

АНАЛИЗ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИЗВЕСТКОВАНИЯ

Головешкина А.В. ©

Студент, кафедра геоэкологии,
Санкт-Петербургский горный университет

Научный руководитель – доцент, к.т.н. Кузнецов В.С.

Аннотация

Статья посвящена анализу и сравнению методов очистки отходящих газов от диоксида серы. Известковый метод является наиболее доступным, технологически простым, экономичным и допускает очистку газа без предварительного обеспыливания и охлаждения потока. В данной статье раскрывается актуальность рассмотренной темы, особенности методов и преимущества, недостатки данной технологии.

Ключевые слова: диоксид серы, известковый метод, сухая очистка, мокрая очистка, смешанная очистка.

Keywords: Sulfur dioxide, lime method, dry cleaning, wet cleaning, mixed cleaning.

Особо актуальной проблемой нарушения экологической обстановки можно назвать загрязнение атмосферного воздуха выбросами промышленных газов. Одним из основных газов-загрязнителей является диоксид серы (сернистый ангидрид). Общемировое образование сернистого ангидрида составляет 190 млн тонн в год [1, 55]. Из них в Российской Федерации по данным Росстата и Росприроднадзора годовой валовой выброс диоксида серы в атмосферу от стационарных источников на 2015 г. составляет 4099,4 тыс.т [2,19]. Основными видами производственной деятельности человека, вносящими значительный вклад в загрязнение воздушного бассейна диоксидом серы, являются теплоэнергетика (котельные процессы); черная металлургия (подготовительные процессы, основные металлургические производства); цветная металлургия (медеплавильные, никелевые, оловянные, цинковые производства); химическая, нефтехимическая, нефте- и газоперерабатывающая (производство нитрозной и контактной серной кислоты, карбофоса), целлюлозно-бумажная и деревообрабатывающая промышленность [3, 79-80].

При попадании диоксида серы (SO_2) в окружающую среду он взаимодействует с кислородом воздуха. Вследствие этого в стратосфере образуется слой с высоким содержанием SO_3 . Далее триоксид серы реагирует с водой и образуется серная кислота, которая является причиной выпадения кислотных дождей. Суммарные выпадения окисленной серы (в пересчете на серу) на территорию России составили 2542.6 тыс. т. на 2015 г [4,24]. Выбросы сернистого газа в биосферу оказывают негативное влияние на все компоненты окружающей среды: на почвенный и растительный покровы, водные объекты, живые организмы [1, 54]. У человека загрязнение воздуха двуокисью серы вызывает как острые, так и хронические отравления. Длительное воздействие небольших концентраций является следствием появления заболеваний органов дыхания и пищеварения, конъюнктивита, заболеваний кожи, чувства слабости; разрушение зубов и понижение трудоспособности (до полной потери). При вдыхании больших концентраций он вызывает раздражение дыхательных путей, оболочки глаза, раздражаются увлажненные участки кожи, может привести к летальному исходу [4, 73].

Утилизация диоксида серы из отходящих газов осуществляется различными методами: известковый (известняковый), содовый, магнезитовый, цинковый, аммиачный,

кислотно-каталитический. Но одним из наиболее эффективных, экономичных и доступных методом является известковый.

Задачей данной работы является анализ технологии очистки дымовых газов от SO₂ известковым методом и выделение его особенностей. В таблице 1 сведены преимущества и недостатки метода.

Способы реализации известкового метода зависят от агрегатного состояния реагента и отхода, образующего в процессе очистки дымовых газов: газофазный, жидкофазный и смешанный [5, 1-3].

Таблица 1

Сводная таблица достоинств и недостатков известковых методов очистки

Известковый метод	Преимущества	Недостатки
Сухой	<ul style="list-style-type: none"> • Отсутствие шламового хозяйства • Конечный продукт сухой • Малые капитальные затраты • Малые эксплуатационные затраты • Малогабаритность 	<ul style="list-style-type: none"> • Низкая эффективность 30-40% • Наличие твердых отхода – химически активный сульфит. • Высокотемпературный нагрев поверхности устройства • Образование шлака на поверхности нагрева.
Мокрый	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая степень улавливания 90-98% 	<ul style="list-style-type: none"> • Загипсовывание трубы • Большая габаритность • Наличие шламового хозяйства • Большие инвестиционные расходы • Сложность процесса
Смешанный	<ul style="list-style-type: none"> • Эффективность 80-85%. • Отсутствие шламового хозяйства • Меньший расход тепловой энергии по сравнению с мокрой схемой • Высокая степень использования реагента • Капитальные и эксплуатационные затраты меньше, по сравнению с мокрым методом 	<ul style="list-style-type: none"> • Наличие твердых отхода – химически активный сульфит. • Значительное энергопотребление • Большой расход реагента • Низкое качество сухих отходов • Большая габаритность • Высокое качество реагента • Точная дозировка реагента

Очистки дымовых газов от SO₂ газофазным (сухим) методом состоит из следующих этапов:

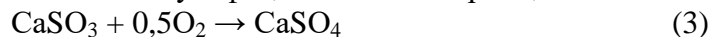
- 1) Пневматический транспорт мелкодисперсного известняка в топку котла;
- 2) Распределение известняка в поперечном сечении топочной камеры;
- 3) Кальцинирование известняка при температуре 950-1100°C [6];



4) Связывание части диоксида серы с образованием сульфита кальция (при температуре 500-600°C);



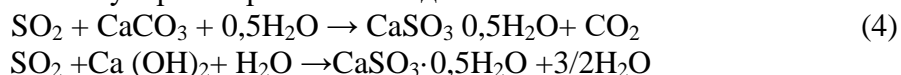
5) Частичное доокисление сульфита кальция в сульфат, за счет кислорода;



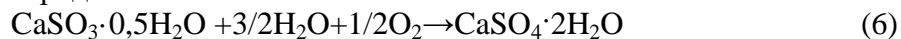
Одним из технологических изменений сухого метода является дополнительное использование циркулирующего кипящего слоя. Дымовые газы проходят через слой летучей золы и реагента (мелкодисперсной извести), где происходит поглощение SO₂ и SO₃ [7,69].

Жидкофазные (мокрые) методы очистки дымовых газов отличаются высокой эффективностью улавливания диоксида серы, однако требуют больших начальных капиталовложений. Очистка жидкофазным методом состоит из следующих этапов:

1. Распыление диоксида кальция (или карбоната кальция) на входящий в аппарат газ (диоксид серы).
2. Образование полуводного гипса (гемигидрата) или дигидрата сульфата кальция. Оба из этих комплексов имеют низкую растворимость в воде.



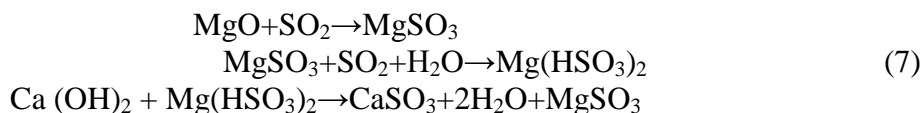
Для получения сульфата кальция применяют технологию принудительного окисления дополнительным вводом кислорода.



С целью обезвоживания продукта реакции применяют технологию с ингибированным окислением диоксида серы. Сера подается в аппарат очистки в виде эмульсии или тиосульфата натрия, что значительно снижает скорость окисления, в результате чего происходит увеличение размера кристаллов сульфита кальция, что ведет к лучшему обезвоживанию продукта, как и в окислительных системах [7,67].

Наиболее технологичным способом усовершенствования мокрого метода является применение раствора доломитизированной извести, содержащего 4-8% MgO:

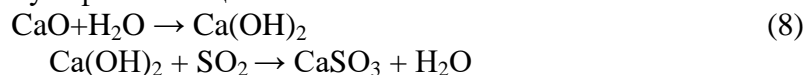
1. В ходе реакции с оксидом серы образуется бисульфит магния.
2. Поглощенный SO₂ реагирует с гидратировавшей известью и формирует сульфит кальция твердой фазы.



Данный метод позволяет уловить значительное количество SO₂ (98%) и исключить образование отложений гипса. Процесс осуществляется в аппаратах значительно меньших размеров, чем при использовании известняка: в результате увеличения щелочности раствора и уменьшения зависимости процесса улавливания SO₂ от растворения извести [8,480-481].

Частичным совмещением сухого и мокрого способа очистки дымовых газов является мокро-сухой метод. Технология повторяет 1 - 4 этапы сухой очистки с проведением последующих действий:

1. Диоксид серы поступает в активационный реактор (реактор-увлажнитель) с температурой 130-150°C. В этой зоне осуществляется впрыскивание воды через специальные сопла.
2. Не прореагировавшие CaCO₃ или CaO образуют гидроксид кальция и реагируют с не уловленным SO₂ с образованием сульфита кальция.



3. Испарение воды на выходе из реактора-увлажнителя [7,67].

Анализируя известковые (известняковые) методы очистки можно выделить, что основным недостатком всех трех технологий является образование отходов – сульфата и сульфита кальция, непрореагировавшего сорбента. Эти отходы могут найти применение в дорожном строительстве, в цементной промышленности, при производстве пористых агломератов, кирпича, минеральной ваты и др. С увеличением степени очистки от диоксида серы возрастают начальные капиталовложения, так наибольшей эффективностью выделяется жидкофазная технология со степенью улавливания 90-98%, однако она требует высоких капиталовложений.

Литература

1. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст]: учебное пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов/ Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – Москва: Высшая школа, 2002. – 334с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М.: Минприроды России; НИИ-Природа. – 2016. – 639 с.

3. Тимонин А.С. Инженерно-Экологический справочник.Т.1. [Текст] – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой,2003. – 917с.
4. Кундиев Ю.И. Профессиональные заболевания работников сельского хозяйства[Текст] / Под ред. Ю.И. Кундиев, Е.П. Краснюк – Киев: Здоров'я,1983. – 262–269с.
5. Нечаева М.В. Анализ методов очистки дымовых газов от диоксида серы при термической утилизации бурового шлама//Системы контроля окружающей среды – 2016 – Вып. 4 (24). – с.142 – 147.
6. Разва А. С. Методы и технологии очистки дымовых газов от оксидов серы [электронный ресурс]//Студопедия – 2010 – Томск. – Режим доступа: http://studopedia.ru/5_16593_metodi-ochistki-dimovih-gazov-ot-oksidov-seri.html, свободный – Загл. с экрана.
7. Картавская В. М., Коваль Т. В. Основы промышленной экологии. Оценка ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферу: Учеб. пособие. – Иркутск: ИрГТУ, 2007. – 195 с.
8. Miller, V.G. Clean Coal Engineering Technology. Butterworth-Heinemann, 2011. pp.823.