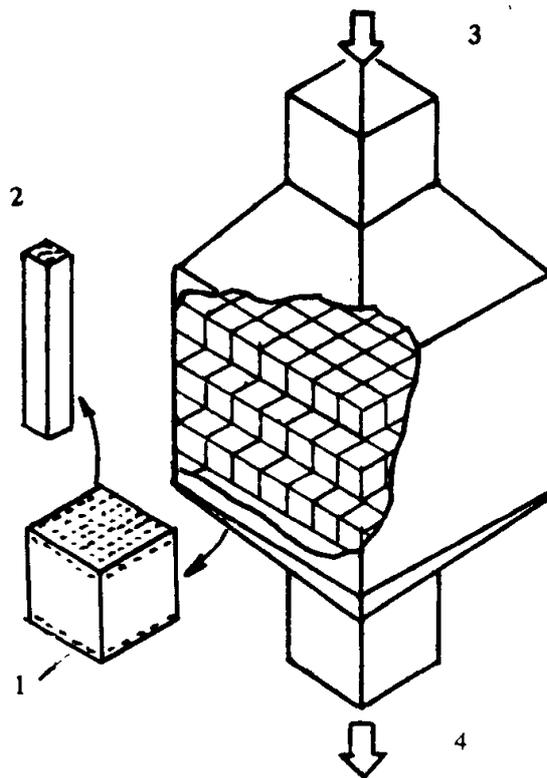


Рис. 3.7. Схема загрузки реактора:

1 - упаковка катализатора; 2 - ячейка в сотовом катализаторе; 3 - неочищенный дымовой газ; 4 - чистый дымовой газ.

Т а б л и ц а 3.5

Заказы на изготовление каталитических установок
и катализаторов очистки газов от NO_x в Германии [181], МВт

Фирма	Эквивалентная мощность заказанных установок	Заказ на катализатор для установок мощностью
Lenfjes/Uhde	7000	2000
Deutsche Babcock	5000	—
Steinmuller	3600	—
EVT	3600	—
Siemens/KWU	—	2500
Huls	—	1200
BASF	—	1100

Примерный объем заказанного катализатора 10 тыс. т на эквивалентную электрическую мощность около 20 тыс. МВт.

В заключение раздела приведем список (табл. 3.6) иностранных фирм, поставщиков того или иного оборудования, связанного с уменьшением выбросов оксидов азота в атмосферу. Данный список не полный. Стремительное развитие рынка газоочистного оборудования постоянно вносит в этот перечень новых производителей.

Т а б л и ц а 3.6

Фирмы поставщики в области технических средств снижения выбросов NO_x

Установки селективной каталитической очистки	Катализаторы для установки СКВ	Установки селективной некаталитической очистки
США		
Advantcd. Ind; Grown Andersen; Johnson Matthey CSD; Norton		Exxon; Shell Oil
ФРГ		
Deutsche Babcock; GFA Energiotechnik; Johnson Matthey; KRC Umweltechnik; Siemens; Steinmuller; Lentjes/Unde	Lentjes/Unde; Siemens/KWU; Steinmuller; Klocher-geotechnik; Huls; BASF; Didier Engineering	Humboldt-Deutz AG
Япония		
Mitsubishi; Hitachi Zosen; Nippon Cocan; Babcock Hitachi	Mitsubishi; Nippon Shokubai; Kagaku Kogyo Co.	Mitsubishi; Hitachi; Babcock Hitachi
Дания		
Haldor Topsøe		

3.2. Жидкофазные методы денитрификации газов

Поглощение оксидов азота из отходящих газов различными жидкими поглотителями является одним из распространенных и давно используемых в промышленности способов, в частности, для очистки вентиляционных выбросов. Методы, применяемые для вентиляционных газов с низким содержанием NO_x, могут быть достаточно успешно использованы и для очистки дымовых газов. Доступность методов абсорбционной очистки в большой мере определяется тем, что в отличие от большинства сухих способов, они не зависят от колебаний концентраций примеси на входе и не требуют применения высоких температур.

Прежде чем перейти к описанию конкретных методов очистки, подчеркнем, что все жидкофазные методы можно разделить на два основных блока. Это наиболее освоенные, простые **абсорбционные методы без регенерации абсорбента**. Существенным их недостатком является образование отработанных абсорбционных растворов, требующих дальнейшей переработки. Указанный недостаток нерегенеративных способов часто переносят на все жидкофазные методы, что в корне не верно. Ко второй, менее многочисленной, группе относятся **абсорбционные методы с регенерацией абсорбента**, т. е. когда абсорбент циркулирует по замкнутому контуру. Из системы выводятся только продукты утилизации. Это безусловно более перспективные способы, так как позволяют утилизировать оксиды азота в виде товарных продуктов и не создают массовых стоков.

Кроме общего разделения жидкофазных методов на два основных блока, для понимания физико-химических основ рассматриваемых процессов, можно предложить следующую классификацию абсорбционных методов очистки газов от NO_x:

- **окислительно-абсорбционные**, когда окисление NO проводится в газовой фазе перед стадией абсорбции с использованием таких окислителей, как O₂, O₃, Cl₂, ClO₂, Cl₂O, воздух, пары HNO₃ и т. п.;

- **абсорбционно-окислительные**, когда окислитель дозируется в сорбционный раствор. В качестве окислителей используют довольно широкий спектр соединений: KBrO₃, KMnO₄,

H_2O_2 , H_2O_2 в виде клатрата с мочевиной, Na_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO (по убыванию окислительной способности);

- **окислительно-абсорбционно-восстановительные**, когда для увеличения эффективности извлечения NO_x из газа проводят окисление NO в газовой фазе до оптимального соотношения $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1$, а восстановитель входит в состав сорбционного раствора;

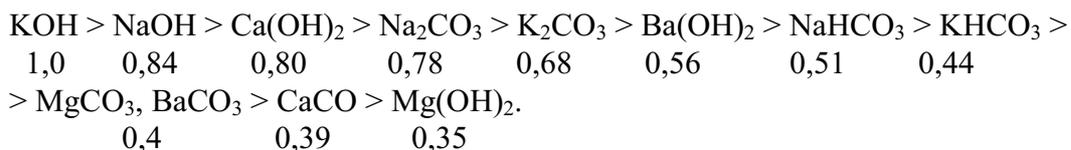
- **абсорбционно-восстановительные**, из восстановителей применяют NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сульфамиловую кислоту, гидроксилламин, сульфокислоту, формиат аммония, цианамид кальция, комплекс сульфата двухвалентного железа с гидразином, соли железа (II), комплекс железа (II) с ЭДТА, сульфит-бисульфиты, тиокарбаматы, политионаты, тиосульфаты, фосфорную кислоту и ее соли, карбамид, амины и аминовые спирты.

При организации технологии очистки газов по типу двух первых групп основными конечными продуктами являются нитриты и нитраты, и как следствие возникает проблема утилизации образующихся стоков. Все эти процессы, как правило, относятся к нерегенеративным.

Третья и четвертая группы методов позволяют восстанавливать оксиды азота до молекулярного азота, а также получать ценные товарные продукты, например, удобрения для сельского хозяйства. Методы этих групп регенеративны и имеют бесспорное преимущество по той причине, что позволяют создавать варианты совместной очистки газов от оксидов серы и азота. Это играет существенную роль при коммерциализации технологий, так как существенно сокращает капитальные вложения на строительство установок по сравнению с последовательным совмещением установок очистки от SO_2 с установками очистки от NO_x , как это имеет место при создании технологий с использованием газофазных методов.

3.2.1. Нерегенеративные жидкофазные методы

Из методов этой группы наиболее широкое применение в промышленности получила абсорбция NO_x растворами различных щелочей. Сопоставительная оценка эффективности растворов щелочных поглотителей при абсорбции N_2O_3 показывает, что их активность убывает в следующей последовательности [182]:



Цифры под формулами характеризуют активность этих поглотителей относительно поглощающей способности раствора KOH .

С ростом концентрации щелочи скорость поглощения N_2O_3 вначале быстро возрастает, затем почти не изменяется. Исследования абсорбции NO_x показали, что оксиды азота не сразу реагируют со щелочью, а взаимодействуя с водой, образуют кислоты, которые затем реагируют со щелочью. В связи с этим, при щелочном поглощении оксидов азота большую роль играет массообмен; повышение эффективности массообменной аппаратуры может привести к интенсификации щелочной абсорбции. Максимальные достигнутые объемные коэффициенты скорости абсорбции NO_x щелочными растворами в различных аппаратах уменьшаются в следующей последовательности: трубы Вентури > газлифты > пенные аппараты > провальные ситчатые и решетчатые тарелки > скрубберы. Последние, в том числе и с плоскопараллельной насадкой, как правило, характеризуются низкими коэффициентами абсорбции [182].

Анализируя возможности применения методов абсорбционной очистки дымовых газов растворами щелочей следует отметить:

- при очистке газов с низкими концентрациями NO_x необходимо решить вопрос об использовании или переработке, образующихся нитрит-нитратных щелоков;

- эффективные абсорбенты: как едкий калий и натрий, для очистки дымовых газов используются ограничено из-за их высокой стоимости.

Учитывая эти обстоятельства, для очистки дымовых газов можно рекомендовать абсорбенты на основе соединений кальция и магния. С их помощью можно осуществлять очистку дымовых газов от SO_x и NO_x . Т. е. их применение предпочтительно на объектах, использующих серосодержащее топливо: уголь, мазут и т. п. Эти процессы относятся к способам первого поколения и достаточно хорошо описаны в литературе, в частности, в работе [2] детально охарактеризованы как химия процессов известковой и известняковой очистки, так и организация технологических схем, включая варианты аппаратного оформления.

Наиболее целесообразно, на наш взгляд, для этого класса процессов рассмотреть методы очистки от оксидов азота растворами аммиака или карбоната аммония [183, 184], относящихся к группе окислительно-абсорбционных методов.

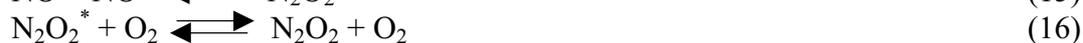
Прежде чем перейти к описанию технических тонкостей технологии процесса останова на окислении монооксида азота кислородом. Данный окислитель занимает особое место в ряду окислителей монооксида азота, так как используется для окисления NO в газовой и в жидкой фазах и наиболее изучен.

Долгое время считалось общепринятым, что процесс окисления NO в NO_2 является чисто гомогенным, и скорость этой реакции, в случае ее обратимости, определяется уравнением третьего порядка:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = K_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} - K_2 C_{\text{NO}_2}^2, \quad (14)$$

где K_1, K_2 - константы скорости прямой и обратной реакций.

Последующими исследованиями было установлено, что скорость окисления NO пропорциональна поверхности контакта газа с жидкостью. При наличии в окислительном объеме насадки, в частности стеклянной ваты (вследствие чего поверхность в этом объеме увеличивается в сотни раз), скорость окисления NO значительно возрастает. Положительное влияние развитой поверхности на скорость окисления вытекает также и из работ Г.К. Борескова с сотрудниками, изучавших влияние твердых катализаторов на скорость окисления NO [111 185]. Было установлено, что NO и O_2 в совершенно сухом состоянии не взаимодействуют друг с другом, т.е. окисление не протекает в отсутствие паров воды. Все это позволило утверждать [186], что на поверхности раздела фаз с большой скоростью возникает димер N_2O_2 , т. е. протекает гетерогенная реакция, а затем N_2O_2 окисляется в NO_2 - гомогенная реакция. NO_2 образуется только при окислении димерных молекул, вероятность возникновения которых быстро уменьшается с повышением температуры. Реакция окисления NO идет по следующей схеме:



При низких парциальных давлениях реакции (16) и (17) могут лимитировать процесс. В целом можно отметить следующие моменты.

Окисление NO кислородом до N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 происходит с достаточно высокой убылью энергии, особенно до NO_2 . Повышение температуры снижает термодинамическую возможность окисления монооксида азота.

Экспериментально показано, что единственным фактором, определяющим кинетику окисления монооксида азота кислородом, является концентрация компонентов [187].

Вид кинетических кривых окисления NO в газовой и жидкой фазах позволяет предположить, что окисление NO в растворе и в газовой фазе описывается одним и тем же кинетическим уравнением. Однако скорость окисления в растворе значительно выше. Отношение констант скорости в жидкой и газовой фазах показывает, что скорость реакции окисления NO в газожидкостной среде в 600 раз выше, чем в газовой [188].

Процесс окисления в жидкой фазе кислородом лимитируется диффузией кислорода в раствор. Повысить скорость перехода NO и O_2 из газовой фазы в раствор можно увеличением поверхности соприкосновения фаз, что достигается применением высокоэффективной массообменной аппаратуры.

Окислительно-абсорбционный метод аммиачной очистки. При взаимодействии оксидов азота с водными растворами аммония образуется нитрит аммония, который является нестойким соединением и может разлагаться с выделением воды и молекулярного азота. Аммиачные методы не нашли применения для очистки газов на азотнокислых заводах, так как за счет разложения нитрита аммония происходят значительные потери связанного азота. Однако при очистке дымовых газов эти методы могут быть весьма полезны ввиду их большой эффективности, чем при использовании указанных щелочных растворов. Это объясняется тем, что процесс поглощения протекает одновременно и в жидкости, и в газовой фазе с образованием тумана растворов солей и аэрозолей нитрита и нитрата аммония. Суммарный процесс может быть условно представлен следующим уравнением:



На одной из действующих установок [105], предназначенной для очистки вентиляционных выбросных газов (рис. 3.8), в качестве поглотителя для оксидов азота высокой концентрации на первой ступени применяют 8 - 10%-й водный раствор NaOH. На второй ступени для доочистки низкоконцентрированного газа используют водно-аммиачный раствор, содержащий 1,5 - 2% аммиака.

В системе предусмотрена предварительная подготовка газа. Поступающие на очистку газы направляют в общий коллектор. Пройдя через регулятор напора, газ через магистральный клапан поступает в абсорбер первой ступени. Если температура газа ниже $0^\circ C$, его подогревают в теплообменнике, в межтрубное пространство которого подают пар.

Регулятор напора автоматически, независимо от давления в общем коллекторе, обеспечивает определенный равномерный расход газа в течение всего периода его подачи в абсорбер.

Если газ имеет температуру $250 - 350^\circ C$, он, как правило, содержит большое количество NO и поэтому, кроме охлаждения, нуждается в доокислении. С этой целью газ направляют через клапан в теплообменник 2, где предварительно охлаждают до температуры $20 - 30^\circ C$, и через регулятор напора газ поступает в доокислитель 5. Сюда же высоконапорным вентилятором через клапан подают воздух и кислород в количестве, необходимом для окисления монооксида азота.

Объем доокислителя рассчитан таким образом, что проходящий через него газ успевает окислиться не менее чем на 50%, что необходимо для успешной очистки газа щелочными растворами. Подготовленный к очистке газ по газоходу поступает в абсорбер первой ступени, выполненный в виде полого цилиндра из нержавеющей стали. Орошение абсорбера первой ступени осуществляют водным раствором NaOH из бака 7, а орошение абсорбера второй ступени 12 - раствором NH_4OH из бака 14. Рабочие растворы NaOH и NH_4OH приготавливают в баках 8 и 15 соответственно.

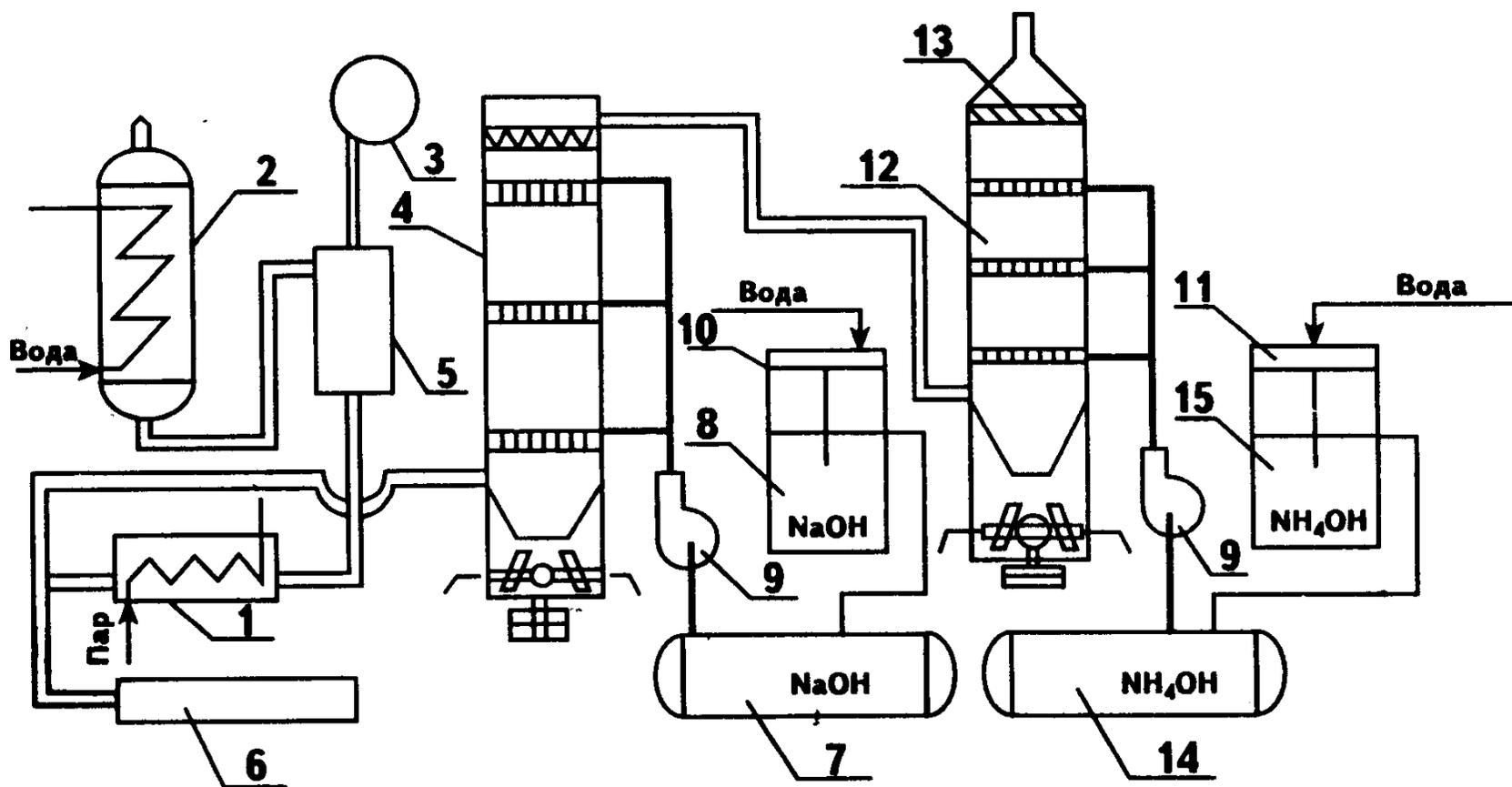


Рис. 3.8. Схема двухступенчатой промышленной установки для очистки газов от оксидов азота аммиачным методом [105]:

1, 2 - теплообменники; 3 - высоконапорный вентиль; 4, 12 - абсорберы; 5 - камера окисления NO; 6 - устройство для подачи газа; 7, 8, 14, 15 - баковая аппаратура для растворов; 10, 11 - уровнемеры; 13 - каплеотбойник.

Работа установки полностью автоматизирована. Уровень раствора в баках приготовления поддерживают уровнемерами. В целях предотвращения уноса брызг на абсорбере второй ступени предусмотрен капле-отбойник. Для очистки дымовых газов с низкими концентрациями оксида азота данная технологическая схема может быть существенно упрощена, так как отпадает надобность в первой ступени, предназначенной для очистки более концентрированных газов раствором NaOH.

Рассмотренный пример очистки относится к нерегенерационным методам окислительно-абсорбционного типа.

В заключение рассмотрения методов, в основе которых лежит промывка газов растворами щелочей, следует обратить внимание на один из ключевых моментов применимости данных способов.

Для обеспечения необходимой степени абсорбции NO_x растворами, содержащими щелочи, в поступающем газе обеспечивают и поддерживают эквимолярное соотношение NO : NO₂ = 1, как это вытекает из табл. 3.7, которая иллюстрирует зависимость степени абсорбции оксидов азота при различных отношениях NO : NO₂ в газе.

Учитывая то, что в реальных дымовых газах соотношение NO : NO₂ = 9 : 1, общая концентрация NO + NO₂ < 1% и аппараты для промывки больших объемов газа обеспечивают время контакта газ - жидкость не более 7 с можно предсказать, что максимальная степень абсорбции, без применения дополнительных технологических приемов, будет составлять 21%.

Применение крепких щелочных растворов малоэффективно для повышения степени абсорбции, но весьма полезно с точки зрения рециркулирующего раствора. Эффективность поглощения оксидов азота с концентрацией 0,12 - 0,5% с оптимальным соотношением NO : NO₂ = 1 составляет 64 - 70%.

Ко второй группе нерегенеративных методов относятся абсорбционно-окислительные методы. Ранее уже отмечалось, что скорость реакции окисления NO в газожидкостной среде выше, чем в системе газ - газ. Однако скорость реакции гомогенного окисления NO в жидкой фазе зависит от скорости диффузии окислителя в раствор. Этого можно избежать, если для окисления NO использовать раствор, содержащий растворенный окислитель. Испытанные окислители по своей активности по отношению к NO располагаются в следующий ряд: KBrO₃ > KMnO₄ > H₂O₂ > Na₂CrO₄ > (NH₄)₂Cr₂O₇ > K₂Cr₂O₇.

Т а б л и ц а 3.7

Степень абсорбции оксидов азота при отношении NO : NO₂, %
[105]

Отношение NO : NO ₂	2% NO + NO ₂	1% NO + NO ₂
0 : 100	44,7	33,0
19 : 81	52,8	41,0
25 : 75	54,0	44,2
50 : 50	61,6	54,0
65 : 35	61,2	53,0
75 : 25	51,0	47,0
81 : 19	40,0	39,2
90 : 10	21,0	21,0

* Абсорбент: 20%-й раствор NaOH.
Условия абсорбции: Температура - 25°C, время контакта - 7 с.

Другие окислители этого ряда окисляют монооксид азота с недостаточной для практических целей скоростью. Особое место занимает применение для этих целей солей кислородных кислот хлора и диоксида хлора.

Гипохлорит и хлорит натрия одновременно могут окислять не только NO и NO₂, содержащиеся в очищаемом газе, но и вновь образующийся диоксид азота. Эти процессы оканчиваются удалением оксидов азота в виде нитратов.

Несмотря на то, что гипохлорит натрия самый сильный окислитель среди солей кислородных кислот хлора, время контактирования газ - раствор является и для него основным фактором при определении процента удаления оксидов азота. Как правило, для практически полного удаления NO_x из отходящих газов с концентрацией NO_x > 1% время контакта составляет не менее 15 с для высокоэффективных массообменных аппаратов.

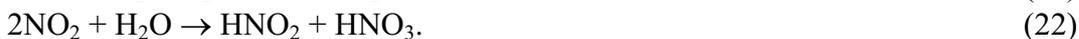
Для очистки газов, содержащих оксиды азота переменного состава, была разработана и испытана установка производительностью 2700 м³/ч, состоящая из двух абсорберов диаметром 1,4 м и высотой 4 м. Каждый абсорбер был заполнен метровым слоем полиэтиленовых колец. Орошение первого по ходу газа абсорбера осуществлялось смесью растворов NaOH и NaOCl, второго - раствором гидроксида натрия. Степень очистки газа от оксидов азота составляла 93,1 - 98,7% [104].

Среди различных абсорбентов-окислителей наиболее доступным и эффективным является перманганат калия. Скорость окисления NO растворами перманганата калия в интервале pH 4 - 9 примерно постоянна, за пределами этого интервала она снижается. Для газа содержащего от 1 до 10 г/м³ NO, при концентрации KMnO₄ в растворе от 6·10⁻³ до 3·10⁻¹ моль/л в слабокислой среде, в струйном абсорбере эффективность удаления оксида азота достигает 96 - 100%. Несмотря на это, широкому внедрению абсорбционно-окислительных методов препятствует высокая стоимость окислителей, трудность регенерации отдельных соединений (соли хрома, марганца) и проблемы утилизации уловленных продуктов, связанные с их ограниченной потребностью. Поэтому методы этой группы можно рекомендовать только для ограниченного использования, когда объемы отходящих газов не превышают 15 тыс. м³/ч, например, для мусоросжигающих установок.

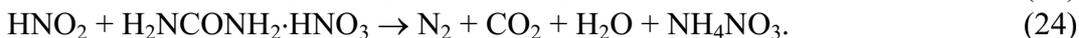
Одним из методов, который имеет смысл рассмотреть в группе нерегенеративных способов, является процесс восстановления оксидов азота в жидкой фазе карбамидом (мочевинной). Для повышения степени растворимости NO в жидкой фазе, содержащей карбамид, применяются технологии, отражающие окислительно-абсорбционно-восстановительные и абсорбционно-восстановительные процессы.

Согласно литературным данным [188, 189], при восстановлении оксидов азота водными растворами карбамида протекают следующие реакции.

Стадия абсорбции:

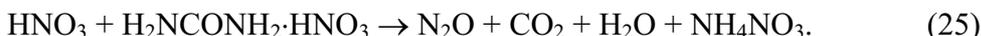


Стадия восстановления:



Т. е. образующаяся азотистая кислота реагирует с карбамидом или с его нитратом.

При избытке азотной кислоты нитрат карбамида восстанавливает азотную кислоту до азота:



Поскольку карбамид взаимодействует только с азотистой и азотной кислотами, оксиды азота перед очисткой предлагается доокислять до соотношения $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1$. Увеличение степени окисления NO_x от 0 до 0,071 вызывает рост степени восстановления от 4 до 60%. Степень восстановления NO_x зависит от времени контакта газа с жидкостью. При времени контакта, равном 1,4 с, степень восстановления составляет около 51%, а при времени контакта 1,9 с - 60%.

Щелочные растворы, содержащие карбамид, как правило, применяют для очистки отходящих газов от NO_x на предприятиях по производству азотной кислоты и для очистки различных вентиляционных выбросов.

Примером карбамидного способа обезвреживания отходящих газов в присутствии азотной кислоты в промышленном масштабе является процесс "Норкс-Гидро" (Норвегия), внедренный на трех заводах по производству азотной кислоты. Отходящие газы этих производств содержали соответственно, об. %: $0,15\text{NO}_x$ (25% NO_2); $0,2\text{NO}_2$ (35% NO_2); $0,09\text{NO}_x$ (40 - 45% NO_2). Концентрация оксидов азота при карбамидной очистке была снижена на 40%. Побочный продукт процесса - нитрат аммония [104, 190].

Варианты технологий с использованием карбамида в качестве восстановителя NO_x более подробно будут рассмотрены в разделе совместной очистки дымовых газов от NO_x и SO_2 . Здесь же можно отметить, что применение водных растворов карбамида с добавлением щелочных или кислотных агентов для очистки дымовых газов с концентрацией $\text{NO}_x < 0,1\%$ об., по-видимому, нерационально, необходимы дополнительные мероприятия. В противном случае степень очистки газа не будет превышать 50% и плюс все недостатки нерегенеративных методов.

3.2.2. Регенеративные методы

Как отмечалось ранее, регенеративные методы более перспективны. Наибольшую долю этих методов составляют способы абсорбционно-восстановительной группы, к которым относятся процессы с использованием сорбента, содержащего в своем составе соли металлов, способные образовывать нитрозильные комплексы (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Sn, V и др.). Наибольший эффект достигается при использовании хелатных соединений перечисленных выше металлов. Перспективны для связывания монооксида азота нитрозильные комплексы железа (II). Они наиболее стабильны в ряду аналогичных комплексов переходных металлов 3d-группы [191]. Важно также с точки зрения использования их в промышленных целях, что соли железа более дешевые среди этих металлов. Нитрозильные комплексы железа включают необходимые для их стабилизации сравнительно дешевые и доступные соединения, выступающие в них в качестве моно- или бидентатных лигандов: ацетилацетона, оксалата, цитрата, имидодиацетата (ИДА), нитрилтриацетата (НТА), этилендиаминтетра-уксусной кислоты (ЭДТА) и др. [192, 193].

Способность хелатов к взаимодействию с NO существенным образом зависит от природы лиганда (L). По степени влияния на абсорбцию NO_x хелаты располагаются в ряд: ЭДТА > $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ > $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ > $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ > $\text{HOCOC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2$ > $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$.

Абсорбционные жидкости, приготовленные на основе Fe^{2+} -ЭДТА и содержащие в своем составе восстановитель, не только извлекают NO_x из отходящих газов, но и восстанавливают NO до N_2O и N_2 . Образующиеся комплексы хелатного соединения Fe(II) с NO_x можно восстанавливать электролитически [194]. При этом NO восстанавливается до N_2 или NH_3 . Одновременно трехвалентное железо (Fe^{3+} -ЭДТА) восстанавливается до двухвалентного (Fe^{2+} -ЭДТА) без разрушения хелатного комплекса. Тем не менее данный метод для очистки больших объемов газа, на наш взгляд, не приемлем, так как основной недостаток метода - регенерация и подготовка отработанной поглотительной жидкости к повторному использованию.

Несмотря на многообразие способов использования хелатных соединений металлов, предлагаемых для реализации в промышленности, рассмотрим вариант, наиболее подходящий для очистки дымовых газов в главе 4, как технологию совместной очистки от NO_x и SO_2 .

Особый интерес представляет использование для восстановления оксидов азота, извлекаемых из газов, водных абсорбентов, содержащих сульфиты, гидросульфиты, тиосульфаты, полиитионаты калия, натрия или аммония [195, 196]. Работы, посвященные изучению возможности использования кислородсодержащих соединений серы в качестве восстановителей для оксидов азота, появились в печати после 1980 г. Сравнения абсорбционных способностей таких растворов, как вода, едкий натр, сода и сульфит натрия, показали, что максимальное извлечение оксидов азота наблюдается для растворов Na_2SO_3 . Основные реакции в процессе [197] протекают с различными скоростями.

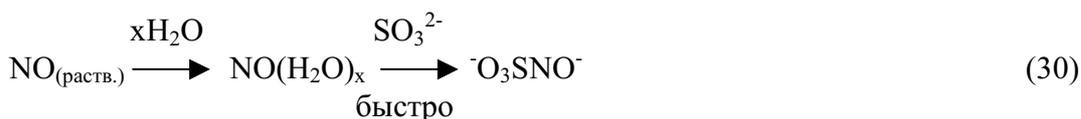


При изучении кинетики поглощения NO_x растворами сульфита и полиитионата натрия в щелочной среде найдено, что процесс с образованием N_2 идет быстро и необратимо [198, 199]. Моноксид азота реагирует с сульфитом быстро и количественно, образуя N-нитрозогидроксиламин-N-сульфонат. Взаимодействие NO с SO_3^{2-} -ионами, по мнению большинства исследователей, протекает по двум параллельным маршрутам:

зависящий от концентрации сульфит-иона в растворе



не зависящий от концентрации SO_3^{2-} -иона, включающий стадию образования гидролизованых частиц



В обоих случаях предполагается, что основной продукт быстро реагирует со второй молекулой NO с выходом конечного продукта.

Применение кислородсодержащих соединений в качестве восстановителей для монооксида азота позволяет одновременно очищать дымовые газы, которые, как правило, содержат диоксид серы и NO_x .

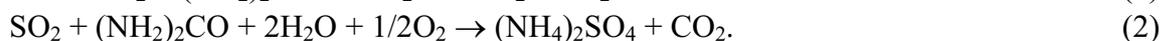
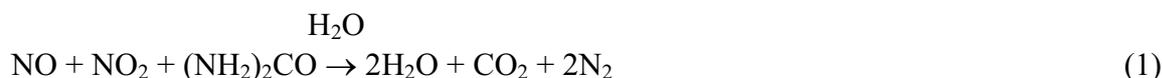
Глава 4. МЕТОДЫ СОВМЕСТНОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА

Наибольшее число методов, предназначенных для совместной очистки дымовых газов от SO_x и NO_x , предлагаемых на современном рынке технологий, представляет собой совмещение известных технологий постадийной очистки газа от SO_x , а затем от NO_x . В большей степени это характерно для газофазных процессов, а также для так называемых полусухих методов. Последние представляют собой совмещение жидкофазного процесса с газофазным, например, сочетание известного известнякового процесса и адсорбционного, с использованием активированного угля [200]. Либо сочетание известнякового метода очистки от оксидов серы и аммиачно-каталитического метода очистки от оксидов азота. И только жидкофазные методы позволяют осуществлять одновременную очистку газа как от оксидов серы, так и от оксидов азота, в силу того, что продукты абсорбции этих соединений способны вступать в реакции между собой с образованием экологически неопасных соединений.

4.1. Карбамидный метод

Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева, Цветметэкологией и Змиевской ГРЭС (Украина) разработана и испытана технология на основе карбамидного метода, позволяющая очищать дымовые газы от оксидов азота более чем на 95% и практически полностью удалять оксиды серы [17]. Процесс не требует предварительной подготовки газов, в результате очистки образуются N_2 , CO_2 , H_2O , и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Величина pH абсорбционного раствора колеблется в пределах 5 - 9, что не вызывает коррозии аппаратуры. Эффективность метода практически не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы.

В общем виде процесс описывается следующими уравнениями реакций:



Взаимодействие оксидов азота с карбамидом может протекать по трем направлениям. Согласно первому

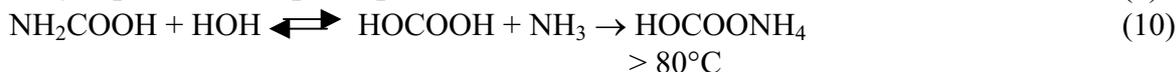


По второму пути сначала происходит гидролиз карбамида до карбамата аммония, а затем -его взаимодействие с азотистой кислотой:





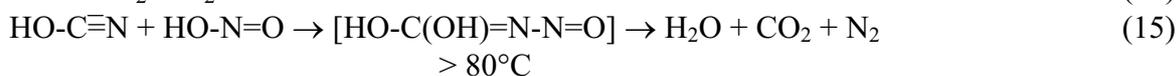
$> 80^\circ\text{C}$



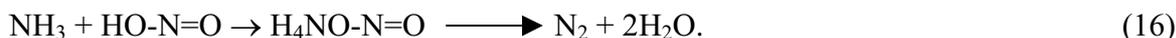
$> 80^\circ\text{C}$



Согласно третьему пути, при попадании капле раствора на горячие стенки аппарата с температурой более 185°C возможно быстрое испарение воды с последующим плавлением ($t = 132^\circ\text{C}$) и разложением ($t > 185^\circ\text{C}$) карбамида с образованием изоциануровой кислоты, которая также реагирует с оксидами азота:



$> 80^\circ\text{C}$



Вероятно, взаимодействие оксидов азота с карбамидом протекает одновременно по всем трем направлениям и вклад каждого из них зависит от условий процесса.

Температурная зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота представлена на **рис. 4.1**. Кривая, описывающая зависимость степени очистки от температуры для эквимолярной смеси ($\alpha = 50\%$) имеет минимум в области $50 - 55^\circ\text{C}$. При этой температуре степень очистки составляет $50 - 60\%$. При $70 - 95^\circ\text{C}$ скорость взаимодействия карбамида с монооксидом азота, связанным в аддукт, становится больше скорости разложения последнего на карбамид и NO , и степень очистки увеличивается до 78% .

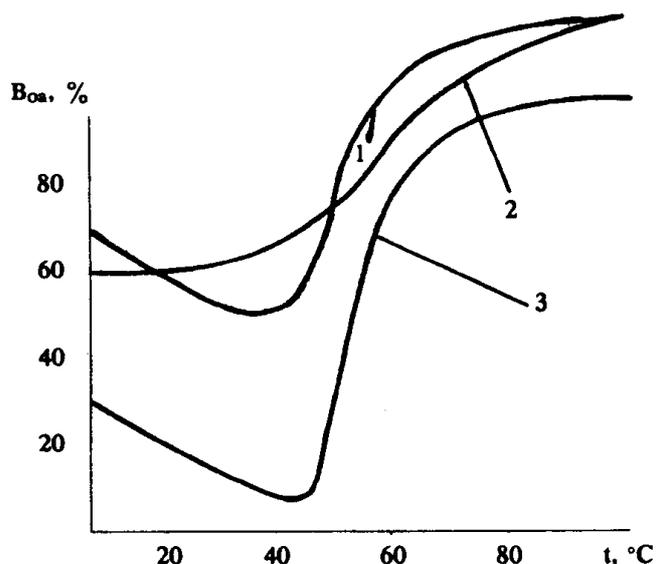


Рис. 4.1. Зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота от температуры при различной степени окисленности
 $\text{NO} = \alpha = [\text{NO}_2]/[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$

1 - $\alpha = 50\%$; 2 - $\alpha = 90\%$; 3 - $\alpha = 10\%$.

На степень очистки газов существенно влияет рН абсорбционного раствора. В случае эквивалентной смеси оксидов азота удовлетворительная степень очистки (более 80%) достигается в интервале рН = 5 - 9, наилучшая (более 95%) - при рН = 5-6.

Одним из наиболее важных параметров очистки является степень окисленности оксидов азота. Взаимодействие NO_x с карбамидом протекает через стадию их растворения в воде с образованием азотистой кислоты. Для ее образования требуется эквивалентное соотношение NO и NO_2 , поэтому при $\text{NO} : \text{NO}_2$, близком к 1, степень абсорбции NO_x максимальна (рис. 4.2).

Изучение зависимости степени очистки дымовых газов от концентрации карбамида показывает, что уже при его содержании 40 г/л достигается 95%-я степень очистки от оксидов азота. При дальнейшем увеличении концентрации карбамида степень очистки увеличивается незначительно - до 98% при концентрации 100 г/л. Отмечено также, что при содержании оксидов азота более 1 г/м³ степень очистки не зависит от их концентрации и составляет 98 - 99%. Степень очистки возрастает с 63 до 95% при изменении содержания NO_x с 40 до 200 мг/м³, при дальнейшем его увеличении до 1000 мг/м³ степень очистки возрастает незначительно с 95 до 98%. Вероятно, это связано со снижением скорости диффузии в газовой фазе при малых концентрациях оксидов азота.

Для очистки дымовых газов от оксидов азота более чем на 95% время пребывания газов в аппарате должно составлять 0,5 - 1,5 с. Степень очистки возрастает с увеличением времени пребывания, однако при малых скоростях газа (менее 0,2 м/с) она снижается вследствие возрастания толщины диффузионного пограничного слоя. При больших скоростях газа наблюдается проскок неочищенного газа. Необходимая плотность орошения - от 0,3 до 1 л на 1 м³ газа.

Взаимодействие диоксида серы с карбамидом протекает через стадию гидролиза $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до карбамата аммония:

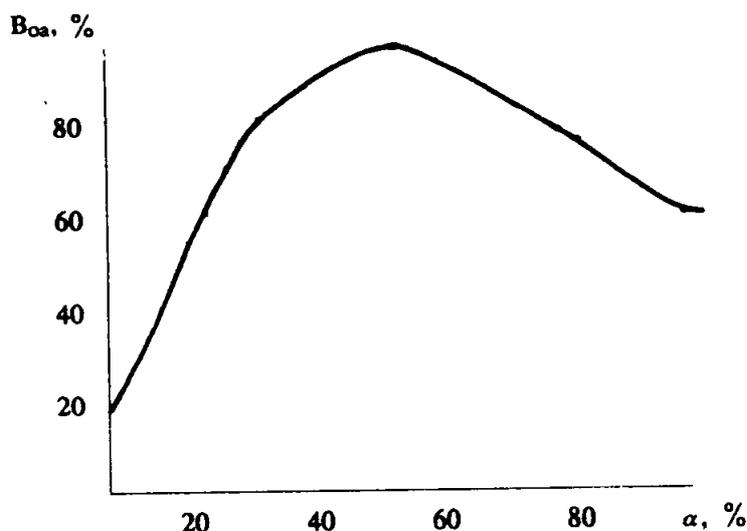
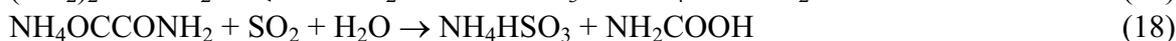
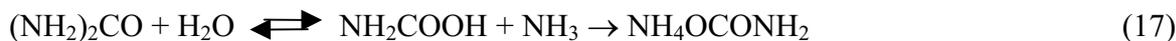


Рис. 4.2. Зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота от степени окисленности последних

На **рис. 4.3** приведена зависимость степени очистки дымовых газов от SO_2 от температуры. Как и при очистке от оксидов азота, у соответствующей кривой наблюдается минимум при температуре 50 - 60°C. При повышении температуры более 50°C эффективность процесса начинает возрастать и при 80°C достигает 98%.

При температуре 80°C степень очистки от SO_2 резко возрастает с изменением pH от 6,5 до 10 (см. рис. 4.3). При pH меньше 3 очистки не происходит. В ходе абсорбции SO_2 значение pH раствора уменьшается с 8 до 5,5 - 6 и долго остается на этом уровне. Проведение процесса при более высокой температуре приводит к увеличению pH раствора до 8,5 - 8,7 вследствие медленного разложения карбамида с выделением аммиака. Таким образом, при температурах 70 - 95°C раствор карбамида оказывается буферным.

Зависимости степени очистки от концентраций карбамида и диоксида серы имеют тот же характер, что и в случае оксидов азота. С изменением концентрации карбамида от 5 до 40 г/л степень очистки возрастает с 82 до 98%, а в интервале 40 - 100 г/л практически не изменяется. При концентрации SO_2 выше 200 мг/м³ степень очистки от SO_2 не зависит от концентрации последнего.

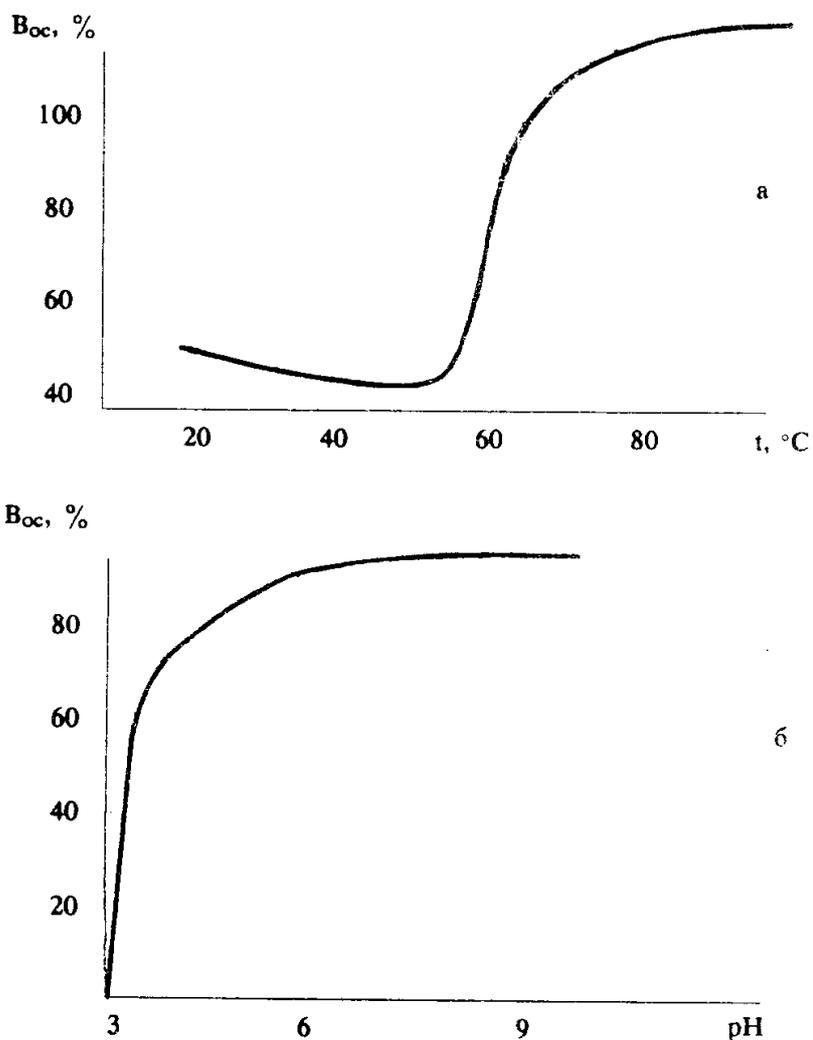


Рис. 4.3. Зависимость степени очистки дымовых газов от диоксида серы от температуры (а) и pH раствора карбамида (б)

При очистке дымовых газов от диоксида серы в абсорбционном растворе образуется сульфат аммония. Исследования показали, что накопление $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворе вплоть до содержания 350 г/л практически не влияет на степень очистки. Так, при концентрации сульфата аммония 20 г/л она составляет 99%, при 350 г/л - 95%. При содержании сульфата аммония 400 г/л несколько снижается степень очистки, что связано с изменением физических свойств раствора: увеличиваются плотность и вязкость, что приводит к снижению скорости диффузии в растворе.

Заметно влияет на степень очистки изменение соотношения $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$. При растворении газов в зависимости от этого соотношения возможно образование различных продуктов. Так, при соотношении $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$, равном 0,5, образуются H_2SO_4 , NO , H_2O , при $\text{SO}_2 : \text{NO}_x = 1,5$ - H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O , и N_2 , при $\text{SO}_2 : \text{NO}_x = 2$ - H_2SO_4 , N_2O и H_2O , при $\text{SO}_2 : \text{NO}_x = 3$ - H_2SO_4 , H_2O и N_2 . Побочные реакции, приводящие к образованию NO , N_2O , или HNO_3 , ухудшают степень очистки, так как эти газы плохо улавливаются абсорбентом, а HNO_3 с карбамидом образует нерастворимое соединение $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$. При соотношении $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$, большем или равном 3, очистка будет улучшаться. Экспериментально было показано, что изменение соотношения $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$ от 0,5 до 3 при прочих равных условиях способствует изменению степени очистки от SO_2 от 89 до 99%, от NO_x - от 63 до 98%.

Для испытания метода в промышленных условиях на Змиевской ГРЭС была построена опытно-промышленная установка, схема которой представлена на **рис. 4.4**. Установка состояла из бака для раствора карбамида емкостью 18 м^3 , насоса производительностью $30 \text{ м}^3/\text{ч}$

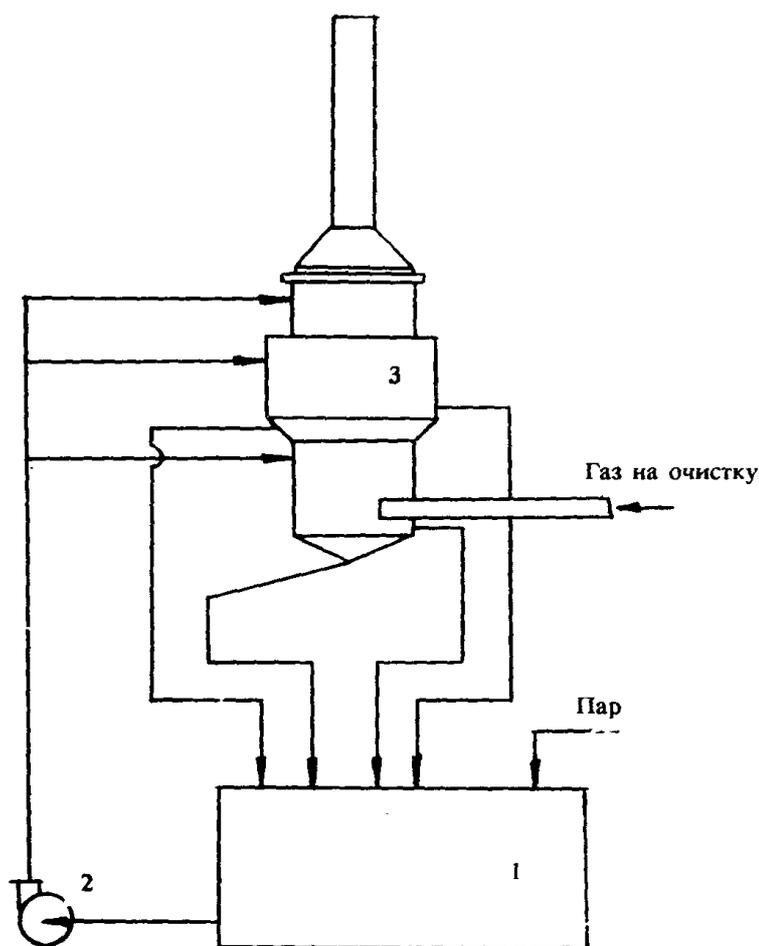


Рис. 4.4. Схема опытно-промышленной установки для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы раствором карбамида:

1 - бак для раствора карбамида; 2 - вентилятор; 3 - абсорбер.

(напор 40 мм вод. ст.) для подачи раствора в абсорбер, вентилятора МВ-18А производительностью 100 тыс. м³/ч (напор 870 мм вод. ст.) для подачи дымового газа в абсорбер, абсорбера диаметром 3 м и высотой 8 м производительностью 60 м³/ч с двумя ступенями вихревого контакта и ступенью орошения с 12 форсунками, установленными на выходе из абсорбера, под каплеотбойником. Исследования были проведены при сжигании топлива различного рода (уголь, газ) и различных режимах работы установки. Результаты испытаний приведены в **табл. 4.1**, из данных которой видно, что практически полная очистка дымовых газов от оксидов серы и азота достигается при концентрации карбамида в абсорбционном растворе 70 - 120 г/л и температуре процесса 70 - 95°С. Степень окисленности оксидов азота в экспериментах колебалась от 19 до 26%. В силу ряда технических причин при испытаниях не удалось создать требуемый гидродинамический режим работы установки, что привело к снижению степени очистки.

В связи с накоплением в абсорбционном растворе сульфата аммония встает вопрос о его переработке. При поддержании постоянной концентрации карбамида абсорбционный раствор можно использовать для очистки дымовых газов вплоть до концентрации сульфата аммония в нем 350 г/л. Такой концентрированный раствор требуется выводить из системы и перерабатывать. Было рассмотрено несколько схем переработки отработанных абсорбционных растворов.

При получении сульфата аммония в качестве готового продукта (**рис. 4.5**) тепло дымовых газов используется в распылительной сушилке для сушки сульфата аммония. Температура дымовых газов на выходе из электрофильтра 1 после осаждения золы и пыли около 200°С. Они проходят распылительную сушилку 2, теплообменник 3, электрофильтр 4 и поступают в абсорбер 5, где происходит очистка газов от оксидов азота и серы карбамидом. Концентрированный раствор последнего готовится в емкости 8, откуда он направляется на приготовление циркулирующего абсорбционного раствора в емкость 7. Здесь концентрацию карбамида доводят до 40 г/л, гомогенизируют раствор и окисляют сульфит аммония в сульфат воздухом.

Т а б л и ц а 4.1

Результаты испытаний карбамидного метода очистки дымовых газов Змиевской ГРЭС от оксидов серы и азота

Концентрация карбамида, г/л	Температура, °С		Расход газа, тыс. м ³ /ч	Концентрация, мг/м ³				Степень окисленности NO _x , %	Степень очистки, %	
	в баке	газа на выходе		на входе		на выходе			от NO _x	от SO ₂
				NO _x	SO ₂	NO _x	SO ₂			
Топливо - уголь АШ Донецкого бассейна										
47	64	165	61	392	3197	33	1128	23	92	65
70	65	145	60	157	1270	8	293	19	95	72
78	90	159	60	339	3216	19	—	22	94	100
78	75	159	60	310	2814	62	433	19	80	85
78	85	150	37	253	1340	18	—	27	93	100
120	70	175	60	256	—	5	7	26	98	99
Топливо - газ										
Схема с электрофильтром										
70	85	160	36	221	17	36	3	22	84	82
Схема без электрофильтра										
70	85	160	36	221	—	42	—	26	81	—

Примечание: при работе ГРЭС на угле АШ концентрация аммиака на выходе из абсорбера не превышает 2 мг/м³.

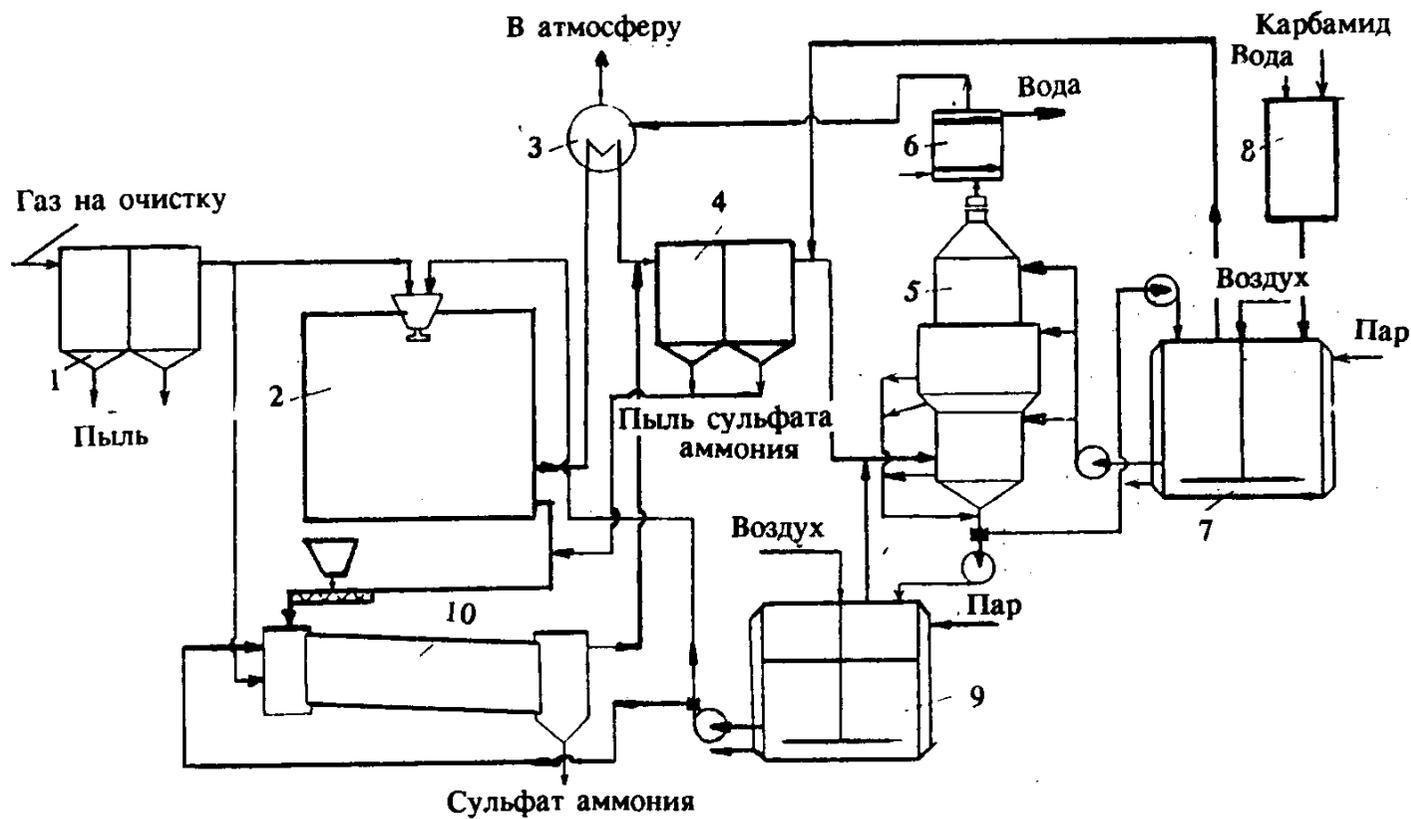


Рис. 4.5. Схема установки для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы с получением сульфата кальция:

1, 4 - электрофильтры; 2 - распылительная сушилка; 3 - теплообменник; 5 - абсорбер; 6 - дефлегматор; 7 - емкость для рабочего раствора карбамида; 8 - емкость для концентрированного раствора карбамида; 9 - промежуточная емкость; 10 - барабанный гранулятор-сушилка.

Отработанный абсорбционный раствор, содержащий 350 г/л сульфата аммония и 20 - 40 г/л карбамида, накапливается в промежуточной емкости 9, где происходит доокисление SO_3^{2-} в SO_4^{2-} . Далее раствор поступает в распылительную сушилку 2, и сульфат аммония высушивается горячими дымовыми газами до сухого порошка влажностью 2,5%. В распылительной сушилке при высоких температурах неокисленный сульфит аммония полностью разлагается. Оставшийся сульфат аммония удаляют из распылительной сушилки механическими скребками. Часть его выносится с газами и осаждается в фильтрах 4. Порошок сульфата аммония после сушилки 2 и электрофильтра 4 направляют в гранулятор-сушилку 10. Схема позволяет получать гранулы сульфата аммония размерами 1,5 - 3 мм.

4.2. Технология совмещенной очистки: полусухой известняковый и карбамидный методы

На **рис. 4.6** представлена схема получения гипса с предварительной очисткой дымовых газов от SO_2 , мокросухим известняковым методом [17].

В распылительную сушилку 3 подают суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaSO_3 влажностью не менее 88% и дымовые газы. В течение трех циклов происходит взаимодействие диоксида серы с гидроксидом кальция, в результате концентрация последнего снижается на 50%. После этого дымовые газы поступают в абсорбер 8 на очистку от оксидов азота и остатков диоксида серы. После карбамидной очистки газы выбрасывают в атмосферу.

Абсорбционный раствор готовят в емкости 9 из концентрированного раствора карбамида: он циркулирует в абсорбере до концентрации сульфата аммония в нем 300 - 350 г/л, после чего обрабатывается отработанной пульпой со стадии очистки газов от диоксида серы. Пульпа содержит 50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 , ее влажность 29%. Непрореагировавший с SO_2 гидроксид кальция взаимодействует с сульфатом аммония с образованием гипса и выделением аммиака. Суспензия гипса, содержащая 25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высушивается в распылительной сушилке 2 прошедшими электрофильтр 1 дымовыми газами, направляемыми на очистку от SO_2 . Содержащийся в пульпе гидроксид кальция в условиях сушки частично взаимодействует с диоксидом серы, в результате образуется продукт, состоящий из 86% CaSO_4 , 7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3% CaSO_3 и 4% золы. Выделяющийся аммиак направляется в дымосос перед сушилкой, где взаимодействует с SO_2 . Вместо гидроксида кальция может быть также использован карбонат кальция.

В **табл. 4.2** приведены результаты, полученные при очистке дымовых газов от SO_2 суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по схеме с рециклом последней и от NO_x и SO_2 раствором карбамида с рециклом раствора и возвратом аммиака на стадию очистки.

Таким образом, проверка карбамидного метода очистки на опытно-промышленной установке в условиях действующего энергооборудования Змиевской ГРЭС показала, что степень очистки газов от оксидов азота достигает 98% при практически полном удалении диоксида серы. Процесс не требует предварительной подготовки газов, применения специальных коррозионностойких материалов и не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы. Отработанные абсорбционные растворы могут быть утилизированы с получением сульфата аммония или гипса.

4.3. Методы с применением комплексов железа

Для улучшения абсорбции монооксида азота в водный раствор абсорбента вводят хелатный комплекс двухвалентного железа [201 - 211]. Наиболее распространено применение для этих целей комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ -ЭДТА. Моно-оксид азота абсорбируясь образует комплекс с хелатным соединением в соответствии с уравнением:

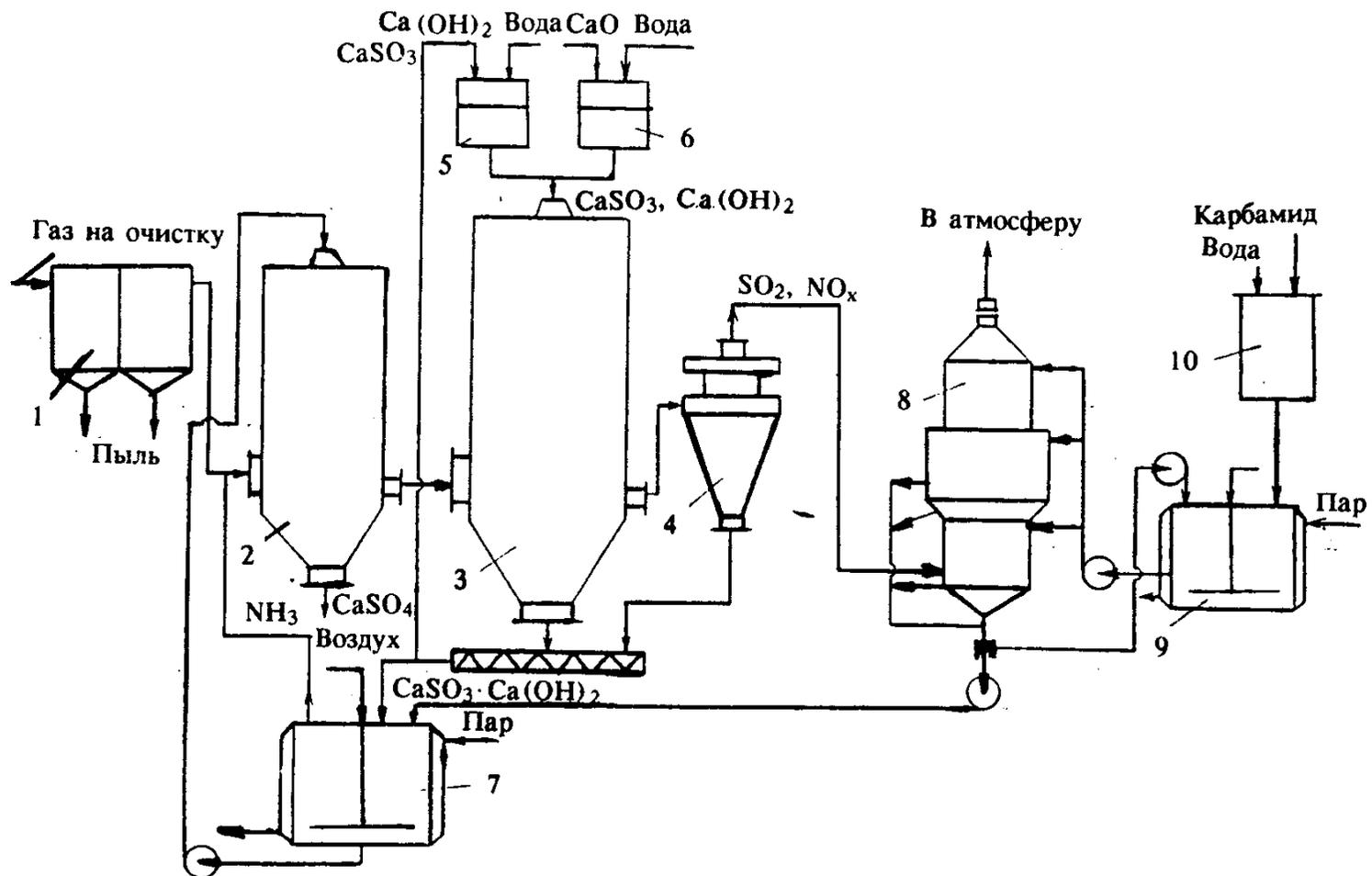


Рис. 4.6. Схема установки для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы с получением гипса:

1 - электрофильтр; 2, 3 - распылительные сушилки; 4 - циклон; 5 - емкость для суспензии CaSO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 6 - емкость для суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 7 - реакционный аппарат; 8 - абсорбер; 9 - емкость для рабочего раствора карбамида; 10 - емкость для концентрированного раствора карбамида.

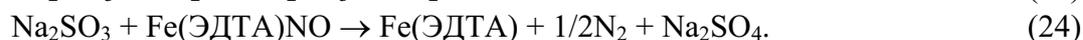
Т а б л и ц а 4.2

Данные по очистке дымовых газов от SO₂ суспензией Ca(OH)₂
с рециклом последней и от SO₂ и NO_x раствором карбамида
с рециклом и возвратом аммиака на стадию очистки

Цикл	Примесь	Концентрация на входе, мг/м ³	Степень окисленности NO _x , %	Концентрация после очистки пульпой Ca(OH) ₂ , мг/м ³	Степень очистки пульпой Ca(OH) ₂ , %	Концентрация на выходе из схемы, мг/м ³	Общая степень очистки, %
1	SO ₂	840		222	74	6	99
2		900		288	68	7	99
3		870		357	59	12	98
1	NO _x	315	25	290	8	5	98
2		340	27	311	9	5	98
3		348	24	327	6	8	98
1	SO ₂	1490		373	75	15	99
2		1526		458	70	16	99
3		1670		635	62	15	99
1	NO _x	780	45	719	8	7	99
2		720	43	670	7	9	99
3		810	51	729	10	3	100
1	SO ₂	2060		371	82	14	99
2		2987		896	70	30	99
3		2473		915	63	28	99
1	NO _x	690	18	669	3	25	96
2		730	15	723	1	40	94
3		650	20	627	3,5	16	98



Одновременно происходит поглощение SO₂, который при растворении образует сульфит натрия, взаимодействующий с входящим в состав комплекса NO. При этом протекают следующие реакции:



С целью разработки метода одновременной очистки газов от SO₂ и NO_x, наиболее глубокие и детальные исследования механизма и кинетики взаимодействия NO с раствором сульфита в присутствии комплексов Fe(II) были проведены в Японии (Kyoto Institute of Technology, Kyoto University, Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Babcock-Hitachi) [201 - 205].

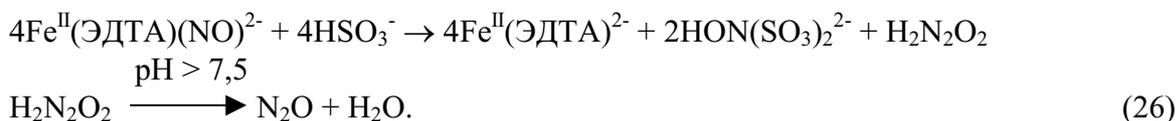
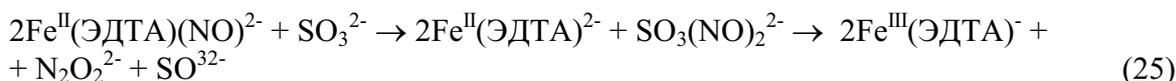
Изучение системы Fe(II) - ЭДТА - Na₂SO₃ показало, что для процесса одновременной очистки газа от SO₂ и NO принципиальны два основных условия:

- поддержание максимальной концентрации Fe(II) в жидкой фазе;
- контроль pH абсорбента.

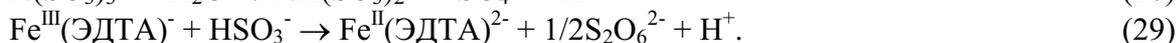
Первое требование вытекает из результатов кинетических исследований, указывающих на то, что степень улавливания NO в основном зависит от концентрации двухвалентного же-

леза в растворе. Второе необходимо по двум причинам: рН абсорбента уменьшается при абсорбции SO_2 ; при значительных отклонениях величины рН могут протекать побочные реакции с образованием нежелательных продуктов, например N_2O .

Основное жидкофазное превращение идет по схеме:

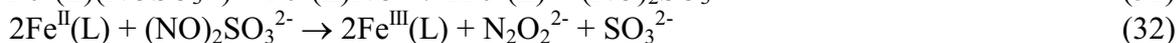
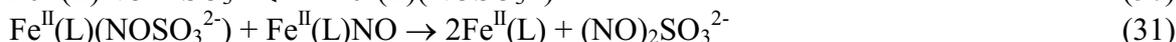


Как указывается в работе [205], N-S-соединения за исключением $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ получаются в результате следующих реакций:



Таким образом, в работах Е. Sada [203 - 205] было установлено, что большая часть S^{4+} , присутствующая в растворе в виде HSO_3^{-} и SO_3^{2-} переходит в SO_4^{2-} -ион, часть в $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и часть в гидроксимидосульфонат, в более поздних работах S.G. Chang [206] было предложено три схемы механизма для различных областей рН.

При рН > 8, где основная форма S^{4+} есть SO_3^{2-} -ион:



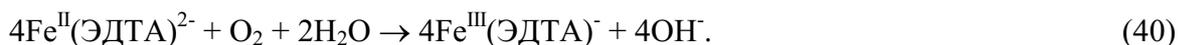
При низких рН химия реакции более сложная, так как необходимо учитывать образование N-S-соединений и дитионата. Ниже приведена схема механизма образования гидроксимидодисульфоната (рН 3), из которого могут быть получены и другие N-S-соединения, как это указано ранее



Степень окисления азота в молекуле NO равна (+2), гидроксидимидодисульфонате - (+3), следовательно, при участии одной молекулы NO в образовании $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ вторая - должна восстанавливаться для компенсации заряда в системе. Для величин рН меньше 8 до 4 включительно в растворе будут иметь место как реакции рассмотренные в первой схеме, так и реакции, соответствующие второй схеме механизма.

Молекулярный азот (N_2) образуется в данной системе только при высоких значениях рН в результате реакций $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})\text{NO}$ с четырехвалентной серой ионов SO_3^{2-} и HSO_3^{-} , а также как продукт разложения $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})\text{NO}$. Порогом для образования N_2 является величина рН, равная 6.

Для дымовых газов, в которых присутствует кислород, следует иметь в виду, что в растворе возможна нежелательная реакция - окисление растворенным кислородом:



Эта реакция окисления подавляется более чем на 30% в присутствии 20%-го избытка ЭДТА.

На **рис. 4.7** представлена принципиальная схема установки очистки газа от NO и SO₂ водным раствором содержащим Fe(II)ЭДТА.

На установке лабораторного типа, соответствующей данной схеме, были проведены исследования процесса очистки газа моделирующего топливный газ. Концентрация NO 1,000 и 1,500 ppm в присутствии 6,2% O₂. Абсорбционная колонна барботажного типа. Раствор абсорбента содержал: 0,01 М FeSO₄; 0,011 М двуназиевой соли ЭДТА и 0,25 М Na₂SO₃. Хелатный раствор Fe^{II}(ЭДТА) содержал 10% избытка ЭДТА для подавления окисления Fe^{II}(ЭДТА) растворенным кислородом. Абсорбция осуществлялась при 50°C и начальном pH раствора, равном 7.

Степень удаления SO₂ была всегда выше 95%. Степень удаления NO при одновременной абсорбции с SO₂ близка по значению к степени удаления SO₂ при одинаковых pH. При испытаниях процесса было найдено, что дитионат, образующийся на стадии регенерации при восстановлении Fe^{III}(ЭДТА) сульфитом, окисляется растворенным кислородом до сульфата. Стадия регенерации Fe^{III} → Fe^{II} проводится при температуре кипения абсорбционного раствора.

4.4. SHL - метод с применением комплексных солей железа и извести

В этом методе также используется свойство хелатных соединений железа образовывать нитрозильные соединения с последующим их восстановлением сульфитом натрия [207]. Однако при организации технологии очистки введены дополнительные стадии выделения образующихся сульфата и сульфита натрия путем обработки части раствора известью. Основные химические реакции:



Метод испытан на лабораторной и пилотной установках производительностью до 5000 м³/ч. Остаточное содержание SO₂ было менее 50 мг/м³, а NO_x не превышало 200 мг/м³. На **рис. 4.8** приведена принципиальная схема работающей установки, в основе которой лежит рассматриваемый метод.

Дымовой газ после электрофилтра поступает на ступень 1, где охлаждается до 45 - 60°C. Ступень имеет насадку и орошается водой. На этой ступени происходит отмывка газа от HCl, HF и пыли, которые присутствуют в небольших количествах. Извлеченные компоненты сбрасывают со сточной водой, которая имеет pH около 1. Затем газ проходит через скруббер 2, где абсорбируются SO₂ и NO_x. Очищенный газ сбрасывают через дымовую трубу в атмосферу. Водный раствор для абсорбции SO₂ и NO_x содержит в основном Fe(ЭДТА)-хелатный комплекс. Другим существенным компонентом раствора является сульфит натрия, или гидро-сульфит натрия и сульфат натрия. Концентрация Fe(II) в водном растворе поддерживается непрерывным добавлением одного из восстановителей Na₂SO₃, NaHSO₃, но предпочтительнее дитионат натрия из емкости 3.

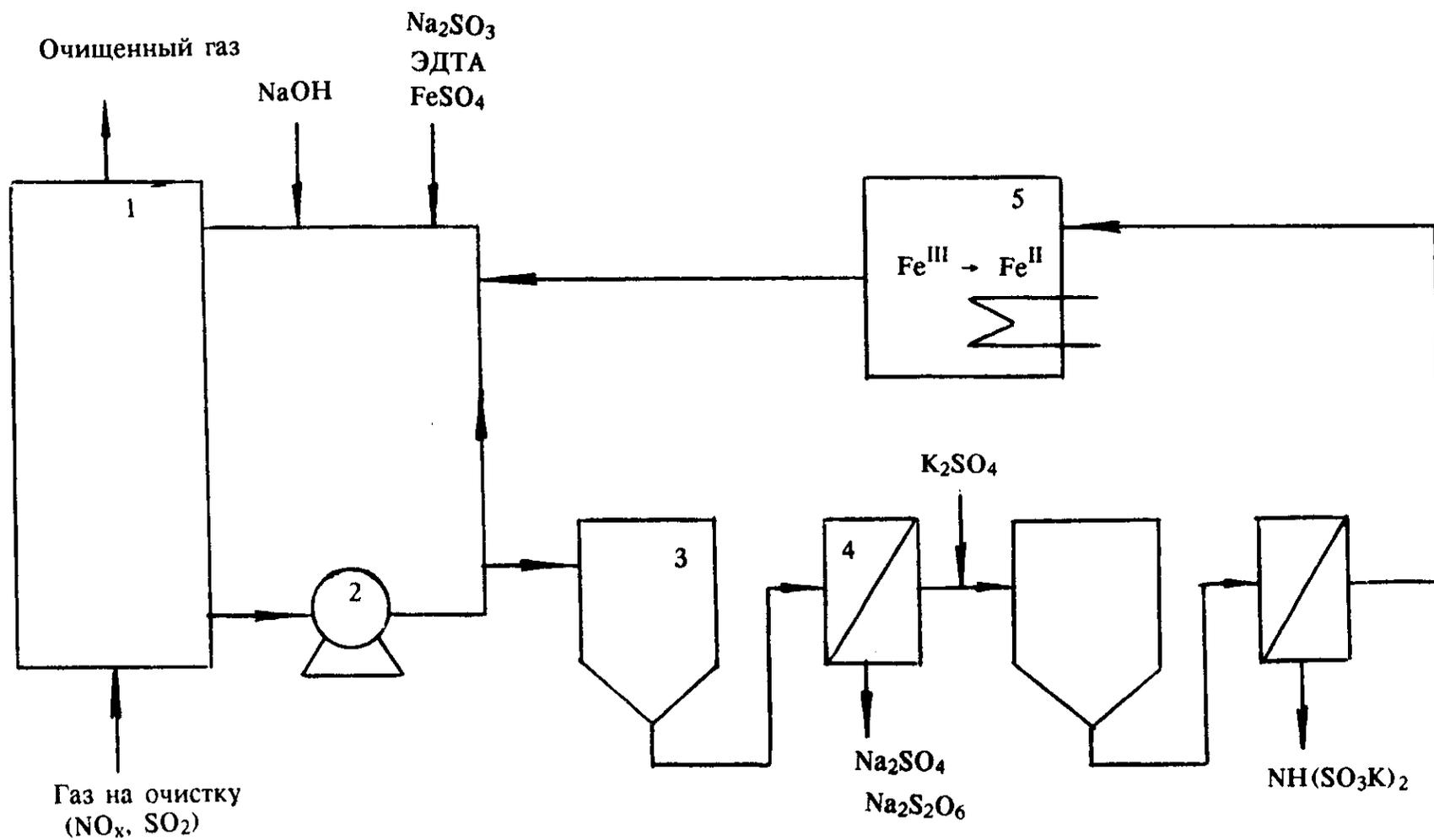


Рис. 4.7. Принципиальная технологическая схема одновременной абсорбции NO_x и SO_2 водным раствором, содержащим $\text{Fe}(\text{II})$ ЭДТА и Na_2SO_3 :

1 - абсорбер; 2 - насос для жидкости; 3 - кристаллизатор; 4 - сепаратор; 5 - реактор восстановления при температуре кипения.

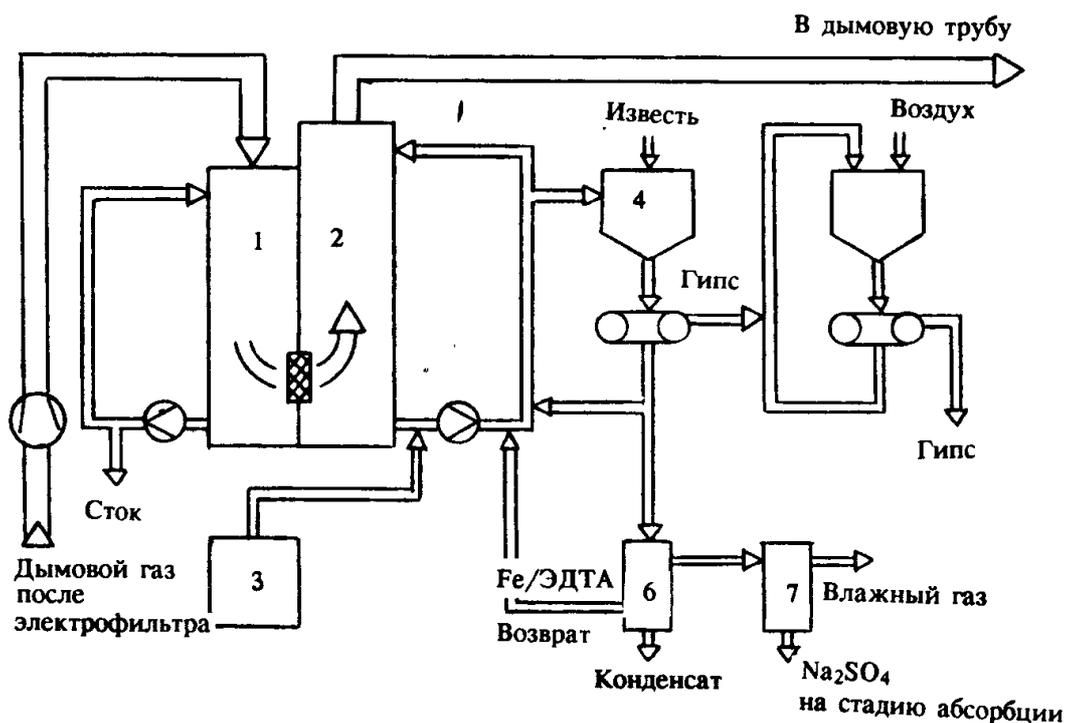


Рис. 4.8. S-H-L-метод с применением Fe (ЭДТА) и Ca(OH)₂ [208]:

1 - охладитель; 2 - SO₂/NO_x скруббер; 3 - химический восстановитель или электролизер; 4 - осадитель; 5 окислитель; 6 - выпарной кристаллизатор; 7 - термическое разложение.

Альтернативный вариант - небольшой поток раствора циркулирует через электролизер. Образующийся при восстановлении NO до N₂ сульфат выводится из раствора следующим образом. Небольшой поток сорбционного раствора отводят в емкость 4, куда добавляют гидроксид кальция. При этом происходит осаждение CaSO₄ и его отделение. Осветленный раствор направляется на доокисление образовавшегося сульфита кальция и вторичное отделение конечного продукта, представляющего из себя смесь сульфита и сульфата кальция - сырой гипс [208].

Существует довольно много способов, основанных на применении хелатных соединений железа, которые находятся на уровне лабораторных проработок, пилотных испытаний и только некоторые из них дошли до стадии демонстрационных установок, не превышающих мощности по очищаемому газу 500000 м³/ч.

С целью повышения устойчивости комплекса Fe(II) к окислению O₂ используют хелатные соединения Fe(II) с аминокислотами с одной или несколькими группами -SH (цистеином, пеницилламином, N-ацетилцистеином и др.) [209, 210]. Очистка проводится при 105 - 180°C, причем хелатное соединение может вводиться как в растворе, так и суспензии. Затем отделяют твердую фазу и последовательно промывают ее: водой с pH 5 - 8, раствором сильной кислоты с pH 1 - 3, щелочным раствором с pH 9 - 12. После этого добавляют необходимое количество хелатного соединения и повторно используют твердую фазу и промывную воду с последней ступени промывки для очистки газа.

Предлагается способ с использованием водного раствора полимерного хелатного соединения поливалентного металла (лучше железа) с молекулярной массой 500 - 1000000 [210]. В качестве восстановителя применяют гидросульфид натрия (NaHS). В процессе каталитической очистки образуется имидодисульфат. Для его удаления и регенерации рабочего рас-

твора можно применить мембранные методы, лучше ультрафильтрацию или диализ. Извлечение NO и SO₂ из газа осуществляется при температуре 10 - 90°C.

Представляет также интерес опыт работы установки на теплоцентрали мощностью 100 МВт, где обрабатывается 100000 м³/ч газа, содержащего 0,2% SO₂ и 0,07% NO_x [211]. Очищаемый газ охлаждается до 30 - 60°C. Затем SO₂ и NO_x, содержащиеся в газе, вступают в контакт с водным раствором аммиака, в результате чего образуются сульфаты и сульфиты, нитриты и нитраты, которые на следующей стадии подвергаются воздействию бактерий, восстанавливающих сульфаты и сульфиты в H₂S, а нитраты и нитриты в N₂. Азот выделяется в атмосферу или используется в промышленных целях, в то время как сероводород извлекается из жидкой среды (например, отгонкой на воздухе) и подвергается химическому окислению в присутствии хелатного соединения Fe(II), чтобы получить элементарную серу, рекуперированную для дальнейшего промышленного использования.

Концентрация SO₂ и NO_x на выходе из системы очистки таким способом составляет < 50 ppm.

Этот метод интересен и тем, что в нем сочетаются химические и биологические способы переработки продуктов абсорбции SO₂ и NO₂. Кроме этого на последней стадии - переработке H₂S в элементарную серу, применяется хелатное соединение железа(II), но с другой целью, чем в тех методах, которые были рассмотрены в этом разделе.

4.5. Метод СОЖ-ТЭЦ

Государственный научный центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН" совместно с Российским научным центром "Прикладная химия" разработали способ, позволяющий удалять из газов оксиды серы и азота при их совместном присутствии [39, 212 - 219].

Процесс относится к абсорбционно-восстановительному типу, осуществляется в присутствии гомогенного катализатора серии ИК-27, отличающегося селективностью действия и повышенной стабильностью.

В отличие от рассмотренных методов очистки метод СОЖ-ТЭЦ:

- не требует введения специального восстановителя для оксидов азота, так как в качестве восстановителей используются продукты абсорбции SO₂;

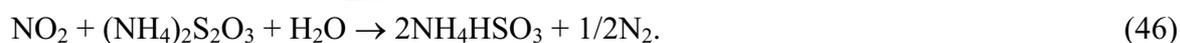
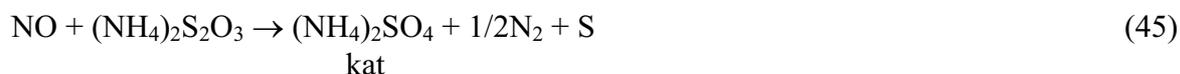
- позволяет наряду с достижением высокой степени очистки газов (99,9% по SO₂ и 93% по NO_x) утилизировать извлекаемые примеси в виде ценных товарных продуктов: элементарной серы и удобрения аммофоски;

- позволяет использовать, в качестве базового, оборудование, выпускаемое промышленностью для скрубберных процессов очистки газов.

Процесс осуществляется в мягких условиях при температуре 50 - 65°C, pH раствора 5 - 8, в среде водного раствора аммиачных солей орто-фосфорной кислоты, содержащего тиосульфат аммония и гомогенный катализатор.

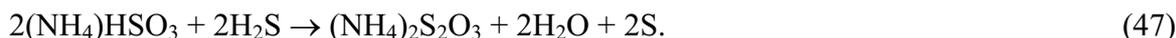
Гомогенный катализатор не содержит драгоценных и тяжелых металлов, значительно дешевле известных гетерогенных и гомогенных катализаторов, применяемых для этих целей, готовится из доступного сырья.

В основе процесса лежат следующие реакции. На первой стадии, кроме образования сульфита и гидросульфита аммония при абсорбции SO₂, имеют место реакции взаимодействия оксидов азота с тиосульфатом аммония:



В связи с тем, что в дымовых газах концентрации SO_2 и NO_x различаются как минимум на порядок, для переработки избыточного, по отношению к NO_x количества SO_2 , сорбционный раствор обрабатывают сероводородом. Молярное отношение сероводорода, подаваемого на вторую стадию, к диоксиду серы, поступающего на стадию абсорбции, поддерживают в интервале 0,5 - 1,0. Таким образом, на второй стадии процесса имеет место реакция Клауса, протекающая в жидкой фазе, при соотношении $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 < 2$, в режиме так называемого обратного Клауса [39]. В результате часть сульфита аммония перерабатывается в элементарную серу, а другая в тиосульфат аммония.

Реакцию образования тиосульфата и элементарной серы можно представить в виде брутто-реакции:



Основываясь на экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики реакции взаимодействия тиосульфата с монооксидом азота [213 - 215], было установлено, что поглощение NO зависит от концентрации сульфит-иона в растворе. В связи с этим предполагается следующий механизм наблюдаемых превращений:



Образовавшийся продукт быстро и количественно реагирует со второй молекулой NO с образованием N-нитрозогидроксиламин-N-сульфоната ($\text{NO}_3\text{S}(\text{NO})\text{NO}$). Константа скорости реакции при 50°C :

$$K = 0,12 + 1,32 [\text{SO}_3^{2-}], \text{ c}^{-1} [220].$$

Либо гидролизуется до нитрозильного радикала:



и далее:



В случае избытка сульфита в растворе образовавшийся нитрозосульфонат может подвергаться нуклеофильной атаке HSO_3^- -ионом, образуя гидро-ксиламиндисульфонат.



при этом отношении $K_2/K_1 = 1,7 \pm 0,5$ [221]. Далее $\text{HNO}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ участвует в следующих превращениях:

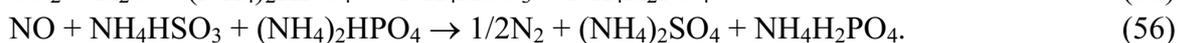


образовавшаяся гипонитритная кислота может разлагаться с образованием N₂ или N₂O в зависимости от условий.

Учитывая особенности дымовых газов, заключающиеся в том, что они имеют переменный состав как по NO_x, так и по SO₂ во времени, в сорбционном растворе поддерживается достаточно высокая концентрация тиосульфата аммония, который является донором SO₃²⁻-ионов, необходимых для восстановления оксидов азота [214]. Разложение тиосульфата происходит в присутствии катализатора ИК-27-1 даже при достаточно высоких значениях pH раствора:



С целью выбора оптимального варианта технологической схемы и аппаратурного оформления процесса проведено математическое моделирование совместной абсорбции SO₂ и NO_x [216], в частности, численные эксперименты по выяснению оптимальной величины параметра QG / QL, точнее его обратной величины - плотности орошения - при заданном исходном составе сорбционного раствора и газа. Допустимая максимальная нагрузка по газу (QG) на сорбционный раствор оценивалась по двум брутто-уравнениям:



Графики (**рис. 4.9**) показывают степень поглощения соответственно SO₂ и NO при различных плотностях орошения. Стартовое значение pH во всех случаях равно 5,2. В нормальном режиме работы абсорбера степень поглощения SO₂ монотонно возрастает до своего равновесного значения, которое достигает 99,98%. С понижением плотности орошения ниже критического значения кривая степени поглощения проходит через максимум. За точкой максимума система приходит к состоянию равновесия с низкой степенью поглощения SO₂, и увеличение времени контакта (длины абсорбера или количества аппаратов) в таких случаях не может компенсировать недостаток плотности орошения.

Интересно отметить поведение кривых абсорбции NO. Монооксид азота участвует в необратимых химических реакциях, и скорость поглощения возрастает с ростом уровня концентрации ионов HSO₃⁻. Эта закономерность отражается на кривых поглощения NO, имеющих характерный участок разгона и участок медленного возрастания. Конкурирующие стадии накопления и убыли иона сульфита определяют в итоге характер кривых поглощения.

Разработанный способ был проверен на проточной по газу лабораторной установке [217] ина укрупненной установке с максимальным расходом модельной газовой смеси 300 л/ч в опытно-химическом цехе института катализа. Схема установки приведена на **рис. 4.10**. Для абсорбции газов использовали колонны барботажного типа с распределителями для газа в нижней части. Колонны оснащены рубашками для водяного обогрева с помощью термостата. Установка имела систему приготовления газовых смесей, моделирующих дымовой газ по основным компонентам. Анализ газовой фазы осуществляли с помощью двух хроматографов. Хроматографы были оснащены колонками для анализа сернистых и азотосодержащих соединений.

В рамках испытаний были проведены эксперименты по выяснению влияния на степень очистки газа накопления продуктов реакций в растворе. Установлено, что присутствие в растворе сульфата и нитрата аммония в количествах, не влияющих на вязкость раствора, не сказывается на степени очистки газа. В противном случае, когда концентрации компонентов достигают более 300 г/л, возникают осложнения с массо-обменом газ - жидкость, связанные с гидродинамикой процесса.

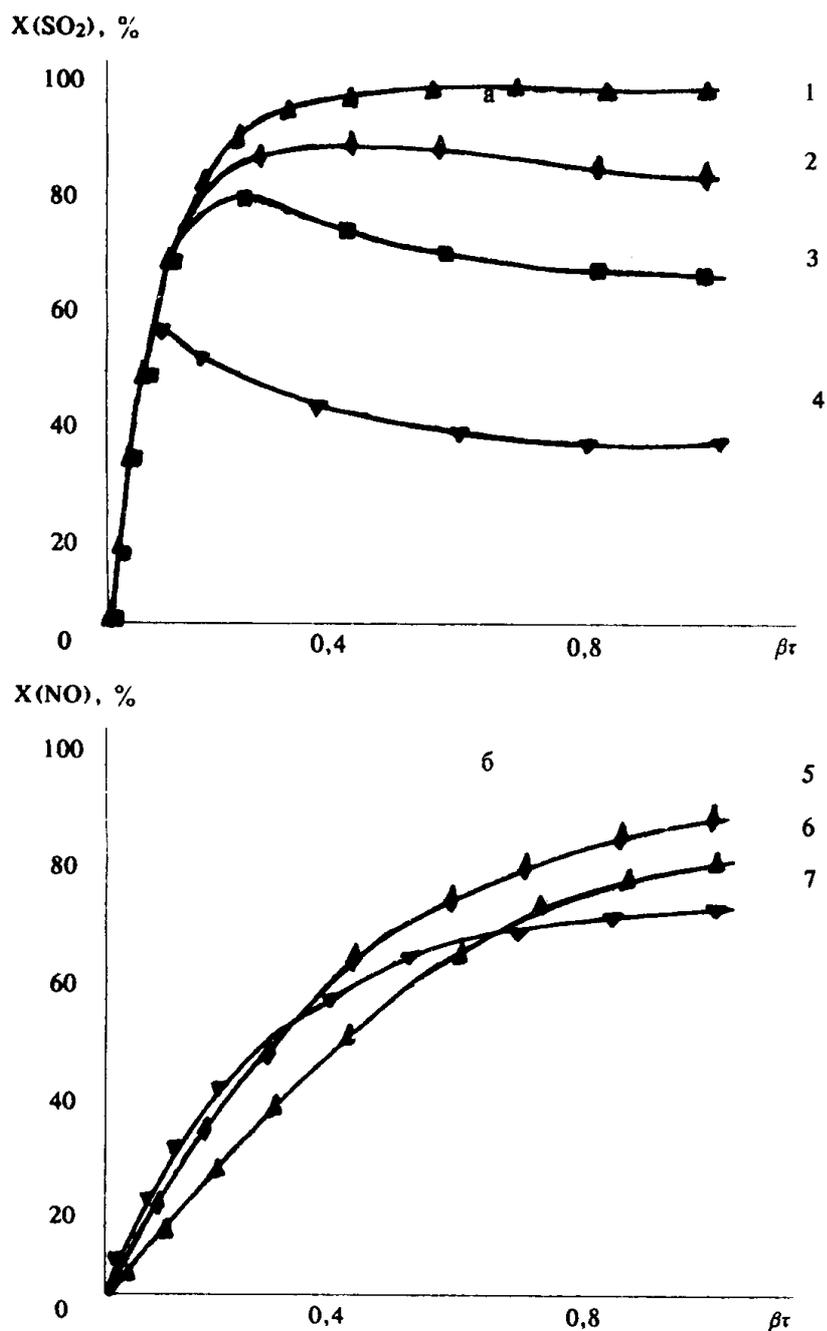


Рис. 4.9. Зависимость степени поглощения SO_2 (а) и NO (б) от безразмерного времени контакта при различных значениях плотности орошения.

Значения QL / QG : 0,001 (1, 5); 0,0005 (2, 6); 0,0004 (3); 0,00025 (4, 7).

Накопление в растворе нитрита может существенно сказаться на степени очистки газа от NO_x при рН раствора меньше $< 6,0$. Так как в кислых растворах при соотношении концентраций ионов $\text{NO}_2^- : \text{SO}_3^{2-} > 1$ может протекать реакция прямого окисления сульфит-иона, присутствующим в растворе нитрит-ионом, с образованием вторичного монооксида:



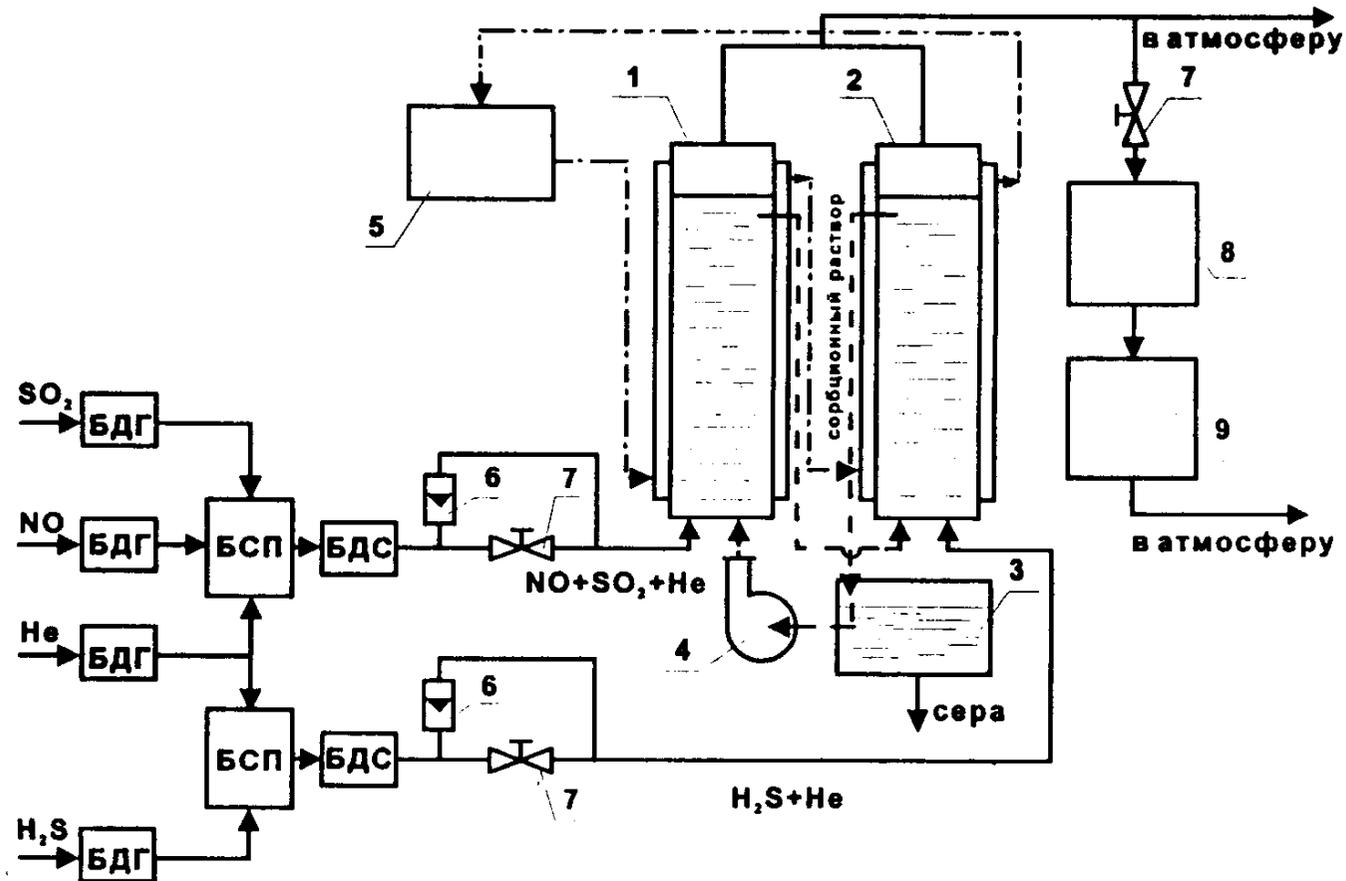


Рис. 4.10. Схема укрупненной лабораторной установки очистки газа от SO_2 и NO_x методом СОЖ:

1 - абсорбер SO_2 и NO_x ; 2 - абсорбер H_2S ; 3 - емкость для отделения серы; 4 - насос для сорбционного раствора; 5 - термостат 0-10; 6 - контрольные ротаметры; 7 - вентили; 8 - хроматограф ЛХМ-8МД; 9 - хроматограф "Цвет-570".
БДГ - блок дозирования газа, БСП - блок смешения потоков, БДС - блок дозирования смеси.

- — — — — - газопроводные линии.
- - - - - - жидкостные линии.
- · - · - · - водопроводные линии.

Подавление этой нежелательной реакции возможно при поддержании $pH > 6,0$, когда имеет место реакция с образованием азота. Изменение механизма реакции в рассматриваемых условиях подтвердили и лабораторные исследования [213]. Проведенный комплекс работ позволил предложить для промышленного использования принципиальную технологическую схему и составить технологический регламент на проектирование установки для Экибастузской ГРЭС-3, энергоблок мощностью 500 МВт [218].

Производительность установки по очищаемому газу 1916 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$. Начальные концентрации диоксида серы и оксидов азота $3317 \text{ мг}/\text{нм}^3$ и $700 \text{ мг}/\text{нм}^3$ соответственно.

Применительно для дымовых газов данного энергоблока схема предусматривает две параллельно работающие нитки (рис. 4.11). Для одной нитки принципиальная технологическая схема представлена на рис. 4.12. Схема включает в себя пять основных узлов: 1 - абсорберы для мокрого золоулавливания и поглощения диоксида серы и оксидов азота (совмещенный узел); 2 - абсорберы сероводородсодержащего газа; 3 - выделение серы из раствора; 4 - получение сероводородсодержащего газа; 5 - приготовление абсорбционного раствора.

Очищенный от золы (орошение водой) дымовой газ после абсорбера 1 направляется в хемосорбер 2 для извлечения SO_2 и NO_x . Золоводяная пульпа сбрасывается в бак нейтрализатор 13, куда добавляется известковое молоко и отводится в золоотстойник. Хемосорбер 2 орошается контактным (сорбционным) раствором, поступающим из сборника 5, с помощью форсунок центрального распыла. Дымовой газ, пройдя зону орошения, интенсивно промывается в ротоклоне, расположенном в нижней части хемосорбера 2.

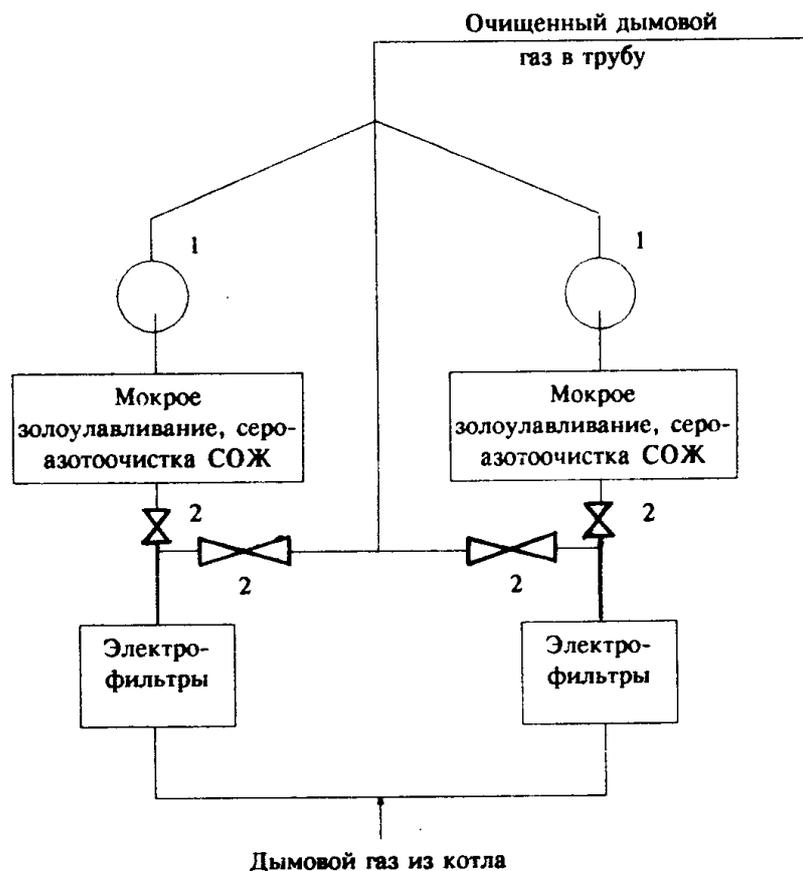


Рис. 4.11. Принципиальная схема пылегазоочистки дымовых газов Экибастузской ГРЭС (Блок - 500 МВт):

1 - дымосос; 2 - шибер.

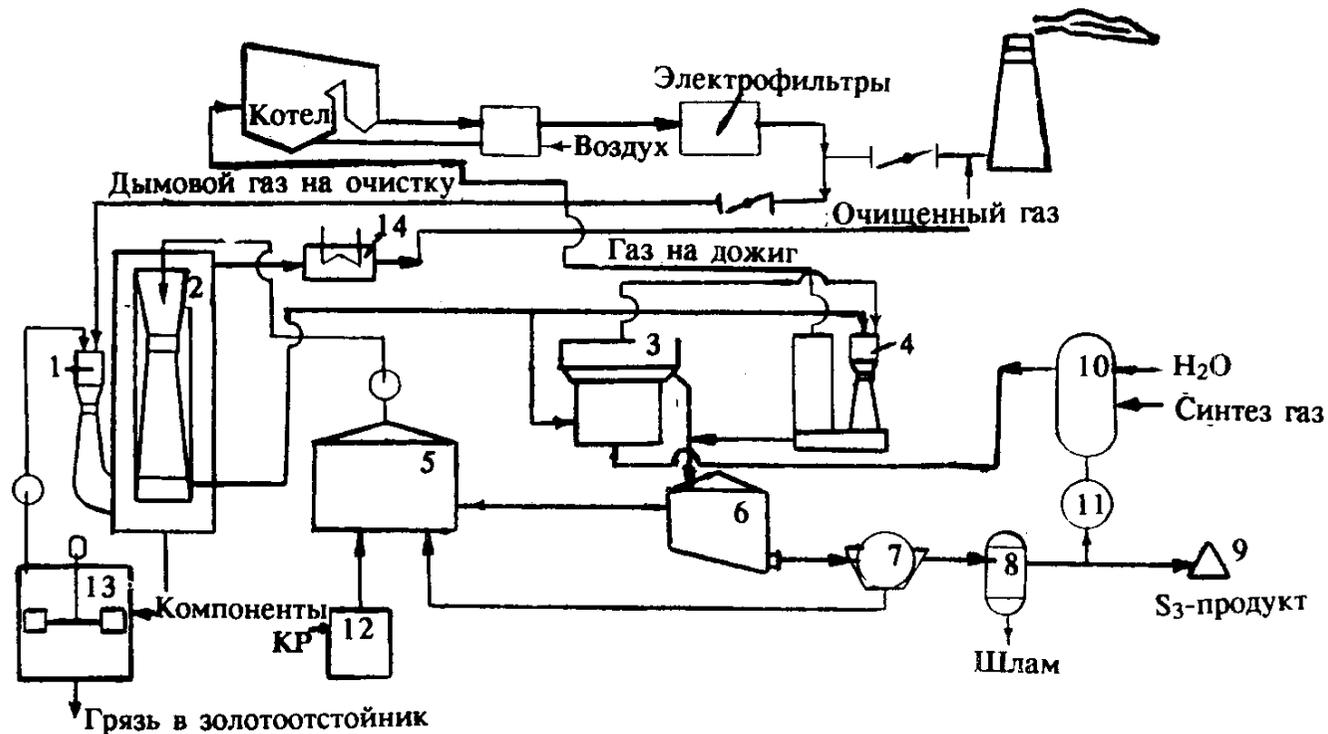


Рис. 4.12. Принципиальная технологическая схема процесса СОЖ-ТЭЦ:

1 - абсорбер для золоулавливания; 2 - абсорбер $\text{SO}_2\text{-NO}_x$; 3, 4 - аппараты абсорбции сероводорода; 5 - циркуляционный сборник; 6 - сборник серопульпы; 7 - вакуум-фильтр; 8 - плавильник серы; 9 - склад товарной серы; 10 - генератор H_2S ; 11 - серосжигающее устройство; 12 - бак приготовления раствора; 13 - бак нейтрализации; 14 - подогреватель газов.

Очищенный газ при температуре точки росы водяного пара проходит через брызгоулавливатель и после подогрева до 80°C направляется в дымовую трубу. Контактный раствор с поглощенными SO_2 и NO_x подается последовательно в аппараты 3 и 4, в которые противотоком направляется сероводородсодержащий газ. В этих аппаратах протекают реакции образования серы. Раствор, содержащий серу, направляется в аппараты 6 и 7 для ее выделения. Остаток сероводородсодержащего газа после абсорбера 4 направляется на дожиг, в котел.

В сборнике 6 сера отстаивается и с частью раствора направляется на вакуум-фильтр 7. Фильтрат с вакуум-фильтра заворачивается в циркуляционный сборник 5. Таким образом замыкается жидкофазный контур. Получаемая серная паста может использоваться как товарный продукт, например, в сельском хозяйстве или подвергаться плавлению в автоклаве 8, как в данном варианте.

Сероводородсодержащий газ вырабатывается в генераторе 10. Для условий Экибастузской ГРЭС основными реагентами для получения H_2S -газа являются: восстановительный газ, получаемый при газификации экибастузского угля, диоксид серы, получаемый в серосжигающем устройстве 11 и водяной пар.

Узел мокрой очистки и хемосорбции SO_2 и NO_x . Процессы золоочистки дымового газа и извлечения SO_2 и NO_x совмещены в конструкции абсорбера, "Сибтехэнерго" (г. Новосибирск). Абсорбер (рис. 4.13) представляет собой мокрый многозаходный кольцевой (ММК) скруббер с предвключенными трубами-коагуляторами Вентури (ТКВ). Степень очистки дымовых газов от летучей золы достигает свыше 99% и составляет около $0,1 \text{ г/м}^3$.

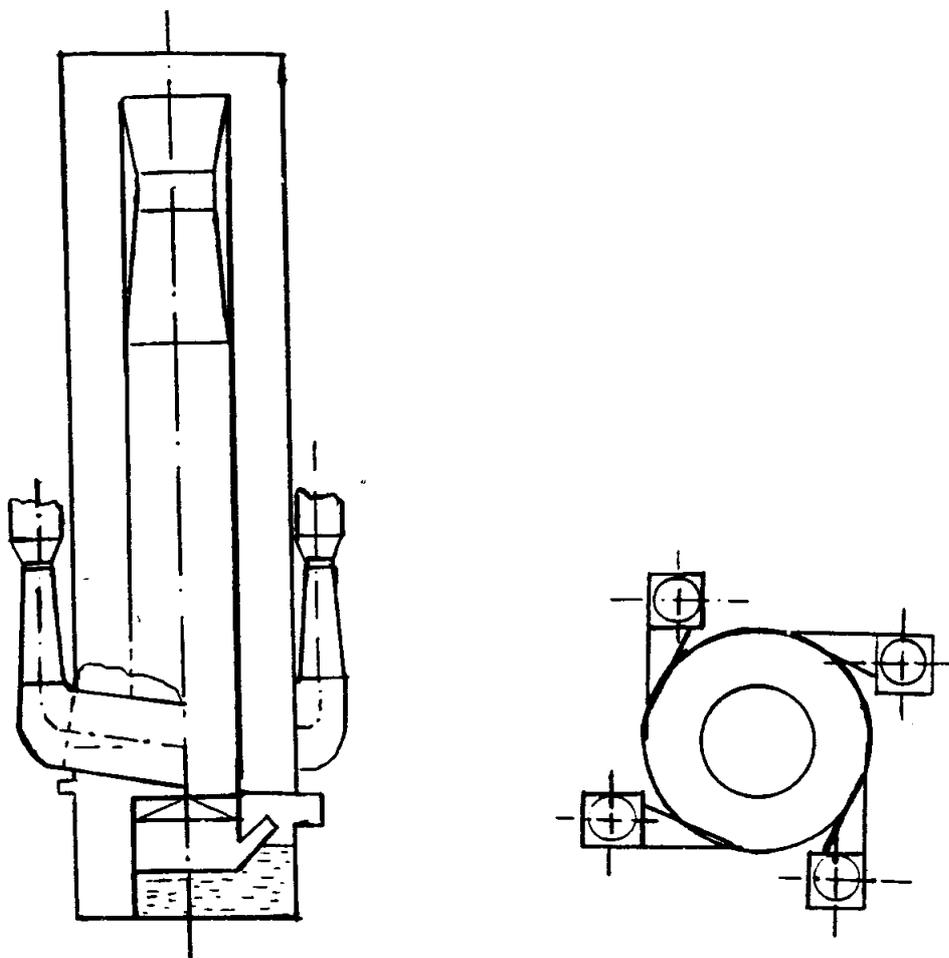


Рис. 4.13. Эскиз хемосорбера диоксида серы с трубами коагуляторами Вентури

Для эффективности работы аппарата он снабжен ротоклоном и капле-отбойником. В ТКВ используется принцип кинематической коагуляции, т.е. инерционное соударение частиц золы с каплями, движущимися с разными относительными скоростями. Скорость пылегазового потока на участке конфузур-горловина изменяется от 20 до 60 м/с. В диффузоре скорость газа падает от 60 до 20 м/с.

В скруббере ММК коаксиальная вставка устраняет образование в приосевой зоне обратных потоков, являясь одновременно дополнительной улавливающей поверхностью. Очищенный от золы газ поднимается вверх, поступая сверху вниз во внутреннее пространство центральной коаксиальной вставки, выполненной в виде трубы - коагулятора Вентури. Орошающей жидкостью для этого ТКВ является контактный раствор, связывающий SO_2 и NO_x , присутствующие в газе.

Характеристики центральной трубы - коагулятора Вентури отличаются от характеристик внешних ТКВ, тем, что скорость газа в горловине составляет 30 м/с, что обусловлено временем контакта раствора и дымового газа 2 с. Для обеспечения интенсивного массообмена на выходе из центральной вставки предусмотрена установка ротоклонной камеры, выполняющей роль каплеуловителя и промежуточного сборника насыщенного контактного раствора.

Узел получения сероводородсодержащего газа. Сероводородный газ предназначен для проведения реакции Клауса с избыточным, относительно оксидов азота, количеством диоксида серы. Исходным сырьем является сера, извлекаемая из дымового газа. Сероводород получают каталитическим восстановлением серы или диоксида серы. Восстановителем может быть синтез-газ, получаемый при газификации угля, природный газ, содержащий в основном метан, сжиженный газ (50/50 пропан-бутан) или другие восстановители. Процесс протекает в парогазовой фазе при температуре 300 - 800°C в зависимости от типа катализатора.

Паровая сера или/и ее диоксид при температуре 300°C направляются в камеру смешения генератора сероводорода. Здесь производится подготовка исходной реакционной смеси путем смешения синтез-газа, водяного газа и паров серы. Полученная реакционная смесь поступает на слой катализатора из γ -оксида алюминия. На выходе из слоя поток газа имеет температуру 800 - 830°C. Газовая сероводородсодержащая смесь охлаждается до 100°C и подается в узел абсорбции сероводорода.

Узел абсорбции сероводорода состоит из системы абсорберов, где осуществляется контакт газа с жидкостью. Сероводородсодержащий газ поступает в абсорбер барботажного типа. В нем поглощается приблизительно 50% H_2S . Непрореагировавший сероводород с газовым потоком поступает в каскад из трех скрубберов Вентури, где поглощается приблизительно 25%, 12,5% и 6,25% H_2S , соответственно, в пересчете на исходную концентрацию. Общая степень извлечения H_2S превышает 95%. Остаточный сероводород направляется в котел, где при сжигании образуется SO_2 , поступающий в дымовой газ, подлежащий очистке.

Контактный раствор, поступающий в узел абсорбции H_2S , делится на два потока: 2/3 поступают в барботажный абсорбер, а 1/3 - на скрубберы Вентури. Скрубберы Вентури подключены к газовому потоку последовательно, а раствор в них подается параллельно. После скрубберов раствор поступает в сборник.

Узлы приготовления контактного раствора и выделения серы являются стандартными по организации технологии этих стадий. Следует только отметить, что получаемую серу можно подвергнуть дальнейшей обработке с получением гранулированной формы на установке "Ротоформ" с ленточным гранулятором. Подробное описание технической схемы и показателей установки грануляции применительно к рассмотренной технологии даны в работе ВНИПИСеры [219].

Распределение затрат для обеспечения работы установки по технологии СОЖ-ТЭЦ производительностью 2 млн $nm^3/ч$ дымовых газов (блок 500 МВт), содержащих 0,1% об. SO_2 , 0,001% об. SO_3 , 0,01% об. NO_x и 0,1 - 0,2 г/м³ механических примесей, %:

Компоненты сорбционного раствора	3,8
Катализатор ИК-27-1	1,9

Природный газ	7,7
Электроэнергия	46,4
Теплоэнергия	37,1
Сжатый воздух, вода и т. п.	остальное.

Заданная степень очистки газа 98% по SO_x и 82% по NO_x . Оценка проводилась на основе результатов математического моделирования процесса с использованием экспериментального материала, полученного на укрупненной лабораторной установке и на опытной установке по десульфуризации газа.

Основные затраты приходятся на электро- и теплоэнергию. Можно предположить, что для данной технологии основные технико-экономические показатели, капитальные и эксплуатационные затраты будут одного порядка с показателями таких регенерационных процессов как Wellman Lord, Citrex, IFP, предназначенных для десульфуризации газов.

Подводя итог рассмотрению методов для совместной очистки дымовых газов от SO_x и NO_x следует отметить, что это направление является относительно новым и большинство разработок находятся на лабораторном уровне или в лучшем случае проводятся испытания на опытных установках. В связи с этим в литературе пока отсутствуют надежные технико-экономические показатели для этих процессов. Однако их перспективность достаточно очевидна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре, на основе анализа литературы, определен уровень воздействия объектов теплоэнергетики на атмосферу и оценен современный научно-технический уровень способов, позволяющих уменьшить загрязнение атмосферы выбросами оксидов серы и азота, образующимися при сжигании ископаемого топлива.

Несмотря на то, что тепловая энергетика вносит определяющий вклад в загрязнение атмосферы диоксидом серы (до 50% антропогенных выбросов SO_2 в атмосферу в России приходится на долю тепловых станций), системы сероочистки газов на действующих электростанциях РФ отсутствуют. Это приводит к тому, что удельные выбросы диоксида серы при выработке 1 МВт·ч на тепловых станциях России превышают аналогичные для США в 3 - 9 раз.

В странах с высоким уровнем развития промышленности (США, Япония, ФРГ) все вновь строящиеся ТЭЦ и отопительные котельные подлежат оснащению установками сероочистки ко времени ввода в эксплуатацию. Около трети наиболее крупных ТЭС в этих странах имеют сероочистные установки и их число постоянно растет.

Для очистки дымовых газов от диоксида серы наиболее распространены абсорбционные методы с применением, прежде всего, известняка и извести. В целом на долю таких методов приходится до 3/4 всех действующих установок сероочистки. Эффективность таких установок в улавливании SO_2 составляет 90%. Единичная производительность таких установок достигает 1 млн м^3 дымовых газов в час. При оснащении ТЭС сероочистным оборудованием его относительная стоимость составляет 22 - 26% от стоимости капитальных вложений в тепловую электростанцию.

Для очистки дымовых газов при сжигании малосернистых углей все большее распространение получает распылительная абсорбция, исключая жидкие стоки при сероочистке. Эта технология позволяет добиться эффективности улавливания диоксида серы на уровне 70 - 80%.

Наряду с массовым использованием традиционных нерегенеративных методов десульфуризации на основе известняка и извести, в последнее время, начинают находить промышленное применение методы сероочистки, позволяющие получать товарные продукты (сера, серная кислота, сульфат аммония). Причины кроются в образовании, при использовании традиционных методов сероочистки, значительных объемов твердых и жидких отходов, прежде всего, сульфатов кальция.

Принципиально новым путем решения проблемы уменьшения загрязнения атмосферы SO_2 является разработка технологий, основанных на газификации твердых топлив. После газификации, перед сжиганием, синтез-газ подвергается глубокой очистке с выделением сернистых соединений (H_2S). Выделенный сероводород перерабатывается в серу по технологиям, используемым в нефтяной и газовой промышленности. На энергетическое использование поступает уже синтез-газ, не содержащий сернистых соединений. На основе такого подхода создаются только единичные установки, так как это требует совершенно новых ТЭС.

Для денитрификации отходящих дымовых газов, с целью достижения норм выбросов оксидов азота (в большинстве стран допустимая концентрация NO_x принята на уровне 200 $\text{мг}/\text{м}^3$), подавляющее применение находит селективное каталитическое восстановление (СКВ) аммиаком. Наиболее распространен метод СКВ на ТЭС в Германии и Японии: типич-

ная эффективность очистки составляет около 80%. Относительная стоимость установок СКВ около 20% от стоимости тепловой электростанции. Данный метод реализован на сотнях тепловых котлов.

Наряду с методом СКВ, в тепловой энергетике США, применяют селективное гомогенное восстановление NO_x аммиаком с эффективностью, как правило, не выше 60%.

В РФ используют только первичные мероприятия по снижению выбросов оксидов азота, связанные с совершенствованием топочного процесса (ступенчатое сжигание топлива, специальная конструкция горелок и др.). Они позволяют снизить концентрацию NO_x в дымовых газах при сжигании природного газа и мазута до 150 - 300 мг/м³, а при сжигании каменного угля до 800 мг/м³.

Затраты на первичные мероприятия по снижению выбросов NO_x оказываются в 10 - 15 раз меньше, чем стоимость установок СКВ. Однако эффективность первичных технологических мероприятий существенно зависит от режимов работы котла и в силу этого на большинстве ТЭС России удельные выбросы NO_x (на 1 МВт·ч) превышают аналогичные в США в 2 - 3 раза.

В последнее время активно развиваются методы совместной очистки дымовых газов от оксидов азота и серы. Привлекательным в этих методах является возможность получения минеральных удобрений в качестве продуктов очистки, а также сохранение относительной стоимости очистного оборудования на уровне 25 - 30% от капитальных вложений в тепловую электростанцию. Тогда как при использовании совмещенных технологий (установка десульфуризации + установка денитрификации) эти затраты составляют 40 - 50% стоимости теплоэлектростанции.

Однако промышленное применение совместных методов очистки от NO_x и SO_x еще только предстоит. Наиболее интенсивно такие методы разрабатываются в Японии, в частности с применением жидкофазных сорбентов.

Перед тем как поставить точку, отметим самые замечательные методы очистки дымовых газов.

1. Самые дешевые мероприятия - это изменение топочного процесса, в том числе с вводом поглотителей-сорбентов непосредственно в топочное пространство.

2. Самые разработанные установки очистки дымовых газов от SO_2 - это установки на основе абсорбционных методов, в том числе на основе распылительной абсорбции, а для очистки газов от NO_x установки на базе селективного каталитического восстановления.

3. Самые перспективные методы очистки дымовых газов совместная очистка газов от NO_x и SO_2 . В перспективе эти методы позволят снизить, примерно в 1,5 - 2,0 раза, затраты на очистку дымовых газов с одновременным получением товарного продукта минеральных удобрений.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Носков Александр Степанович - доктор технических наук, заместитель
директора Института катализа
им. Г.К. Борескова РАН,
зав. отделом нестационарных
каталитических процессов.

Пай Зинаида Петровна - кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Института катализа
им. Г.К. Борескова РАН;
тел. раб. (383-2)35-07-46

ЛИТЕРАТУРА

1. Природоохранные мероприятия в тепловой энергетике России / В.П. Глебов, А.Г. Тумановский, Е.В. Минаев и др. // Семинар "Сжигание топлив с мини-мальным воздействием на окружающую среду": Препринт. - М., 1993. - 35 с.
2. Носков А.С., Савинкина М.А., Анищенко Л.Я. Воздействие ТЭС на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба. - Новосибирск, - 1990. - 184 с.
3. Энергия для завтрашнего мира // Наука в Сибири.-1995. - N 4. - С. 3.
4. Peterson D.J. Environmental Affairs in a Russian City // Environ. Sci. Technol. - 1993. - Vol. 27. - N 4. - P. 596 - 600.
5. Green E. Poisoned Legacy: Environmental Quality in the Newly Independent States // Environ. Sci. Technol. - 1993. - Vol. 27. - N 4. - P. 590 - 595.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. - М.: Гос-химиздат, 1975. - 583 с.
7. Крыжановский В.Н. Образование и технологические методы подавления азота при горении топлива: обзор //Пром. теплотехника. - 1990. - Т. 12, N 5. - С. 81 - 101.
8. Бурико Ю.А., Кузнецов В.Р. Влияние подмешивания воздуха к горючему газу на образование окислов азота в турбулентном диффузионном факеле // Физика горения взрыва. - 1980. - Т. 16, N 4. - С. 60 - 67.
9. Сигал И.Я. Снижение образования оксидов азота при сжигании топлив в котлах электростанций // Экологические проблемы в энергетике: Сб. науч. тр. НИЭИ им. Г.М. Кржижановского. - М., 1989. - С. 52 - 57.
10. Рабинович В.И., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: 2-е изд. - Л.: Химия, 1978. - 392 с.
11. Kozinski J.A., Guthrie R.I.L., Slupek St. Reduction of gaseous pollutants emission from liquid fuel flames // 9th Miami Int. Congr. Energy and Environ. Miami Beach, Fla, 11-13 Dec., 1989: Proc. Condens. Pap. - Coral Gables (Fla), 1989. - Vol. 2. - P. 393.
12. Лебедева А.Н., Лаврик О.Л. Природоохранное законодательство развитых стран: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1992. - Ч. 2. - 60 с.
13. Lasarjew W.I. Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Reinigung von Rauchgasen von Schwefelanhundrid in der Sowjetunion // Suft- und Kaltetechnik. - 1974. - Bd 10. - N 4. - S. 179.
14. Защита окружающей среды при производстве энергии на тепловых электростанциях /Под ред. Г.Г. Ольховского, Л.И. Кроппа. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 156 с.
15. Коптюг В.А. Конференция ООН по окружающей среде и развитию подготовительный процесс и итоги // Рос. хим. журн. - 1993. - Т. 37, N 4. - С. 4 - 11.
16. Фокин А.В. Защита окружающей среды и химическая экология // Успехи химии. - 1991. - Т. 60, вып. 3. - С. 499 - 506.
17. Очистка дымовых газов тепловых электростанций / В.А. Зайцев, А.А. Кучеров, Т.Б. Пятина, А.П. Коваленко // Хим. пром-сть. - 1993. - N 3 - 4. - С. 119 - 127.
18. Кузьмина Г.М. Каталитическая очистка дымовых газов тепловых электро-станций и других стационарных источников от окислов азота: Обзор заруб. практики / МНТК "Катализатор", СКТБ катализаторов: Препринт. - Новосибирск, 1990. - 43 с.
19. Лазарев В.И. Очистка отходящих газов за рубежом: Перспект. аналит. докл. - М., ГКНТ СССР: ВИНТИ, 1988. - 19 с.
20. Котлер В.Р. Снижение выбросов оксидов азота котлостроительными фир-мами США // Энергомашиностроение. - 1989. - N 11. - С. 39 - 42.
21. Веччи С.Л., Воргол Д.Д., Кудлак Г.А. Технологии очистки газов на ТЭС, сжигающих уголь // Семинар "Сжигание топлив с минимальным воздействием на окружающую среду". - М., 1993. - 38 с.

22. Гладкий А.В. Современное состояние и перспективы мирового развития методов десульфуризации отходящих промышленных газов // Промышленная и санитарная очистка газов. - М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1990. - 28 с. (Сер. ХМ-14).
23. Saleem A., Janssen K.E., Ireland P.A. Аммиачная абсорбция SO₂ приобретает значение // Мир серы, N, P, K. - 1994. - N 4. - С. 23 - 29.
24. Gall R.L., Piasecki E.J. The Double Alkali Wet Scrubbing System // Chem. Engin. Progress. -1975. - Vol. 71, N 5. - P. 72.
25. Коркоран Э. Очистка угля // В мире науки. - 1991. - N 7. - С. 66 - 79.
26. Жидкофазные абсорбционные каталитические методы сероочистки отходящих газов предприятий металлургии и энергетики / А. Ермакова, В.А. Кириллов, Н.Н. Кундо, Б.Н. Лукьянов, З.П. Пай // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1990. - Т. 35, N 1. - С. 22 - 32.
27. Schnug E. Sulphur nutritional status of European crops and consequences for agriculture / Sulphur Institute. - Washington, D.C., 1991.
28. Gosch H.W., Schulte W. - Energie. - 1988. - Bd 40, N 10. - S. 44 - 48.
29. Анализ методов очистки газовых выбросов от сернистого ангидрида и сероводорода. - М: НИИТЭХИМ, 1981. - 35 с.
30. / Н. Bove, R. Bitsko, J. Zonie, E. Sandel // Elec. World. - 1985. - Vol. 199, N 12. - P. 44 - 46.
31. Шагая в ногу с постановлениями // Мир серы, N, P и K. - 1994. - N 4. - С. 32 - 51.
32. Вилесов Н.Г., Большунов В.Г. Утилизация промышленных сернистых газов. - Киев: Наук. думка, 1990. - 136 с.
33. Crocker L., Martin D.A., Nissen W.I. Citrate-Process Pilot Plant Operation at the Bunker Hill Company // Report of Investigations 8374, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1979. - 77 p.
34. McGlamery G.G., Torstrick R.L. "Cost Companions of Flue Gas Desulfurization Systems", presented at the EPA Flue Gas Desulfurization Symposium, Atlanta, 1974.
35. Sulfur Dioxide Absorption and Conversion to Sulfur by the Citrate Process / L. Korosy, H.L. Gewanter, F.S. Chalmers, S. Vasan // Sulfur Removal and Recovery from Industrial Process. - Washington D.C., 1975. - P. 192 - 211.
36. Vasan S. The Citrex Process for SO₂ Removal // Chem. Engin. Progress. - 1975. - Vol. 71, N 5. - P. 61 - 65.
37. A new regenerable FGD process // Sulphur. - 1993. - Vol. 228, Sep.-Oct. - P. 47 - 48.
38. Патент России N 2046754. Способ получения серы из SO₂-содержащих газов / З.П. Пай, А. Ермакова, В.А. Кириллов и др. // Б.И. - 1995. - N 30.
39. Ермакова А., Пай З.П., Фадеев С.И. Математическое моделирование СОЖ-КОКС. 2. Стационарные режимы хемосорбции сероводорода и диоксида серы аммиачно-фосфатным раствором // Кокс и химия. - 1994, N 4. - С. 19 - 26.
40. Жидкофазная каталитическая очистка промышленных газов от диоксида серы и сероводорода / З.П. Пай, А. Ермакова, В.А. Кириллов и др. // Сб. докл. конф. "ХИМПЕАКТОР -II". - Харьков, 1992. - Ч. 3. - С. 561 - 565.
41. Иванов В.А. Лейпциг - международное место встречи // Энергома-шиностроение. - 1989. - N 8. - С. 45 - 48.
42. Results from the E-SO_x 5-MW Pilot Demonstration / K.E. Redinger et al. // Presented at SO₂ Control Symposium. - New Orleans, Louisiana, 1990.
43. Pilot-Scale Demonstration of the LIDS System for SO₂ Control of High-Sulfur Coal / G.T. Amrhein et al. // Presented at the 17th International Conference on Coal Utilization and Slurry. Technologies, April, 1992.
44. Shaub G., Grabenbauer D., Weinthater G. Efficient Flue Gas Cleaning in Waste Incineration. The Semi-Dry Process - a Proven Technology for Applications in Asia // International Meeting on Chemical, Engineering and Biotechnology, Technical Seminar 4. (ACHEMASIA'95). 18-19 may 1995. - P. 63 - 70.
45. Перспективы реализации процесса электронно-лучевой технологии очистки газовых выбросов / А.П. Воронин, Н.З. Ляхов, Р.А. Салимов, Г.А. Спиридонов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1990. - Т. 35, вып. 1. - С. 72 - 76.
46. Frank N.M., Kawamura K., Miller G.A. Final Report of Consultants Meeting of Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases. - Karlsruhe, 1986. - P. 97 - 118.
47. Frank N.M., Kawamura K., Miller G.A. // Ibid. - 1985. - Vol. 25, N 1. - P. 5 - 45.

48. Ауслендер В.Л., Салимов Р.А., Спиридонов Г.А. Промышленные ускорители электронов для радиационных технологий // Вестн. АДС, РАДТЭХ-СССР. - 1991. - N 1. - С. 4 - 18.
49. Pilot plant for flue gas treatment with electron beam - start up and two stage irradiation tests /A.G. Chmielewski et al. // Radiation Physics and Chemistry. - 1993. - Vol. 42, - N 4 - 6. - P. 663 - 668.
50. Rauchgasreinigung nach dem Elektronenstrahlverfahren / G. Hassler, H. May etc. // VGB Kraftwerktechnik. - 1988. - Bd 68, N 4. - S. 425 - 440.
51. Патент N 4786484 США.
52. Grupe K. i inni. Falling cloud reaktor for removal of SO₂ from flue gas using red mud as desulphurising agent. Sprawozdanie Ekonomicznej Komisji Europy ONZ. - Genewa, Listopad, 1970.
53. Рышка Э. Защита воздушного бассейна от выбросов предприятий черной металлургии. - М.: Металлургия, 1979. - С. 239.
54. Очистка дымовых газов тепловой электростанции / В.А. Зайцев, А.А. Кучерова, Т.Б. Пятина, А.П. Коваленко // Хим. пром-сть. - 1993. - N 3 - 4. - С. 119 - 127.
55. Perlsweig M. The U.S. Department of Energy's Flue Gas Clean-up Research and Development Program. Discus. Pap. EV. AIR/SEM. 1/R. 72, 4-th Seminar on the Control of Sulphur and Oxides from Stationary Sources, Graz (Austria), 1986.
56. Матрос Ю.Ш. Гетерогенно-каталитические методы очистки отходящих газов предприятий металлургии и химии // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1990. - Т. 35, N 1. - С. 9 - 21.
57. Терехин А.Н., Коган Б.И., Бунимович Г.А. Производство олова и методы обезвреживания газообразных, жидких и твердых отходов: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1990. - 108 с.
58. Bendixon O.R., Schoubye P. Preprints of the International Conference "Sulphur-87" Houston (Texas). - London, 1987. - P. 329 - 341.
59. Отчет о конференции "Сера-94" // Мир серы, N, P и K. - 1995. - N 6. - С. 7 - 8.
60. Karen Harries-Rees Уточнение ограничений выбросов: Директивы ЕС // Мир серы, N, P и K. - 1994. - N 6. - С. 9 - 11.
61. / Г.К. Боресков, Ю.Ш. Матрос, О.В. Киселев, Г.А. Бунимович // Докл. АН СССР. - 1977. - Т. 237, N 4. - С. 160 - 163.
62. Матрос Ю.Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. - 258 с.
63. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чумаченко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 124 с.
64. Патент N 2085421В Великобритания, 1984; Патент N 4478808 США, 1984; Патент N 1154933 Канада, 1983; Патент N 2514742 Франция, 1983; Патент N 60-18604 Япония, 1984.
65. А.С. N 1061386 СССР, 1979 // Б.И., 1987. - N 7.
66. А.С. N 1160201 СССР, 1981 // Б.И., 1985. - N 21.
67. Процесс нестационарного окисления диоксида серы в производстве серной кислоты / Ю.Ш. Матрос, Г.А. Бунимович, Ю.В. Филатов и др. // Исследования по интенсификации процессов получения серной кислоты. - М.: НИУИФ, 1988. - Вып. 251. - 18 с.
68. Matros Yu. Sh. // Sulphur. - 1986. - N 183. - P. 23 - 29.
69. Котлер В.Р. Снижение выбросов оксидов азота котлами ТЭС при сжигании органического топлива. - М.: ВИНТИ. - 1987. - 92 с. (Итоги науки и техники. Сер. Котельные установки и водо-подготовка, т. 7).
70. Post Combustion Methods for Control of NO_x Emissions / H.S. Rosenberg et al. // Prog. Energy Combustion Science. - 1980. - N 6. - P. 267 - 302.
71. Maxwell G.D., Burnett T.A. Technical and Economic Evaluations for NO_x Control Technology" // Presented at the 73-rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Asscciation." June 22-27, 1980. Montreal, Canada. - Canada, 1980. - Paper N 80-60.1.
72. Patent Japan N 63-65937 B 01 D 53/36; B 01 D 53/34. Fuel gas denitration method // Toru Seto. - 1988.
73. Patent BRD N 3543640 A 62 D 3/00; B 01 J 23/44; B 01 J 32/00; B 01 D 53/36. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid / H. Kerres. - 1987.
74. Патент N 63-50052 Япония B 01 D 53/34. Способ очистки отходящих газов от оксидов азота и оксидов серы // Сумитомо дзюкикай коге К.К.
75. / М.И. Сапаров, С.С. Новоселов, С.А. Фадеев, Т.С. Герасимова // Теплоэнергетика. - 1990. - N 8. - С. 41.

76. Patent BRD N 3541824 B 01 D 57/00; A 62 D 3/00; C 01 B 17/04; C 01 B 21/02; B 01 D 53/34. Verfahren zur Entschwefelung und Entstickung von Rauchgasen / H. Fuhrmann. - 1987.
77. Schod M., Semel I., Steiner F. // Chem.-Ing.-Techn. - 1985. - Bd 57, N 9. - S. 717 - 722.
78. / В.А. Светличный, В.Е. Чмовке, А.Ф. Гаврилов и др. // Электр. станции. - 1987. - N 10. - С. 31 - 33.
79. Степанова Н.Б., Миловидова Л.Н. // Хим. пром-сть за рубежом. - 1982. - Вып. 8. - С. 1-7.
80. Brauer H. // Chem.-Ing.-Techn. - 1985. - Bd 57, N 8. - S. 650 - 663.
81. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 313 с.
82. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд. Ч. 1 / Под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. - М.: Metallurgiya, 1988. - 760 с.
83. Кинхле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия, 1984. - 95 с.
84. Straub H.-J. // Staub-Reinhalt der Luft. - 1976. - Bd 36. - S. 311 - 315.
85. Riquarts H.-P., Leitgeb P. // Chem.-Ing.-Techn. - 1985. - Bd 57, N 10. - S. 843 - 846.
86. Патент 4515605 США, 1985.
87. Патент 4650500 США, 1987.
88. Заявка 3205451 ФРГ, 1983.
89. Патент 4472177 США, 1984.
90. Патент 4475929 США, 1984.
91. Кисаров В.М., Фишер Р.Я. Пути интенсификации адсорбционных процессов в газоочистке и рекуперации растворителей: Обзорн. информ. Сер. ХМ-14 // ЦИНТИхимнефтемаш. - М., 1987. - 31 с.
92. Бегун Л.Б., Траченко В.И. Адсорбционная очистка газовых выбросов от органических соединений: Обзорн. информ. Сер. ХМ-14 // ЦИНТИхимнефтемаш. - М., 1985. - 26 с.
93. Krishnaiak K., Pydisetty V., Varma Y.B.G. // Chem. Eng. Sci. - 1982. - Vol. 37. - P. 1371 - 1374.
94. Krishnaiak K., Varma Y.B.G. // Can. J. Chem. Eng. - 1982. - Vol. 60. - P. 346 - 349.
95. Чернышев А.К., Караваев М.М. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1979. - Т. 24, N 1. - С. 48 - 52.
96. Knoblauch K., Bachter R., Juntgen H. // Chem.-Ing.-Techn. - 1985. - Bd 57, N 3. - S. 239 - 243.
97. Patent BRD N 3616310 B 01 D 50/02; B 01 D 50/00; B 01 J 20/20; C 01 B 31/08; B 01 D 53/34. Verfahren und Vorrichtung zum Entternen von Stickoxiden aus Rauchgasen durch Selektive Trockenadsorption / W. Karcher. - 1987.
98. Панов В.П., Терещенко Л.Я., Серов А.В. // Хим. пром-сть. - 1985. - N 12. - С. 738 - 739.
99. Daly F.P. Schmitt J.L., Sturm E.A. // J. Cat. - 1986. - Vol. 97, N 1. - P. 248 - 251.
100. Заявка 58-207944 Япония, 1983.
101. Заявка 56-18246 Япония, 1981.
102. Заявка 4426365 ФРГ, 1988.
103. Nitrogen. - 1972. - N 79. - P. 23 - 27.
104. Гладкий А.В., Федорова С.К., Артемова Е.Н. Очистка газовых выбросов от оксидов азота // Промышленная и санитарная очистка газов / ЦИНТИхим-нефтемаш. - М., 1989. - 90 с.
105. Артемова Е.Н., Костриков В.И. Очистка вентиляционных выбросов от оксидов азота // ЦИНТИхимнефтемаш. - М., 1982. - 38 с.
106. Сиддини А.А., Тенини Дж. У. Методы снижения выбросов оксидов азота // Нефть, газ и нефтехимия. - 1981. - N 10. - С. 136 - 144.
107. Jahnig C.E., Show H. // JAPCA. - 1981. - Vol. 3, N 5. - P. 596 - 604.
108. Mittelbush G. // Techn. Mitt. - 1987. - Bd 80, N 9. - S. 576 - 580.
109. Кулиш О.Н., Охотский С.М. // Хим. пром-сть. - 1988. - N 1. - С. 36 - 40.
110. O'Sullivan Dermot. // Chem. Eng. New. - 1988. - Vol. 66, N 16. - P. 22 - 26.
111. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. - М.: Наука, 1988. - 304 с.
112. Саттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. - М.: Мир. 1984. - 520 с.
113. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под. ред. В.М. Олевского. - М.: Химия, 1985. - 400 с.
114. Sarles R.A. Pollution from Nitric Acid Plants // Plat. Met. Rev. - 1973. - Vol. 17, N 2. - P. 57 - 63.
115. Чернышев А.К., Заичко Н.Д. Очистка газов от окислов азота: Препринт / НИИТЭХИМ. - М., 1974. - 25 с.
116. Bosch H., Jansen F. Catalytic reduction of nitrogen oxides - a review on the fundamentals and technology // Catal. Today - 1988 - Vol. 2, N 4, 1-VII. - P. 369 - 531.
117. / M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda et al. // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95. - P. 3727 - 3729.

118. Iwamoto M., Nizuno N., Yahiro H. // 10th. Cong. on Catalysis, Budapest, Hungary, 19-24 July, 1992: Preprint and Abstract Book, P. 213 - 215.
119. Van den Bleck C.M., Van den Berg P. The difficulty of reducing nitrogen oxides in the presence of oxiden // J. Chem. Technol. and Biotechnol. - 1980. - Vol. 30, N 9. - P. 467 - 475.
120. Kotter M., Lintz H.-G., Weyland F. Selective Reduction von Stickoxiden in Rauchgasen // Chem. Ing. Techn. - 1986. - Bd 58, N 8. - S. 617 - 623.
121. Patent BRD N 3721051 B 01 D 53/36; F 23 J 15/00. Verfahren und Einrichtung zur Entstickung von Rauchgas / L. Leisegang. - 1989.
122. Патент N 62-8203 Япония В 01 D 53/36. Способ обработки отработанных газов процессов сжигания / К.К. Син-Ниппон сэйтэцу, К.К. Никки - 1986.
123. Patent BRD N 3728557 B 01 D 53/34. Verfahren zur Verteilung von Ammoniak in einem Gasstrom und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens / C. Flockenhaus und and. - 1989.
124. Patent N 4737345 USA B 01 J 8/00. System for efficiently removing oxides of nitrogen from exhaust gas / H. Werner. - 1983.
125. А.С. 1180053 СССР, 1985.
126. Патент N 62-57368 Япония В 01 D 53/36. Непрерывный способ очистки от соединений азота отходящих газов коксовой печи / К.К. Никки, К.К. Син-Ниппон сэйтэцу. - 1986.
127. Патент N 63-51733 Япония В 01 D 53/36. Способ обработки отходящих газов, содержащих оксиды азота / К.К. Хитати сэйсакусе, К.К. Бабукокку Хитати. - 1987.
128. Wong W.C., Nobe K. Reduction of NO with NH₃ on Al₂O₃ - and TiO₂ - ported Metal Oxide Catalysts // Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1986. - N 25. - P. 179 - 186.
129. / Г.К. Боресков, Ю.Ш. Матрос, О.В. Киселев, Г.А. Бунимович // Докл. АН СССР. - 1977. - Т. 237, N 1. - С. 160 - 165.
130. Scord M., Semel I., Steiner R. // Chem.-Ing.-Techn. - 1985. - Bd 57, N 9. - S. 717 - 727.
131. Восстановление NO аммиаком на нанесенных ванадий-окисных катализаторах / А. Миямото, М. Иномата, К. Мори и др. // Советско-японский семинар по катализу: Сб. докл. - Новосибирск, 1983. - С. 142 - 148.
132. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. Part 2. The Reduction NO₂ / C.U. I. Odenbrand, L.A.H. Andersson, J.G.M. Brandin, S.T. Lundin // Appl. Catal. - 1986. - Vol. 27. - P. 363 - 377.
133. Stringaro J.P., Cut G. Kinetics of the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia over an oxidic catalyst // Chimia. - 1981. - N 35. - P. 231 - 245.
134. Odenbrand C.U.I., Lundin S.T. Andersson L.A.H. Catalytic Reduction of nitrogen oxides. Part 1. The reduction of NO // Appl. Catal. - 1985. - Vol. 18. - P. 335 - 352.
135. Reduction between NO_x and NH₄ on iron oxid - titanium oxide catalyst / A. Kato, S. Matsuda, T. Kato et al. // J. Phys. Chem. - 1981. - Vol. 85. - P. 4099 - 4102.
136. Baurle G.L., Wu S.C., Nobe K. Parametric and durability studies NO reduction with NH₃ on V₂O₅ catalysts // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1978. - Vol. 17. - P. 117 - 122.
137. Baurle G.L., Wu S.C., Nobe K. Catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide and iron chromium oxide // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1975. - Vol. 14. - P. 268 - 273.
138. Patent N 4521388 USA C 01 B 21/00; B 01 J 8/00. NO_x reduction in flue gas / Norman C. Samish. - 1984.
139. Patent BRD N 3604045 B 01 D 53/34. Verfahren zum Abscheiden von Stickstoffoxiden aus Rauchgasen / A. Eichholtz. - 1987.
140. Patent BRD N 3632766 B 01 D 51/10. Verfahren zur Vorbehandlung stickoxidhaltiger Rauchgase oder Abgase / W. Jehle. - 1988.
141. Patent N 62-163731 Japan B 01 D 53/36. Method for removing nitrogen oxide contained in exhaust gas / Kazuo Sakanaya. - 1987.
142. Mearns A.M., Ofosu-Asiedu K. // J. Chem. Techn. and Biotechnol. - 1984. - Vol. 34A. - P. 350 - 354.
143. Patent N 61-238326 Japan B 01 D 53/36. Air preheater / Takafuru Kobayashi. - 1986.
144. Patent N 61-238327 Japan B 01 D 53/36. Air preheater / Toshio Koyanagi. - 1986.
145. Patent N 4358428 USA, B 01 D 53/36. Method of removing nitrogen oxides from waste gas by selective contact reduction / Tadashi Fujita and et. - 1978.
146. Patent N 4455281 USA B 01 D 53/36. Plate-shaped catalyst unit for NO_x reduction of exhaust gas / Nobuyoshi Isbida and et. - 1981.

147. Патент N 55-40047 Япония, МКИ В 01 D 53/36. Способ очистки газовых выбросов от окислов азота. - 1980.
148. Патент N 62-11891 Япония В 01 D 53/36. Способ очистки отходящих газов от оксидов азота / К.К. Кавасаки дзюкоге и др. - 1987.
149. Заявка 61-47507 Япония, 1986.
150. Patent BRD N 3406657 В 01 D 53/36. Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Reinigung der Abgase von Feuerungsanlagen / W. Fetzer. - 1985.
151. Patent N 61-249529 Japan В 01 D 53/36. Dry type denitration device / Minoru Sueishi. - 1986.
152. Patent N 4521532 USA В 01 J 35/04. Monolithic catalytic converter for improved thermal performance / K. Cho. Byeng. - 1984.
153. Patent BRD N 3637871 В 01 D 53/36. Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Reduktion von Schadstoffen in Rauchgas / M. Ohlmeyer. - 1988.
154. Patent BRD N 3637395 В 01 D 53/36. Vorrichtung zur Entstickung von Rauchgasen / F. Eberhard. - 1988.
155. Patent BRD N 3620687 В 01 D 53/36. Verfahren zur Entfernung von NO/NO₂ aus weitgehend entschwefelten Rauchgasen / H. Scharf. - 1987.
156. Патент N 60-44009 Япония В 01 D 53/36. Способ очистки газовых выбросов от оксидов азота / К.К. Ниппон гайси. - 1985.
157. Patent BRD N 3532209 С 01 В 21/02. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden / C. Flockenhaus. - 1987.
158. Патент N 63-14648 Япония В 01 D 53/36. Способ дезазотизации отходящих газов печей для обжига цемента / К.К. Кобэ сэйкосе. - 1988.
159. Patent N 63-252530 Japan В 01 D 53/36. Ammonia reduction and denitration device and denitration method / Yoshiro Inagaki. - 1988.
160. Patent BRD N 3618514 В 01 D 53/36. Verfahren zum Betreiben einer katalytischen Stickoxydreduktionstof / R. Walter. - 1987.
161. Патент N 61-50648 Япония В 01 D 53/36. Способ подачи аммиака в установке для очистки газовых выбросов от азота сухим методом / К.К. Юнитика. - 1986.
162. Patent BRD N 3642612 В 01 D 53/36. Verrichtung zum mischungsintensiven Einbringen von Reduktionsmittel in einem NO_x - baltigen Abgas / J. Becker und ander. - 1988.
163. Patent N 63-209737 Japan В 01 D 53/36. Exhaust gas denitration process / Kiyomitsu Iwata. - 1988.
164. Патент N 62-29090 Япония В 01 D 53/36. Установка для удаления азота / К.К. Хитати дзосэн. - 1987.
165. А.С. 740143 СССР, 1970.
166. Patent BRD N 3708941 В 01 D 53/34. Verfahren und Vorrichtung zum Vorbehandeln von Filteraschen aus Feuerungsanlagen / K. Hannes. - 1988.
167. Patent N 63-72327 Japan В 01 D 53/36. Removing method for ammonia and hydrocarbon compound in gas / Takaaki Tamura. - 1988.
168. Patent N 62-180726 Japan В 01 D 53/36. Treatment of exhaust gas / Kazuo Sakanaya. - 1987.
169. Patent N 4781902 USA В 01 J 8/0, С 01 В 17/00. Process for the removal of nitrogen oxides and sulphur oxides from flue gases / C.S Peter. - 1986.
170. Заявка 1577613 Великобритания, 1978.
171. Патент N 57-6377 Япония, МКИ В 01 D 53/36. Способ очистки газовых выбросов, содержащих окислы азота / К.К. Хитати сэйсакусе - 1982.
172. Патент N 57-50523 Япония, МКИ В 01 D 53/36. Способ удаления окислов азота из газовых выбросов. - 1982.
173. Патент N 58-9692 Япония, МКИ В 01 D 53/36. Способ снижения количества аммиака, выводимого из процесса дезазотизации каталитическим восстановлением аммиаком. - 1983.
174. Herrlander B. The Flakt de NO_x concept. // Catal. Today. - 1989. - Vol. 4, N 2. - P. 219 - 234.
175. Kleffner W., Dietl R. // Energie (BRD). - 1986. - Bd 38, N 17. - S. 50 - 53.
176. Заявка 57-17572 Япония, 1982.
177. Lange M., Hang N. // 45.4th Seminar on the Control of Sulphur and Nitrogen Oxides from Stationary Sources. Gras (Austria). - 1986, 12-16 May. - 1986.
178. Ando Jumpei. FGD. SCR Gain Coal-fired-boiler Experience in Japan // Power. - 1987. - Vol. 13, N 2. - P. 33 - 36.

179. Hamacher V., Kruger M. NO_x Hinderung in Westeuropa // *Energiwirt. Tagesfragen*. - 1988. - Bd 38, N 4. - S. 266 - 267.
180. Отчет о результатах командирования специалистов за границу по линии международных научно-технических связей / Минтяжэнергомаш. - М., 1988. - 155 с.
181. Winter - Schlussverkauf: Fur sekundare Kraftwerkentstickung sind nur noch 10000 MW zu vergeben, fur Katalysatoren 16000 MW // *Energ. Spektrum*. - 1988. - N 1. - S. 22, 26.
182. Чернышев А.К., Заичко Н.Д. Обзорная информация НИИТЭХИМ, Серия: Азотная промышленность, 1974. - 91 с.
183. Заявка 56-38269 Япония.
184. Заявка 54-115700 Япония.
185. Ганз С.Н. Механизм окисления окиси азота и образование азотной кислоты в условиях высокотурбулентного режима // *Журнал прикл. химии*. - 1985. - Т. 28, N 10. - С. 1037 - 1048.
186. England C., Corcoran W.H. The Rate and Mechanism of the Air Oxidation of Parts-per-Million Concentrations of Nitric Oxide in the Presence of Water Vapor / *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1975. - Vol. 14, N 1. - P. 55 - 62.
187. Такасаки С. Удаление оксида азота методами влажного окислительного поглощения // *Кэмикэри инжениэринг*. - 1973. - Т. 18, N 10. - С. 1116 - 1122. (перевод № 51099).
188. Очистка вентиляционного воздуха от оксидов азота / В.П. Дзюба, В.Н. Бородин, С.А. Жихарь, Г.А. Пиковец // *Обзор/Энергосталь*. - Харьков, 1989. - 25 с.
189. Кузнецов И.Е., Чумаков Г.А. Кинетика окисления окиси азота жидкими окислителями / *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. - 1975. - Т. 18, N 4. - С. 600 - 604.
190. Pollo J., Jaroszyska-Wolinska I. // *Chem. Prot. Environ. Proc. - Int. Conf., Toulouse, 19-25 Sept., 1983. - Amsterdam, 1984. - P. 445 - 449.*
191. Eneemark R.D., Feltham, Coord // *Chem. rev.* - 1974. - Vol. 13. - P. 339 - 406.
192. Сухецки Т. // *Защита атмосферы*. - Дрезден. - 1987. - N 2. - С. 173 - 175.
193. Бистронь С, Дзехчарчик Б. // *Там же*. - С. 176 - 179.
194. Патент 56-36970 Япония.
195. Milosevic Z.S. The Influence of Sulfite Ion on Absorption of NO_x in Aqueous Systems // *Chem. Biochem. Eng. Q.* 1989. - Vol. 3, N 1 - 2. - P. 63 - 65.
196. Kinetics of the Initial Reaction of Nitrite Ion in Bisulfite Solutions / S.B. Obeath, Markonltz, I. Novakov, S.G. Chang // *J. Phys. Chem.* - 1982. - N 86. - P. 386.
197. Бистронь С., Вилькош К. Восстановление окислов азота растворами сульфитов, состояние знаний о проблеме // *WEB Kombinat ILHA*. - Дрезден. - 1984. - N 1. - 79 с.
198. Littlejohn D.K.Y., Hu S.G. // *Eng. Inorgan. Chem.* - 1986. - Vol. 25, N 18. - P. 3131 - 3135.
199. Weisweiler W., Brumhofer R. // *Cer. chem. eng.* - 1984. - N 7. - P. 241 - 247.
200. Schaub G., Grabenbauer D., Weinthater G. Efficient Flue Gas Cleaning in Waste Incineration The Semi-Dry Process - a Proven Technology for Applications in Asia. International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology. Technical Seminar 4. (ACHEMASIA'95), 18-19 May. -1995. - Achemasia, 1995. - P. 63 - 70.
201. Reversible Binding of NO to Fe(II)edta / Y. Hishinuma, R. Kaji, H. Akimoto et al. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 1979. - Vol. 52 (10). - P. 2863 - 2865.
202. Absorption of Dilute Nitric Monoxide in Aqueous Solutions of Fe(II)-EDTA and Mixed Solutions of Fe(II)-EDTA and Na_2SO_3 / M. Teramoto, S.-I. Hiramine, Y. Shimada et al. // *J. of Chem. Eng. of Japan*. - 1978. - Vol. 11. - N 6. - P. 450 - 457.
203. Sada E., Kumazawa H., Takada Y. Chemical Reactions Accompanying Absorption of NO into Aqueous Mixed Solutions of Fe(II)-edta and Na_2SO_3 // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1984. - Vol. 23. - P. 60 - 64.
204. Sada E., Kumazawa H., Yoshikawa Y. Simultaneous Removal of NO and SO_2 by Absorption into Aqueous Mixed Solutions // *AIChE Journal*. - 1988. - Vol. 34, N 7. - P. 1215 - 1220.
205. Sada E., Kumazawa H., Hikosaka N. A Kinetic Study of Absorption of NO into Aqueous Solutions of Na_2SO_3 with Added Fe(II)-edta Chelate // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1986. - N 25. - P. 386 - 390.
206. Littlejohn D., Chang S.-G. Reaction of Ferrous Chelate Nitrosyl Complexes with Sulfite and Bisulfite Ions. // *Ind. Eng. Chem. Res(Fundam)*. - 1990. - Vol. 29, N 1. - P. 10 - 12.
207. Гров М. S-H-L-Verfahren zur SO_2 / NO_x -Simultanreinigung von Gasen // *Vortragsveroff., Haus Techn. Essen*. - 1986. - N 500. - S. 66 - 69.

208. Hawler G., Fuchs P. Kombinierte Abgasreinigungs Verfahren // VGB Kraft-werkstechn. - 1989. - Bd 69, N 2. - S. 220 - 227.
209. Патент N 4732744 США / S.-G. Chang, D.K. Liu, E.A. Griffiths et al. // US Department of Energy; Оpubл. 22.03.88.
210. Патент N 4778664 США / R.R. Grinstead // The Dow Chemical Co. - N 15905; Оpubл. 18.10.88.
211. Заявка N 2625918 Франция / R. Bertrand, M. Nicolas, Z. Odile // Soc. BERTINet. Cie. - N8800487; Оpubл. 21.07.89.
212. Патент N 1834695 Россия. Оpubл. 15.08.93. Бюл. N 30.
213. Пай З.П., Каптерев С.В., Кундо Н.Н. Восстановление монооксида азота в водных растворах // Сиб. хим. журн. - 1993. - Вып. 1. - С. 5 - 10.
214. Reduction of Nitric Oxide in Aqueous Solutions Containing SO₃²⁻ and S₂O₃²⁻ Ions / Z.P. Pai, S.V. Kapterev, A. Yermakova, N.N. Kundo // Collec. book of paper "The 11th Inter. Cong. of Chem. Eng., Chem. Equip. Des. and Autom. "(CHISA'93) Praha. Czech Rep.,(1993). - Vol. B. - P. 38.
215. Kapterev S.V., Pai Z.P., Kundo N.N. Influence of Nitrite Ion on Nitric Oxide Reduction by Ammonium Sulfite in Aqueous Solutions // Collec. book of paper "The 11 th Inter. Cong. of Chem. Eng., Chem. Equip. Des. and Autom. "(CHISA'93) Praha. Czech Rep., (1993). - Vol. B. - P. 39.
216. Ермакова А., Лебедев В.Н., Пай З.П. Математическая модель совмещенного процесса абсорбции диоксида серы и оксидов азота // Сиб. хим. журн. - 1993. - Вып. 3. - С. 92 - 100.
217. Каптерев С.В., Пай З.П., Кундо Н.Н. Комплексная жидкофазная очистка дымовых газов от SO₂ и NO_x // Сб. докл. конф. "ХИМПРЕАКТОР-II". - Харьков, 1992. - Ч. 3. - С. 595 - 599.
218. Технологический регламент на проектирование установки СОЖ-ТЭЦ для Экибастузской ГРЭС-3. - Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН. - 1992. - 106 с.
219. Исходные данные для проектирования ОПУ производства формированной серы, получаемой методом СОЖ при очистке дымовых газов ТЭЦ мощностью 1,5 тыс. т в год / ВНИПИСера. - Львов, 1990.
220. Thomas By., Nunes L., Powell R. Kinetic of the Reaction of Nitric Oxide with Sulfite // Inorganic Chem. - 1970. - Vol. 9, N 8. - P. 1916 - 1917.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ НА АТМОСФЕРУ	4
1.1. Экологическая опасность различных видов топлив.....	4
1.2. Характеристика загрязнителей атмосферы, образующихся при сжигании топлива.....	7
1.2.1. Оксиды азота	7
1.2.2. Оксиды серы.....	9
1.2.3. Оксиды углерода.....	10
1.3. Современное состояние защиты атмосферы от выбросов so ₂ и пох в энергетике.....	11
Глава 2. МЕТОДЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ	12
2.1. Жидкофазные методы десульфуризации газов.....	12
2.1.1. Нерегенерационные абсорбционные методы десульфуризации.....	15
2.1.2. Регенерационные абсорбционные методы десульфуризации.....	26
2.2. Смешанные (полусухие) методы десульфуризации газов.....	44
2.2.1. Абсорбционно-термические методы.....	44
2.2.2. Абсорбционно-адсорбционные методы.....	50
2.2.3. Электронно-лучевые методы.....	53
2.3. Газофазные методы десульфуризации.....	57
2.3.1. Адсорбционные методы.....	58
2.3.2. Гетерогенно-каталитические методы.....	60
Глава 3. МЕТОДЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА.....	65
3.1. Газофазные методы денитрификации газов.....	66
3.1.1. Адсорбционные методы.....	68
3.1.2. Высокотемпературные некаталитические методы.....	69
3.1.3. Гетерогенно-каталитические методы.....	70
3.2. Жидкофазные методы денитрификации газов.....	84
3.2.1. Нерегенеративные жидкофазные методы.....	85
3.2.2. Регенеративные методы	92
Глава 4. МЕТОДЫ СОВМЕСТНОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА.....	94
4.1. Карбамидный метод.....	94
4.2. Технология совмещенной очистки: полусухой известняковый и карбамидный методы.....	101
4.3. Методы с применением комплексов железа.....	101
4.4. SHL - метод с применением комплексных солей железа и извести.....	105
4.5. Метод СОЖ-ТЭЦ.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	119
ЛИТЕРАТУРА	120
СОДЕРЖАНИЕ	128

Носков Александр Степанович
Пай Зинаида Петровна

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭНЕРГЕТИКИ

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura Publisher.
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной.

Подписано в печать 4.11.96. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 10,0.
Уч.-изд. л. 12,0. Тираж 500 экз. Заказ N 109.
Цена договорная
ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.
Типография СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.