В Україні димові гази ТЕС, котелень, підігрівників без очищення викидаються в атмосферу. Проблеми викидів ТЕС є актуальними для суспільства, оскільки вони виробляють ~ 50 % усієї електроенергії, забруднюючи атмосферу.

Сучасний стан ТЕС України слід розглядати як критичний. Устаткування, уведене в експлуатацію в 60– 70-е рр. і запроектоване по нормах 50-х рр. минулого сторіччя. Воно відробило ресурс, фізично й морально застаріло. Устаткування в подібному стані представляє величезну екологічну небезпеку. Викиди окислів азоту й сірки практично на кожному з казанів перевищують 1000 ppm при об'ємі газових викидів 1,2-2 млн м3/годину. Газові викиди, що виходять із димової труби висотою 100 м, розсіваються на відстань 20 км. [8]

Наявність у вугіллі домішок сірки приводить до появи окислів сірки, вони надходять в атмосферу й після реакції з парами води в хмарах створюють сірчану кислоту, яка з опадами випадає на землю. Так виникають кислотні опади із сірчаною кислотою. Іншим джерелом кислотних опадів є окисли азоту, які виникають у топках ТЕС при високих температурах (при звичайних температурах азот не взаємодіє з киснем атмосфери). Далі ці окисли надходять в атмосферу, вступають у реакцію з парами води в хмарах і створюють азотну кислоту, яка разом з опадами попадає на землю. Так виникають кислотні опади з азотною кислотою. [13,14]

ТЕС на вугіллі, що виробляє електроенергію потужністю 1 ГВт, щорічно споживає 3 млн вугілля, викидаючи в навколишнє середовище 7 млн т СО2, 120 тис. т SO2, 20 тис. т NО2, і 750 тис. т золи.

У світлі введення нових екологічних нормативів у Європейському Союзі з 2016 року все це робить неможливим інтеграцію енергосистеми України в загальну європейську енергосистему. Наші ТЕС мають одні з найнижчих техніко-економічних і екологічних показників у Європі, що не тільки приносить більші збитки економіці України, у т.ч. знижуючи конкурентоспроможність вітчизняної продукції, але й створює більші проблеми для європейської інтеграції України, збереження й нарощування експорту електроенергії. Щоб усунути негативні явища в тепловій енергетиці й забезпечити її розвиток, треба орієнтуватися не тільки на продовження термінів служби встаткування ТЕС шляхом ремонту й заміни окремих вузлів парових турбін і котлоагрегатів і маловитратні заходи, що швидко окупуються, а й на відновлення встаткування із застосуванням перспективних технологій. [7]

Хоча в останні роки вітчизняні промислові підприємства працюють не на повну потужність, але проблема боротьби зі шкідливими викидами стоїть дуже гостро. А враховуючи загальну екологічну обстановку на планеті, необхідно прийняти самі термінові й самі радикальні заходи щодо очищення збросових газів від шкідливих домішок.

Актуальним стає завдання пошуку нової ефективної, маловитратної технології знешкодження оксидів азоту й сірки на прикладі димових газів енергоагрегатів. Для того щоб усунути негативні явища в тепловій енергетиці й забезпечити її розвиток, необхідні нові науково обґрунтовані інженерні розв'язки.

# 1 Аналітичний огляд

## 1.1 Огляд науково-технічної літератури

1.1.1 Абсорбційні методи очищення збросових газів

1.1.1.1 Очищення газів від оксиду сірки

Для абсорбції можуть бути використані вода, водяні розчини й суспензії солей лужних і лужноземельних металів. [1]

1.1.1.2 Очищення газів від оксидів азоту

Відомі наступні сполуки азоту з киснем: N2О, NO, N2О3 NO2, N2О4, N2O5, NO3, N2O6. Основна складність абсорбційних процесів пов'язана з низкою хімічною активністю й розчинністю оксиду азоту.

*Абсорбція водою*. При абсорбції диоксида азоту водою в газову фазу виділяється частина окислу азоту, швидкість окиснення якого при низьких концентраціях мала:

3NО2 + H2О~~↔~~2HNО3 + NO + Q (1.7)

Для утилізації оксидів можна використовувати розведені розчини пероксида водню з одержанням азотної кислоти:

NO + H2О2 → NO2 + H2О,

3NО2 + H2О → 2HNO3 + NO,

N2О3 + H2О2 → N2О4 + H2О,

N2О4 + H2О → HNО3 + HNО2 (1.8)

Основним фактором, що визначають економіку процесу, є витрата пероксида водню. Він приблизно рівний 6 кг на 1 т азотної кислоти на добу.

*Абсорбція лугами.*Для очищення газів застосовують різні розчини лугів і солей. Хемосорбція диоксида азоту розчином соди протікає по рівнянню:

2NО2 + Na2CО3 = NaNО3 + CО2 + Q (1.9)

При абсорбції розчинами аміаку утворюються сполука з низькою температурою розкладання. Наприклад, нітрит амонію NH4NО2, що утворюється при 56°С, повністю розпадається:

NH4NО2 *=* N2 + 2H2О.

Метод лужного очищення вимагає більших капітальних і експлуатаційних витрат, але головний його недолік у тому, що ступінь абсорбції окислів азоту не перевищує 60-75% і, таким чином, цей метод не забезпечує санітарної норми очищення газів. Отримані в процесі очищення луги потребують подальшої багатостадійної переробки для одержання з них твердих солей.

*Селективні абсорбенти.* Для очищення газів від NO при відсутності в газовій фазі кисню можуть бути використані розчиниFeSО4, FeCl2, Na2S2О3, NaHCО3. Для перших розчинів протікають реакції з утвором комплексів:

FeSО4 + NO = Fe(NO)SО4, (1.11)

FeC12 + NO = Fe(NO)С12 (1.12)

 При нагріванні до 95-100 °С комплекс Fe(NO)SО4 розпадається й NO виділяється в чистому виді, а відновлений розчин знову повертають у виробництво. Аналогічно розкладається й комплекс Fe(NO)Cl2. Розчин FeSО4 є найбільш доступним і ефективним поглиначем.[1]

Розглянуті технології є матеріаловитратними, розраховані на високі концентрації (більш 1%) забруднювачів, вимагають охолодження газової суміші до температури нижче 100оС. Їх практично неможливо реалізувати для знешкодження газів ТЕС. [2,6]

1.1.1.3 Метод одночасного очищення газів від диоксида сірки й оксидів азоту

Збросові гази, що містять SО2 + NOX, утворюються при спалюванні сірчистого палива. Для їхнього очищення застосовують комплексні методи. Ступінь очищення в комплексних методах звичайно становить 90% від SО2 і 70-90% від NOх. Одночасне очищення може проводитися лужними розчинами. При абсорбції розчинами NаOH і Na2CО3 у якості побічних продуктів утворюються Na2SО4, NaCl, NaNO3, NaNО2,а при абсорбції Ca(ОН)2 - CaSО4, Ca(NО3)2.

 Окиснення NO може бути проведене в газовій фазі повністю або частково – до утвору еквимолярної суміші NO + NО2, у рідкій фазі - при використанні жидкофазних каталізаторів, наприклад етилендиамінтетрауксусної кислоти (ЕДТК) з добавками сполук двовалентного заліза, які вводять у розчин їдкого натру або сульфіту натрію. У ході реакцій оксиди сірки й азоту перетворюються в імідодисульфонат і дитіонат, які потім переводять в аміак, азот, сульфат натрію й гіпс. Метод може бути застосований при очищення газів, що утворюються при спалюванні високосернистих палив. [7-9]

Варіант процесу очищення з утвором сульфату амонію (процес «Chisso Engineering») показаний на рис. 1.1. Топкові гази спочатку очищають від пилу й хлоридів у скрубері, зрошуваному водою. Після цього газ подають у тарілчастий скрубер, зрошуваний циркулюючої амонізованою рідиною. До її складу входять іони заліза й ЕДТК. При контактуванні рідини й газу поглинається 70-85% NOX і 90% SО2.Частину рідини після скрубера відводять на окиснення, яке проводять, барботуючи через розчин бісульфату амонію атмосферне повітря. Продукти реакції підкисляють сірчаною кислотою до рН = 0,5, а потім прохолоджують у холодильнику до 0 - (-10 °С), що дозволяє кристалізувати 90% ЕДТК. Її відокремлюють від розчину в центрифузі й повертають у скрубер. Імідодисульфонат амонію й дитіонат, що втримуються в матковій рідині розкладають при нагріванні до 120-130 °С и при тиску 0,3 МПа до сульфату амонію. Диоксид сірки, що виділяється, направляють в основний скрубер. Потім рідину нейтралізують аміаком, концентрують, звільняють від сполук заліза й направляють на кристалізацію сульфату амонію. Сульфат амонію може бути використаний у якості добрива. [1]



Рис. 1.1 - Схема установки очищення газів від оксидів азоту й сірки з одержанням сульфату амонію.

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

Можливі модифікації цього процесу, що виключають виведення сульфату амонію, з рекуперацією аміаку. По одному з варіантів сульфат амонію, що утворився, обробляють вапном, у результаті виходить аміак і гіпс. По іншому варіанту його термічно розкладають до бісульфіту амонію й аміаку. Потім бісульфіт обробляють елементною сіркою з утвором диоксида сірки й аміаку. Диоксид сірки в середовищі сірководню конвертують у сірку. Увесь аміак повертають у скрубер.

 Для процесу очищення можливе використання натрієвих солей у присутності ЕДТК і солей заліза. Ступінь очищення в цьому випадку становить 80-90% від NOX і 90% від SО2. Сульфат натрію, що утворюється, обробляють сульфітом кальцію й диоксидом сірки, одержуючи гіпс і регенеруючи іони натрію. У якості поглинача SО2 + NО2 можна також використовувати оксид магнію з одержанням гіпсу й нітрату кальцію.

Описаний процес є багатостадійним, внаслідок чого додатково утворюється рідкі й тверді відходи, які також становлять екологічну небезпеку. Необхідна велика кількість усіляких хімічних сполук, що утрудняє організацію технології й режим роботи. [6]

Поглинальна, або адсорбційна здатність адсорбентів виражається концентрацією адсорбата в масовій або об'ємній одиниці адсорбенту. Вона визначається природою поверхні адсорбенту, величиною й характером його пористості, температурою процесу, властивостями адсорбтива. Процес адсорбції супроводжується виділенням тепла, у зв'язку із чим зниження температури сприяє його реалізації.

1.1.2.1 Очищення газів від оксидів азоту

Як абсорбційні, так і адсорбційні способи поглинання слабоокиненних нітрозних газів малоефективні внаслідок значної інертності NО, що є несолеутворюваною сполукою. У цьому зв'язку в ряді випадків раціональним є прагнення переводу слабоокиненних компонентів нітрозних газів в оксиди більш високих ступенів окиснення.

 У промисловій практиці очищення газів від оксидів азоту використання адсорбентів як агентів-акумуляторів NОХ досить обмежене.

Досить ефективними поглиначами NOх є активні вугілля. Однак при їхньому контакті з оксидами азоту можливий значний розігрів, що приводить до загоряння вугілля й навіть вибухам. Поряд із цим активні вугілля характеризуються низкою механічною міцністю й відновлюючими властивостями, що викликають конверсію NO2 у NO, що слабо сорбірується.

Адсорбційна здатність по NOх силікагелів трохи нижче, чим в активних вугіллях, однак вони позбавлені недоліків останніх, які зазначені вище. З використанням силікагелів можуть досягатися високі ступені вловлювання NOх, відповідні до залишкових концентрацій до 0,005%. Однак по економічних причинах процес у промисловості не реалізований.

Порівняно невеликою поглинальною здатністю по оксидах азоту характеризуються алюмогелі, що володіють, крім того, і невисокою стійкістю. Значна ємність стосовно NOх і висока механічна й термічна стійкість властиві алюмосилікатам.

Досить докладно вивчені процеси адсорбції NOх на молекулярних ситах, зокрема на висококремнеземних кислототривких цеолітах на основі морденіта. Поглинальна здатність цих адсорбентів в активованому стані при малих парціальних тисках NOх на 1-2 порядки вище, чим у силікагелів. Ємність молекулярних сит по оксидах азоту залежно від умов реалізації процесу перебуває в межах 2-10%. Поряд із цим процеси поглинання цеолітами NО звичайно супроводжуються його диспропорціюванням до NО2 і N2О, причому останній є присутнім у газі, що пройшов очистку.

Мінеральні адсорбенти мають здатність каталізувати процес перетворення NO в NO2. У цьому зв'язку при адсорбційнім очищенні нітрозних газів з підвищеним вмістом компонентів низького ступеня окиснення, що характеризуються малої сорбційною способністю, в них слід уводити кисень. Збільшення відносини NO2/NOсприятливо позначається на характеристиках процесів адсорбційного очищення нітрозних газів. [1]

Хемосорбційне очищення газів від оксидів азоту може бути організоване на основі використання різних твердих речовин, здатних вступати в хімічну взаємодію з компонентами, що вилучаються.

*Санітарне очищення газів від окислів азоту й інших домішок торфянолужними сорбентами з одержанням торфяноазотних добрив*. З метою вловлювання окислів азоту розроблений метод адсорбції окислів азоту з газу торфянолужними сорбентами в апараті з киплячим шаром. Найбільш дешевим і доступним є сорбент, що складається з торфу й вапна (пушонки). При більших швидкостях процесу ступінь уловлювання окислів азоту цим сорбентом досягає 96-99%. Торф сам є гарним сорбентом і досить інтенсивно поглинає окисли азоту; при цьому, завдяки присутності в газі кисню й окислів азоту, значна частина вуглецю торфу окиснюється до добре засвоюваних рослинами гуминових кислот. Присутність у торфі порошкоподібного СаО поліпшує процес поглинання окислів азоту.

Ще більший ефект дає застосування торфу, попередньо обробленого аміаком або при добавці аміаку до торфу безпосередньо в киплячому шарі, що приводить до практично повного поглинання окислів азоту з газу. Разом з тим торф сприяє окисненню нітритних солей до нітратних.

Попутно з очищенням газів від окислів азоту, двоокису сірки, туману й бризів сірчаної кислоти виходять торфяноазотні добрива. [11,12]

Капітальні й експлуатаційні витрати по торфянолужному методу очищення нітрозних газів нижче, чим при каталітичнім очищенні, однак недоліком методу є можливість самозаймання торфу.

*Очищення газів від окислів азоту, сірчистого газу, туману й бризів сірчаної кислоти вуглелужним сорбентом з одержанням вуглеазотних добрив.*
Схема очищення газів вуглелужним сорбентом з одночасним одержанням вуглеазотних добрив аналогічна схемі очищення газів торфом, з тою лише різницею, що в якості сорбенту використовується не торф, а окиснені й бурі вугілля. Ступінь очищення газу від окислів азоту в реакційній зоні на вугіллі протягом однієї години становить 90—92%. Якщо цей час збільшували до 2 годин, ступінь очищення газу знижувався до 70%. При цьому ступінь очищення від SO2 досягала 95%, а від туману й бризів сірчаної кислоти — 100%.[11,12]

У якості інших широкодоступних і дешевих поглиначів NOх можуть використовуватися вапняк, вапно, сланцева зола. При цьому відпрацьовані хемосорбенти можна направляти на нейтралізацію кислих стоків або в сільське господарство в якості азотовмісних добрив. [1]

Технологія адсорбції оксидів азоту досить ефективний метод, що дозволяє досягти високого ступеня очищення газів від оксидів азоту. Для цього використовуються адсорбенти іноді досить дефіцитні й дорогі. Друге питання – з адсорбентів для їхнього повторного використання необхідно виділити оксиди азоту. Звичайно застосовують нагрівання або вакуумування. Третє питання – знешкодження отриманих NOх. Метод ефективний, але витратний [5,10].

 Адсорбційні методи мають певні переваги перед абсорбційними – компактність і простота конструкції апаратури, відсутність рідких стічних вод. Недоліки методів – циклічність (адсорбція - десорбція), необхідність проведення регенерації при високих температурах з наступною утилізацією оксидів азоту, а також поглинання адсорбентом не тільки оксидів азоту, але й інших домішок, включаючи вологу. [2]

1.1.2.2 Очищення газів від диоксида сірки

Недоліки абсорбційних методів очищення газів від диоксида сірки привели до розробки процесів, заснованих на використанні твердих хемосорбентів – шляхом їхнього введення в пилоподібній формі в топки й (або) газоходи теплоенергетичних агрегатів. У якості хемосорбентів можуть бути використані вапняк, доломіт або вапно. Для збільшення активності хемосорбентів, придушення процесу окиснення SO2 в SO3 і розв'язку деяких інших завдань поряд з поглиначем диоксида сірки вводять ряд спеціальних добавок у вигляді дешевих неорганічних солей, оксіхлориду міді, оксиду магнію й інших речовин.

Поряд з перерахованими хемосорбентами в якості агентів для зв'язування диоксида сірки можуть бути використані й деякі оксиди металів. З позицій забезпечення прийнятних швидкостей поглинання диоксида сірки й регенерації насичених хемосорбентів найбільше преспективными серед них є оксиди Al, Bi, Рє, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U.

 Серед досліджених і випробуваних методів деяку практичну реалізацію одержав окисно-марганцевий метод (метод фірми «Міцубісі»). По цьому методу гарячі димові гази (~135°С) обробляють оксидом марганцю у вигляді порошку. У процесі контакту оксиду марганцю з диоксидом сірки й киснем відбувається реакція:

MnOх·nH2О + SО4 + (l – х/2)О2 =MnSО4 + nH2О, (1.16)

де х *=* 1,6-1,7.

Сульфат марганцю, що утворюється, після його виділення з газу обробляють у вигляді водної пульпи аміаком з метою регенерації оксиду марганцю:

MnSО4 + 2NH3 + (n+l)H2О + (х - 1)/2О2 = MnOХ·nH2О + (NH4)2SО4.(1.17)

 Відповідно до рис.1.2 оксид марганцю, що інжектується у димові гази, взаємодіє з диоксидом сірки, що втримується в них, в адсорбері. Вихідні з адсорбера гази звільняють від зважених домішок у циклоні й електрофільтрі, після чого через димар при ~115°С очищені гази надходять в атмосферу.



 Рис.. 1.2 - Схема установки оксидно-марганцевого очищення димових газів від оксиду сірки.

1 - адсорбер; 2 *-* циклон; 3 *-* електрофільтр; 4– димар; 5 - амонійний скрубер; 6 - реактор; 7 - сепаратор; 8- фільтр; 9- кип'ятильник; 10- кристалізатор; 11 - центрифуга; 12 – циклон.

Основну кількість хемосорбенту із циклону й електрофільтру знову направляють на контактування з димовими газами, а невелику його частину у вигляді водної пульпи з метою регенерації оксиду марганцю послідовно обробляють в амонійному скрубері й реакторі водяним розчином аміаку й повітрям. Уловлену в процесі газоочищення саджу, що перебуває у пульпі, що надходить із реактора, відокремлюють у сепараторі. Регенерований оксид марганцю виділяють із розчину на фільтрі й направляють у голову процесу. Звільнений від зважених речовин розчин сульфату амонію через кип'ятильник передають на вакуум-кристалізацію. Кристали сульфату амонію, що утворюються, відокремлюють від маткового розчину на центрифузі й після висушування гарячим повітрям відокремлюють від останнього в циклоні. При змісті диоксида сірки в подаваному на очищення газі 0,15% ( об.) окисно-марганцевий метод відповідно до такої технології забезпечує його 90%-й витяг. [1, 10].

Сухі процеси санітарного очищення газів від диоксида сірки забезпечують можливість реалізації обробки газів при підвищених температурах без зволоження потоків, що очищаються, що дозволяє знизити корозію апаратури, спрощує технологію газоочищення й скорочує капітальні витрати на неї. Поряд із цим вони звичайно передбачають можливість циклічного використання поглинача й утилізацію продуктів процесу очищення газів. Серед сухих способів адсорбційного вловлювання диоксида сірки найбільшою мірою досліджені вуглецеві поглиначі (активні вугілля й напівкокси), що дозволяють проводити обробку газів при 110-150°С.

Динамічна активність вуглецевих адсорбентів по диоксиду сірки при змісті його в газах 0,5% ( об.) в інтервалі температур 50-100°С перебуває в межах 3-43 г/кг. У присутності в газах, що очищаються, кисню й пара води величина адсорбції зростає, а поглинання вуглецевими адсорбентами диоксида сірки супроводжується каталітичними процесами окиснення, що приводять до утвору сірчаної кислоти.

Вуглецевоадсорбційний витяг диоксида сірки заснован на використанні як стаціонарного шару, так і шару вуглецевих адсорбентів, що рухається. Установки характеризуються ефективністю очищення 90-95%, високим гідравлічним опором (0,4–6,0 кПа) і здатністю очищати димові гази, що містять 20 г/м3 і більш золи. Окремі різновиди таких процесів поряд з диоксидом сірки дозволяють частково витягати з димових газів оксиди азоту.

Розроблені способи вловлювання диоксида сірки вуглецевими адсорбентами («Reinluft» у ФРН, «Hitashi» у Японії, «Westvaco» у США) через дефіцитність і високу вартість адсорбентів можуть бути рекомендовані лише для обробки невеликих об'ємів збросових газів у виробництві сірчаної кислоти й целюлози, на нафтопереробних підприємствах і в ряді інших процесів.

Сорбційна здатність силікагелів по диоксиду сірки становить істотну величину навіть при високих температурах (150-200°С) і низьких концентраціях цільового компонента в газах (<1% об.), що пояснюють окисненням адсорбованого SO2 в SO3 киснем, що втримуються в оброблюваних потоках. Регенерацію насиченого поглинача через його негорючість можна проводити нагрітим повітрям. Якщо в газах, що очищаються, утримуються пари води, величина поглинання силікагелями диоксида сірки різко зменшується.

У якості поглиначів диоксида сірки з газів досліджені іонообінні смоли – аніонити. Їх сорбційна здатність по SO2 практично не залежить від концентрації останнього в газі й вологовмісту оброблюваного потоку в широкому діапазоні цих параметрів, вона може досягати ~20%. Оптимальні температури газоочищення 25-60°С. Використання іонообмінниких передбачає ретельне очищення оброблюваних газів від твердих зважених домішок. Регенерація насичених по диоксиду сірки аніонітів можлива 1 н. розчином гидроксида натрію.

 Як ефективні агенти вловлювання диоксида сірки з газів, що відходять, зарекомендували себе кислотостійки цеоліти, у тому числі природні (в основному кліноптілоліт- і морденітутримувані породи).

Здатність цеолітів поглинати значні кількості диоксида сірки при підвищеній температурі й низьких концентраціях SO2 у газах вигідно відрізняє їх від інших промислових адсорбентів. У той же час волога, що присутня в оброблюваних газах, погіршує поглинання SO2 цеолітами. Утилізація відпрацьованих цеолітів залишається завданням, що вимагає ефективного розв'язку, що поряд зі значними енерговитратами на десорбцію насичених поглиначів і поруч інших обставин стримує розв'язок питань практичної реалізації процесів санітарного очищення газів від диоксида сірки цеолітами.

Адсорбційні методи є одним з найпоширеніших у промисловості способів очищення газів. Їхнє застосування дозволяє повернути у виробництво ряд коштовних сполук. При концентраціях домішок у газах більш 2-5 мг/м³, очищення виявляється навіть рентабельним [11,12]. Основний недолік адсорбційного методу полягає у великій енергоємності стадій десорбції й наступного поділу, що значно ускладнює його застосування для багатокомпонентних сумішей. Реалізація адсорбційних методів пов'язана також з підвищеними капітальними витратами через необхідність виконання адсорбційної апаратури з дорогих спеціальних матеріалів, оскільки вона призначена для роботи в умовах корозійних середовищ при підвищених температурах. Це перешкоджає впровадженню адсорбційних процесів для очищення газів. [1]

1.1.3.2 Твердофазне каталітичне очищення газів від оксидів азоту

Високотемпературне каталітичне відновлення оксидів азоту

Процес відбувається при контактуванні нітрозних газів з газами-відновлювачами на поверхні каталізаторів. У якості каталізаторів використовують метали платинової групи (палладій, рутеній, платина, родій) або більш дешеві, але менш ефективні й стабільні в експлуатації сполуки, що включають нікель, хром, мідь, цинк і інші [1]. Відновлювачами служать водень, оксид вуглецю, метен і інші вуглеводні.

NO(NO2 ) + CH4 = N2 + CO2 + H2O; (1.18)

NO(NO2 ) + H2 = N2 + H2O;(1.19)

NO(NO2 ) + CO = N2 + CO2.(1.20)

Гази, що підлягають очищенню, у суміші з газом-відновлювачем нагрівають до необхідної температури (150 - 480°С) і пропускають через шар каталізатора. Гази, що відходять, містять значну кількість кисню, який окиснює відновлювачі. При цьому виділяється значна кількість тепла й різко зростає температура газу, що обумовлює підвищені вимоги до термостабільності й механічної міцності каталізатора. [2]

Процеси високотемпературного каталітичного відновлення оксидів азоту забезпечують високий ступінь їх знешкодження. Разом з тим вони характеризуються й рядом істотних недоліків, серед яких значні витрати газів-відновлювачів, необхідність очищення конвертованих газів від оксиду вуглецю, що утворюється, зміст якого становить 0,1-0,15%, можливість використання тільки низькоконцентрованних газів ( до 0,5%NОх і 4-5% О2). [1]

*Селективне каталітичне відновлення оксидів азоту*

Цей процес вигідно відрізняється від високотемпературного тим, що протікає в основному вибірково: використовуваний відновлювач (аміак) реагує переважно з NOх і майже не взаємодіє з киснем, що перебуває в нитрозних газах, у зв´язку із чим його витрачають у кількостях, еквівалентних змісту в знешкоджуваних газах оксидів азоту або перевищуючих стехіометрію на 10-50% з метою більш повного протікання наступних екзотермічних реакцій:

6NO + 4NH3 → 5N2 + 6H2O; (1.21)

6NO2 + 8NH3 → 7N2 + 12H2O. (1.22)

Процес досить простий по апаратурнім оформленню й впроваджений у виробництво азотної кислоти під тиском 0,35Мпа. [1,5]

Схема відновлення оксиду аміаком представлена на рис.1.3.

Гази, що направляються на очищення, проходять підігрівники, де нагріваються до 240-280°С, а потім у змішувач. Рідкий аміак випаровується у випарнику за рахунок тепла нагрітого конденсату, що подається з підігрівника, під тиском 0,35-0,37МПа приходить фільтр, підігрівник і надходить у змішувач. Звідси суміш нітрозного газу й аміаку надходить у реактор, де оксиди азоту відновлюються аміаком у присутності каталізатора АВК-10.

Такий процес забезпечує знешкодження нітрозних газів не менш чим на 96%. Зміст суми NO і NO2 у знешкоджених газах не перевищує 0,01% об., NH3 – до 0,015% об. При цьому на 1 т азотної кислоти витрачають 6,12 кг рідкого аміаку, 16,7\*10-3 кг каталізатора, 4,03 кг насиченої водяної пари, 52,3 кг парового конденсату, 1,1\*10-4 м3 свіжої води й 9–10-4 кВт·ч електроенергії [8].



Рис. 1.3 - Схема установки каталітичного очищення нітрозних газів виробництв азотної кислоти під тиском 0,35 МПа.

1 – реактор; 2 – змішувач; 3 – рекупераційна турбіна; 4 – випарник;

5, 7, 8 – підігрівники; 6 – фільтр.

Ступінь очищення газів цим методом – не менш 96%. Основна перевага даного методу – значно менша витрата газу-відновлювача [2].

Основні недоліки: викиди в атмосферу аміаку і його сполук, утвір і осадження на стінках технологічного встаткування твердого сульфату амонію й розплаву бісульфату амонію при виході з каталітичного реактора. [5]

Процеси селективного каталітичного відновлення NОx використовують і для обробки нітрозних газів, що містять пил і диоксид сірки. У цьому випадку можлива організація процесу у двох варіантах. Перший включає: попереднє очищення газів, що відходять, від пилу й SO2 із наступним їхнім нагріванням. Технологія звичайно використовується для обробки низькотемпературних газових викидів агломераційних машин, коксових печей і деяких інших агрегатів. Другий застосовують у випадку достатнього температурного потенціалу (≈4000С) для здійснення каталітичної взаємодії підлягаючих знешкодженню газів казанових агрегатів і нагрівальних печей.

Очищення збросових нітрозних газів, що не містять пил і SO2, звичайно проводять при об'ємних швидкостях (3–9)\*10-3 год-1, температурі в реакторі 220–4000С и мольнім відношенні NH3:NОx у межах 0,8–1,3. Співвідношення вибирається залежно від використовуваного каталізатора. Обробку газів, що містять SO2 і пил, ведуть при таких же об'ємних швидкостях, температурі 350–4000С и відношенні NH3:NОx=0,8–1,2. У якості каталізаторів у першому випадку використовують оксиди заліза, міді, ванадію, хрому, нанесені на оксид алюмінію, який взаємодіє з оксидами сірки, внаслідок чого активність каталізатора зменшується. Тому в другому випадку носій диоксид титану або використовують каталізатори, що складаються тільки з оксидів рідких металів [2,7].

Вартість каталізаторів досягає 20-30% усіх витрат на знешкодження нитрозних газів, тому питанням розробки стійких до отруєнь і дешевих каталізаторів із тривалим строком експлуатації постійно приділяється велика увага [1].

*Розкладання оксидів азоту гетерогенними відновлювачами*

При високих температурах (500-1300°С) дефиксація азоту в газах, що відходять, може бути проведена на твердих вуглецевмісних матеріалах, зокрема на вугіллі, коксі, графіті. У таких процесах вуглець виконує функції як каталізатора, так і палива. Каталітична дія вуглецю пов'язана з утвором комплексів вуглець-кисень:

C + NO → (C-O) + 1/2N2 (1.23)

(C-O) + NO → CO2 + 1/2N2 (1.24)

Однак порівняно швидка втрата активності такими каталізаторами приводить до того, що розкладання оксидів азоту відбувається неповно. У цьому зв'язку з метою збільшення ступеню розкладання NОх запропоновано вводити в графіт карбонат натрію. Зі збільшенням температури ступінь і швидкість процесу відновлення зростають: при 800°С ступінь відновлення NОх при використанні коксу може досягати 96%. Високі температури таких процесів негативно позначаються на їхніх техніко-економічних показниках. [1]

Головними недоліками методів каталітичного відновлення окислів азоту є: більші капітальні витрати; громіздкість устаткування, виготовленого з дефіцитної нержавіючої сталі; необхідність застосування дорогого каталізатора; більші втрати каталізатора при регенерації; значні витрати газів- відновлювачів (Н2, СН4 або СО). У результаті каталітичного очищення в атмосферу викидається інший отрутний газ — окис вуглецю в кількості 0,10-0,15 %. Крім того, каталітичне очищення не передбачає утилізацію окислів азоту й застосовується лише у випадку очищення слабко концентрованих газів, що містять лише до 0,5 % NO+NO2 і до 4-5 % кисню. [11,12]

Висновок

Як найбільш перспективний представляється комбінований метод. Пропонується реалізувати процес адсорбції у виброзрідженому шарі з механохимактивацією (МХА) сорбенту, а після десорбції відпрацьованого сорбенту направити сконцентрований потік токсикантів на стадію абсорбції або деструкції. Даний метод здатний забезпечити досить високий ступінь очищення димових газів від SO2, NOх.

Промислові адсорбенти мають ряд істотних недоліків: дефіцитність і висока вартість більшості сорбентів, горючість деяких з них, низька механічна міцність, неможливість одночасного витягу SO2, NOх. Аналіз роботи ТЕС показав, що зола здатна сорбувати усі токсиканти. Тому в якості сорбенту пропонується використовувати золу, яка утворюється при спалюванні кам'яного вугілля.

 Відмітною рисою методу є для підвищення сорбційної ємності безперервна активація поверхні сорбенту твердим матеріалом, що рухається. Адсорбер виброзрідженого шару дозволяє регулювати інтенсивність МХА поверхні адсорбенту безпосередньо в адсорбері при робочих умовах процесу. Даний метод забезпечить равнодоступность адсорбтива до активної поверхні сорбенту. Це збільшує ефективність сорбції і ємність сорбенту. Є також наступні переваги адсорбції у виброзрідженому шарі в порівнянні з адсорбцією в нерухливому шарі [4]: значна швидкість процесу внаслідок великої питомої поверхні зіткнення й інтенсивності перемішування, що прискорює массопередачу; можливість здійснювати процес безупинно. Запропонована технологія забезпечує можливість одночасного витягу SO2, NOх.

## 1.2. Огляд патентної літератури

У наступному патенті [38] також представлений спосіб очищення газів від оксидів сірки й азоту.

Використання: при очищенні газів від оксидів сірки й азоту, при очищенні димових газів, отриманих при спалюванні твердих палив, а також у хімічній промисловості, зокрема у виробництві сірчаної кислоти нітрозним або комбінованим контактно-нітрозним методом.

Сутність: гази, що містять оксиди сірки й азоту, прохолоджують і піддають абсорбції домішок послідовним контактуванням газів з концентрованою сірчаною кислотою, з рідким триоксидом сірки при 17-44oС і з концентрованою сірчаною кислотою. Після цього очищені гази викидають в атмосферу, а абсорбенти з поглиненими оксидами азоту й сірки переробляють у контактно-нітрозному процесі в сірчану й азотну кислоти з рециркуляцією збросових газів цього процесу на очищення разом з вихідними газами. Процес абсорбції проводять під надлишковим тиском.

Опис винаходу: Відомий спосіб очищення газів, що відходять, сірчанокислотних баштових систем від оксидів сірки й азоту шляхом поглинання їх водяним розчином пероксида водню [45] .Утворювана при цьому сірчана й азотна кислоти вертаються в процес. Причому з метою прискорення абсорбції й запобігання виділення оксиду азоту в газову фазу в розчин пероксида водню додають аміак. Витрата пероксида водню становить 0,5-1,0 кг на 1 т сірчаної кислоти. Ступінь очищення від диоксида сірки становить 0,005 об.%, від оксидів азоту - 0,01 об. % . Недоліком цього способу є необхідність використання пероксида водню - дорогого й хімічно нестійкого продукту. Відомий також спосіб очищення димових газів від оксидів сірки й азоту, що включає електроліз водяного розчину, що містить хлорид натрію й хлорид свинцю, і наступне контактування розчину після електролізу з газом, що очищається [46]. Ступінь очищення газу становить від диоксида сірки 86-96%, від оксидів азоту 87-92%. Недоліком цього способу є відносно невисокий ступінь очищення. Найбільш близьким до запропонованого по технічній сутності є спосіб очищення газів, що відходять, від оксидів азоту й сірки шляхом промивання їх концентрованою сірчаною кислотою [47]. Однак даний спосіб придатний для санітарного очищення газів з низьким змістом оксидів сірки й азоту. Використання способу для очищення димових газів, що утворюються при спалюванні твердих палив, проблематично. Завдання запропонованого винаходу полягає у виключенні шкідливих викидів в атмосферу, а також комплексне очищення димових газів, отриманих при спалюванні твердих палив, і збросових газів нітрозного або контактно-нітрозного виробництва сірчаної кислоти. Поставлене завдання вирішується способом очищення газів від оксидів сірки й азоту, що включають охолодження їх, абсорбцію домішок послідовним контактуванням газів з концентрованою сірчаною кислотою, з рідким триоксидом сірки при 17-44oС і з концентрованою сірчаною кислотою, після чого очищені гази викидаються в атмосферу, а абсорбенти з поглиненими оксидами азоту й сірки переробляють у контактно-нітрозному процесі в сірчану й азотну кислоти з рециркуляцією збросових газів цього процесу на очищення разом з димовими газами. і концентрованою сірчаною кислотою, подача абсорбентів з поглиненими домішками в контактно-нитрозний процес для переробки їх у сірчану й азотну кислоти, рециркуляція збросових газів контактно-нітрозного процесу на спільне очищення з димовими газами й проведення процесу очищення під надлишковим тиском. Поряд із сірчаною кислотою продукцією контактно-нітрозного процесу є азотна кислота, а також рідкий триоксид сірки при наявності потреби в ньому як у товарному продукті. Сполучення процесів очищення димових газів енергетичних установок із процесами одержання сірчаної й азотної кислот, а також рідкого триоксиду сірки відкриває шлях до створення економічно ефективних і екологічно безпечних установок, у яких очищення газів, що відходять, полягає в переробці екологічно небезпечних сполук у коштовну хімічну продукцію.

Відомий також сорбент і спосіб очищення стічних вод від нафтопродуктів. У якості сорбенту використовують суміш коксу й твердих вугільних зворотніх технологічних відходів електродного виробництва (відходи виробництва вугільних обпалених заготовок) при об'ємнім співвідношенні 1,5-2,0:10,0. Очищення здійснюють шляхом фільтрації стічних вод, що містять нафтопродукти, через зазначений сорбент. Ступінь очищення становить 98,5-98,6%. Даний сорбент характеризується невисоким ступенем очищення й обмеженою областю застосування. Відомий також сорбент і спосіб очищення збросових газів теплоелектростанцій від пилу й диоксида сірки. Сорбент являє собою водну суспензію, що містить 30-40 г/л відходів спалювання вугілля на теплоелектростанціях і 1,5-2,0 г/л cульфида барію. Відходи спалювання вугілля мають склад, мас. SiО2 48-50; Al2O3 27-30; Fe2О3 5-7; СаО 1-3; Sобщ. 0,1-0,2; інші речовини - решта. Зазначений спосіб очищення включає змішання сорбенту зі збросовими газами шляхом їхнього зрошення водною суспензією сорбенту з наступною їхньою сорбцією. Ступінь очищення від пилу становить 86,6-88,6%, від диоксида сірки 96,5-99,3%. Зазначені сорбент і спосіб очищення з його застосуванням дозволяють використовувати відходи спалювання вугілля на теплоелектростанціях, однак, потрібне додаткове введення в сорбент сульфіду барію, що ускладнює його використання. Крім того, сорбент характеризується також обмеженою областю застосування (для очищення від пилу й SO2 збросових газів теплоелектростанції) і недостатньо високим ступенем очищення. Завдання винаходу добір такої сполуки сорбенту, яка дозволила б підвищити його сорбційну ємність, ступінь очищення й забезпечити широку область його застосування, а також розробка способу витягу із застосуванням цього сорбенту. Завдання вирішується тим, що пропонований сорбент для витягу сполук сірки, металів, лаків, фарб, жирових речовин і нафтопродуктів з рідких середовищ і газів на основі відходів, що утворюються при спалюванні твердого палива теплоелектростанцій, згідно з винаходом складається з димових відходів, що утворюються при спалюванні сланців теплоелектростанцій, і має наступний склад, мас. SiО2 26,0-27,0; ТiO2 0,4-0,5; Al2O3 7,0-7,5; Fe2O3 5,0-5,5; MnО 0,05-0,1; MgО 2,9-3,2; СаО 43,0-44,0; Na2O 0,05-0,1; K2O 2,5-3,5; Р2О5 0,12-0,13; S 2,2-2,5. Інші речовини, у тому числі мікроелементи решта. Пропонований сорбент має високу сорбційну ємність (0,8 т SO2 на 1 т сорбенту) і має активну лужну нейтралізуючу здатність за рахунок змісту сполук лужних металів, таких як Са, Mg, K і Na. Крім того, одночасно проявляє властивості коагулянту, флокулянта, сорбенту, каталізатора окиснення органічних речовин і хімреагента. Це досягається завдяки присутності в сорбенті окислів широкого кола елементів, у тому числі кремнію, алюмінію, заліза, титану й марганцю. Крім перерахованих вище сполук сорбент містить великий набір мікроелементів, які можуть проявляти себе як каталізатори різних реакцій, що відбуваються в процесі очищення. Усе перераховане дозволяє при використанні пропонованого сорбенту забезпечити високий ступінь очищення до 100%, а також дозволяє використовувати сорбент при очищенні рідких і газових середовищ складного складу, що містять різні органічні й неорганічні сполуки. Крім того, сорбент дозволяє підвищити якість очищуваних рідких середовищ по показниках: зважені речовини, хімічний показник кисню (ХПК), біологічний показник кисню (БПК5), тобто знизити їхній зміст до припустимих санітарних норм. Завдання вирішується також тим, що в способі витягу сполук сірки, металів, лаків, фарб, жирових речовин, нафтопродуктів з рідких середовищ і газів шляхом змішання рідких середовищ і газів, що містять ці речовини, із сорбентом з наступним їхнім витягом, згідно з винаходом у якості сорбенту використовують сорбент, що складається з димових відходів, що утворюються при спалюванні сланців теплоелектростанцій що має наступна склад, мас. SiО2 26,0-27,0; ТiО2 0,4-0,5; Al2O3 7,0-7,5; Fe2O3 5,0-5,5; MnО 0,05-0,1; MgО 2,9-3,2; СаО 43,0-44,0; Na2O 0,05-0,1; K2O 2,5-3,5; Р2O5 0,12-0,13; S 2,2-2,5.Інші речовини, у тому числі мікроелементи решта. Зазначений сорбент змішують із середовищем у масовім співвідношенні 1:10-200 відповідно й проводять витяг в умовах, що забезпечують зважений стан твердих часток сорбенту в середовищі, у діапазоні рН 3-13. Для витягу сполук сірки перед змішанням сорбенту з газами, що містять сполуки сірки, його змішують із водою в масовім співвідношенні 1:10-100 відповідно й процес витягу проводять у діапазоні рН від 13 до 5. Для витягу металів доцільно вихідне рідке середовище, що містить метали попередньо підкислити сірчаною кислотою до рН 3-4, потім змішати із сорбентом у масовім співвідношенні сорбент/середовище 1:100-200 і проводити процес витягу в діапазоні рН від 3 до 9. Для витягу кадмію з рідких середовищ, що містять Cd у вигляді ціанідів, доцільно вихідне рідке середовище попередньо обробляти ультразвуком. Обробка ультразвуком дозволяє перевести Сd у легкосорбуєму форму. Доцільно для витягу лаків, фарб, жирових речовин і нафтопродуктів вихідне рідке середовище, що містить зазначені речовини, підкислити сірчаною кислотою до рН 3-4, потім змішати із сорбентом у масовім співвідношенні сорбент/середовище 1: 100-200 і проводити процес витягу в діапазоні рН від 3 до 8. Пропонований спосіб характеризується простотою технології й високим ступенем очищення (99-100%). Пропонований сорбент являє собою продукт димових відходів, що утворюються при спалюванні сланців теплоелектростанцій, і має вищевказаний склад. Сорбент легкодоступний, економічно вигідний, має дрібнодиспергований стан із розміром гранул у середньому 70 мкм, легко вивантажується з різних ємностей, а також легко дозується пневмодозаторами, що спрощує його застосування. Пропонований спосіб простий у здійсненні, забезпечує високий ступінь очищення до 100%.

У патенті [40] представлений адсорбент для очищення газів, що відходять.

Винахід належить до матеріалів, призначених для очищення газів, що викидаються в атмосферу, від шкідливих домішок, може бути використаний в металургійній, хімічній і інших галузях промисловості. Сполука для одержання адсорбенту являє собою спінену суміш із оксидів кремнію, кальцію й дрібнодисперсної фракції дросів при масовім співвідношенні дросів до оксидів 12 - 18%. Винахід дозволяє одержати ефективний, недорогий адсорбент.

Відомий адсорбент (оксид алюмінію) для очищення газів, що відходять, [48]. Недоліком використання Al2O3 у якості адсорбенту є низька ефективність очищення газів від газоподібних шкідливих компонентів HF, HСl, SО2 і NOX, а також висока собівартість процесу. Також відоме застосування карбонату кальцію як адсорбенту для очищення газів, що містять фториди. Однак використання цих матеріалів як адсорбентів для очищення газів від шкідливих домішок сполучене з рядом недоліків, що полягають у низької ефективності очищення газів від NOX, складності проведення процесів регенерації, що знижує ефективність процесу очищення газів і підвищує його собівартість. Найбільш близьким по сукупності істотних ознак і результату, що досягається, до пропонованого способу є адсорбент на основі піносилікату, використовуваного в якості теплоізоляційного матеріалу [49]. Піносилікат - це новий матеріал, одержуваний пірометалургійним методом із зол від спалювання бурих вугіль, нефелінових шламів і інших різноманітних відходів промислового виробництва при відношенні основних компонентів 1,2 < SiО2/CaО < 1,5. Однак ефективність зазначеного адсорбенту невелика із причин як недостатньої активності, так і щодо високої собівартості одержання піносилікату, обумовленої великими енерговитратами. Основним завданням винаходу є підвищення ефективності роботи адсорбенту за рахунок збільшення поглинальної здатності й зменшення собівартості його одержання. Для виконання поставлених завдань пропонується сполука для одержання адсорбенту для очищення збросових газів, що містить спінену суміш із оксидів кремнію, кальцію й дрібнодисперсної фракції дросів при масовім співвідношенні в адсорбенті дросів до оксидів, рівному 12-18%. Сутність винаходу характеризується сукупністю ознак, що полягають у тому, що суміш оксидів кремнію й кальцію додатково містить дрібнодисперсну фракцію дросів при масовім співвідношенні в адсорбенті дросів до оксидів, рівному 12-18%. Суміш оксидів може додатково містити Al2O3. Уведення в суміш дрібнодисперсної фракції дросів приводить до підвищення поглинальної здатності сорбенту стосовно різних газів, що містять водень (фтористий водень, сірководень, хлористий водень, аміак) на 40-50%. Це відбувається внаслідок того, що в процесі виготовлення адсорбенту формується структура матеріалу з відкритою пористістю й вільними радикальними зв'язками. Уведення до складу адсорбенту дрібнодисперсної фракції дросів, що містять оксид алюмінію, сприяє утвору додаткової кількості водорозчинних карбідів в об'ємі адсорбенту. При змісті фракції дросів менш 12% знижується ефективність адсорбенту, а при відношенні більш 18% збільшується в'язкість розплаву й формується адсорбент,що погано спінюється. Як показують спеціальні дослідження, до 20% дрібних часток дросів складаються з 30% металевого алюмінію, 15% його оксидів і до 25% SiО2. Решта представлена солями. У процесі виготовлення адсорбенту алюміній окиснюється, переходить в оксидну форму. У процесі відновлювальної плавки далі утворюється карбід алюмінію. Карбід алюмінію вступає в реакцію з водою по реакції: Al4C3 + 9H2O = 2Al2O3 + 3CO + 9H2. Ця реакція необоротна й протікає зі збільшенням об'єму системи на 33% і, як наслідок, приводить до одержання адсорбенту з більш високою активною поверхнею й радикальними групами, які сприяють підвищенню активності адсорбенту. Крім того, знижується собівартість одержуваного адсорбенту, оскільки, по-перше, використовуються відходи виробництва, а по-друге, наявність 30% алюмінію в них дає відчутний внесок (до~15%) у зниження енергоспоживання, по-третє, наявність хлоридів і фторвмісних компонентів знижує температуру ліквідус і в'язкість розплаву, з якого формується адсорбент.

У патенті [41] представлений спосіб очищення газів, що відходять, від окислів сірки.

Винахід належить до способів очищення газів, що відходять, від окислів сірки. Сутність способу полягає в контактуванні газів, що очищаються, з нерухливим шаром адсорбенту на основі V2O5, нанесеного на пористий носій з SiО2 з об'ємом пор 0,3-1 см3/г, що містить пиросульфати натрію й/або калію, при 250-400oС і при молярнім співвідношенні калію й натрію до ванадію, рівному 2-4 і 0-1 відповідно. із наступною подачею одержуваного при цьому газового потоку на одержання H2SO4. При цьому частина використовуваного для регенерації повітря рециркулює у нерухливий шар адсорбенту.

Відомий спосіб очищення газів від окислів сірки, що включає контактування газів, що відходять, з нерухливим шаром твердого адсорбенту, що містить окисли металів на носії, при температурі від 150 до 400oС, відвід очищених газів, регенерацію зазначеного адсорбенту, насиченого окислами сірки, шляхом контактування з газом, що відновлює, зокрема воднем або газовою сумішшю, що містить водень і окис вуглецю, при температурі від 150 до 450oС із наступною подачею одержуваного при цьому газового потоку на одержання корисної речовини, наприклад сірчаної кислоти або елементарної сірки. Основний недолік відомого способу полягає в тому, що адсорбовані окисли сірки вивільняються в результаті впливу газу, що відновлює. Використання газу, що відновлює, такого, наприклад, як водень і окис вуглецю, для регенерації відпрацьованого адсорбенту негативно позначається на економічності процесу. Одержання таких газів являє собою споживаючий енергію процес, що приводить до підвищення загальних витрат на процес. Найбільш близьким до винаходу по технічній сутності ефекту, що досягається, є спосіб очищення газів від окислів сірки, що включає контактування газів з нерухливим шаром твердого адсорбенту, що містить окисли або (пиро)сульфати ванадію й калію й нанесеного на пористий носій при температурі приблизно до400oС, відвід очищених газів, регенерацію зазначеного адсорбенту, насиченого окислами сірки, шляхом контактування з підігрітим до температури приблизно 650oС повітрям з наступною подачею одержуваного при цьому газового потоку на одержання сірчаної кислоти. Недоліком відомого способу є те, що наявність використовуваного для регенерації адсорбенту й наступного одержання сірчаної кислоти потоку повітря, яке потім підлягає очищенню, ускладнює не тільки технологію одержання сірчаної кислоти з утримуючих окисли сірки газів, але й підвищує капіталовкладення й виробничі витрати. Завданням винаходу є зниження загальних витрат виробництва сірчаної кислоти із збросових газів, що містять окисли сірки. Дане завдання вирішується в способі очищення газів від окислів сірки, що включає стадії контактування газів, що відходять, з нерухливим шаром твердого адсорбенту на основі п´ятиокису ванадію, нанесеного на пористий носій, при температурі від 250 до 400oС, відводу очищених газів, регенерації зазначеного адсорбенту, що містить окисли сірки, шляхом контактування з повітрям при температурі від 500 до 650oС із наступною подачею одержуваного при цьому газового потоку на одержання сірчаної кислоти за рахунок того, що перед подачею на одержання сірчаної кислоти частина використовуваного для регенерації повітря рециркулює у нерухливий шар адсорбенту, що містить додатково пиросульфати щонайменше одного лужного металу. Одержання сірчаної кислоти здійснюють шляхом гідратації сірки, що десорбувалася. Згідно із кращою ознакою здійснення винаходу використовують твердий адсорбент, який являє собою пористий носій із двоокису кремнію з об'ємом пор від 0,3 до 1 см3/г, що містить від 5 до 9 мас. п´ятиокису ванадію й пиросульфатів натрію й калію при молярнім співвідношенні калію або натрію до ванадію, рівному 2-4 і 0-1 відповідно. Такі адсорбенти виготовляються заявником і є в торгівлі за назвою "Vr-catalyst". Вони являють собою кільцеподібні частки або монолітний блок з виконаними в ньому наскрізними каналами. При здійсненні пропонованого способу окисли сірки, що втримуються в збросових газах, звичайно у вигляді двоокису сірки, спочатку каталітично окиснюються до трьохокису сірки при температурі від 250 до 400oС шляхом контактування газів, що відходять, з п´ятиокисю ванадію згідно з наступною схемоюреакції:

Винахід призначений для проведення масообмінних процесів і може бути використаний в хімічній, металургійній, машинобудівної, нафтохімічної й інших галузях промисловості при очищенні вентиляційних викидів і димових газів. В апарату для очищення газу від домішок, що включає робочу камеру з диспергірованим адсорбентом, коронуючий електрод, патрубки для підведення й відводу газу, робоча камера виконана у вигляді паралельних перфорованих ємностей з діелектричного матеріалу з розміщеним усередині адсорбентом, що ділять апарат на секції для іонізації газу, у яких розташовані коронуючі електроди. В апараті забезпечується збільшення ступеня очищення газу від домішок за рахунок іонізації їх молекул.

Відомий адсорбер періодичної дії з нерухливим шаром поглинача, що включає корпус із патрубками подачі й відводу газу, внутрішню й зовнішню кільцеві решітки, кільцеві камери з перфорованими стінками, наповнені адсорбентом, що й мають люки для завантаження й вивантаження останнього [50]. До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату, ставиться недостатній ступінь очищення газу через малу швидкість дифузії молекул домішок до поверхні поглинача. Відоме обладнання для очищення повітря від іоногенних сполук, що включає ємність із шаром активованого вугілля, патрубки введення й виводу повітря, електроди, розміщені в шарі вугілля й з'єднані із джерелом постійного струму, причому воно постачене плоскою перегородкою з пористого ізоляційного матеріалу, переважно скловати, установленої між електродами. До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату ставиться недостатній ступінь очищення газу через малу швидкість масопереносу незаряджених молекул домішок до поверхні гранул активного вугілля. Особливо знижується інтенсивність уловлювання домішок при малій їхній концентрації, тому що швидкість масопереносу незаряджених молекул пропорційна концентрації домішок у газі, що очищається. Найбільш близьким технічним розв'язком до об'єкта, що заявляється, і обраному за прототип є апарат для очищення газу від домішок, що включає робочу камеру, заповнену диспергірованим адсорбентом, центральну трубу, бункер з розміщеними в ньому зворотним конусом і ежектором, завихрителі, патрубки введення й виводу фаз, при цьому центральна труба постачена обладнанням для транспортування адсорбенту, вікнами для виходу адсорбенту в робочу камеру й коронуючим електродом, розміщеним над вікнами. До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату, ставиться недостатній ступінь очищення газу від домішок через малу швидкість руху інертних молекул домішок у прикордонному шарі з поверхнею диспергірованого адсорбенту. Крім того, при транспортуванні диспергірованого адсорбенту шнеком по центральній трубі й у зваженому шарі в робочій камері відбувається стирання диспергірованого адсорбенту й зменшення його терміну служби. Складність конструкції ускладнює широке впровадження апарата у виробництво. Завданням пропонованого технічного розв'язку є створення обладнання для очищення газу від домішок, що дозволяє інтенсифікувати процес адсорбції за рахунок іонізації молекул газу, що очищається, і збільшення швидкості їх масопереноса до поверхні диспергірованого адсорбенту. Технічним результатом є збільшення ступеня очищення газу від домішок. Крім того, пропонований технічний розв'язок простіше по конструкції й дозволяє збільшити термін служби диспергірованого адсорбенту за рахунок запобігання його стирання й віднесення. Поставлений технічний результат досягається тим, що в апараті для очищення газу від домішок, що включає робочу камеру з диспергірованим адсорбентом, коронуючий електрод, патрубки для підведення й відводу газу, робоча камера виконана у вигляді паралельних перфорованих ємностей з діелектричного матеріалу з розміщеним усередині адсорбентом, що ділять апарат на секції для іонізації газу, у яких розташовані коронуючі електроди. Виконання робочої камери у вигляді паралельних перфорованих ємностей з діелектричного матеріалу дозволяє диспергированный адсорбент розміщати усередині цих ємностей, легко при необхідності заміняти відпрацьований злежалий адсорбент на свіжий без його стирання або здрібнювання, тому що камера може бути виконана з полімерних матеріалів (капрону, поліетилена, гуми й ін. ) у вигляді сіток, гнізда яких виконують роль перфорації для вільного доступу іонізованого газу до поверхні диспергірованого адсорбенту. Виконання ємностей з діелектричного матеріалу запобігає передчасній розрядці іонів газу на цьому матеріалі й сприяє притяганню іонів газу до протилежно зарядженої поверхні адсорбенту, що інтенсифікує процес адсорбції. Поділ апарата ємностями з диспергірованим адсорбентом на секції для іонізації газу, у яких розташовані коронуючі електроди, дозволяє збільшити число заряджених іонів, зменшити відстань дрейфу заряджених іонів газу від коронуючих електродів до поверхні адсорбенту, збільшити ймовірність уловлювання іонів домішок і, виходить, збільшити інтенсивність і ступінь очищення газу від домішок.

У патенті [43] представлений апарат для проведення сорбційних процесів у зваженому шарі.

Винахід належить до конструкції апаратів для npoведення адсорбційних і десорбційних процесів у зваженому шарі, а саме адсорбції рідин і газів у зваженому шарі активованого вугілля, цеоліту, силікагелю, іоніту або десорбції цих же сорбентів у зваженому шарі, і може знайти застосування в хімічній, нафтохімічній, фармацевтичної, біохімічної й інших галузях промисловості, а також в екології при очищенні димових і стічних рідин. Сутність винаходу полягає в тому, що апарат для проведення сорбційних процесів у зваженому шарі містить корпус із патрубками для входу й виходу газового потоку й адсорбенту, газорозподільну решітку й циклонне обладнання, при цьому над газорозподільною решіткою встановлена склянка з перфорованим днищем, усередині циклонного обладнання встановлене кільце, причому склянка й кільце, виконані з електропровідного матеріалу закріплені на електроізоляційних прокладках і мають клеми для приєднання до джерела постійного струму. Технічний результат: зниження стиранності однойменно заряджених часток адсорбенту при їхньому інтенсивнім перемішуванні в корпусі й циклоні, збільшення терміну служби адсорбенту й ефективності очищення.

Відомий апарат для очищення **газу** від домішок, що складається з робочої камери, заповненої адсорбентом центральної труби, бункера зі зворотним конусом, ежектором, завихрителями, обладнання для транспортування адсорбенту з вікнами для його виходу в робочу камеру й коронуючого електроду.

До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату ставиться складність конструкції й руйнування часток адсорбенту при зіткненні різнойменно заряджених його часток в електричнім полі коронуючого електрода.

 Найбільш близьким обладнанням до об'єкта, що заявляється, по сукупності ознак і обраним за прототип є адсорбер з киплячим шаром адсорбенту, що складається з корпуса, газорозподільної решітки, патрубків для входу й виходу газового потоку й завантаження й вивантаження адсорбенту й циклонного обладнання, установленого усередині корпуса для виділення **з** газу дрібних часток адсорбенту [50].

До причин, що перешкоджають досягненню заданого технічного результату, ставляться труднощі вибору механічно міцного адсорбента, що спроможен витримати достатнє число циклів роботи в умовах підвищеної стиранності при інтенсивнім механічнім перемішуванні часток у корпусі й циклоні.

Крім того, частина дрібних часток адсорбенту не вловлюється й несеться із циклону з газовим потоком, що зменшує ступінь поділу.

Завданням винаходу є створення конструкції апарата для проведення сорбційних процесів у зваженому шарі однойменно заряджених часток адсорбенту.

Технічним результатом, що досягаються при використанні даного апарата, є зниження стиранності однойменно заряджених часток адсорбенту при їхньому інтенсивнім перемішуванні в корпусі й циклоні, збільшення терміну служби адсорбенту й ефективності очищення.

Зазначений технічний результат досягається в апараті, що складається з корпуса, газорозподільної решітки, патрубків для входу й виходу газового потоку, завантаження й вивантаження адсорбенту й циклонного обладнання, установленого усередині корпуса, при цьому усередині корпуса над газорозподільною решіткою встановлена склянка з перфорованим днищем, а усередині циклону встановлене кільце, виконані з електропровідного матеріалу й закріплені в корпусі й циклоні на електроізоляційних прокладках, при цьому на склянці й кільці встановлені клеми для приєднання до джерела постійного струму.

Установка усередині корпуса склянки з перфорованим днищем і кільця усередині циклону, виконаних з електропровідного матеріалу й закріплених у корпусі й циклоні на електроізоляційних прокладках, а так само установка клем на склянці й кільці дозволяють їх підключати до різнойменних полюсів джерела постійного струму й вести процеси сорбції у зваженому шарі однойменно заряджених часток сорбенту, що запобігає їхне зіткнення й стирання через виникаючі електричні сили відштовхування, крім того, зменшується можливість зіткнення часток зі стінкою склянки через однойменний їхній заряд, а наявність заряду на поверхні сорбенту інтенсифікує процеси сорбції.

Протилежний за знаком заряд на кільці усередині циклону притягає частки сорбенту до стінок циклону й збільшує їхній ступінь уловлювання.

У патенті [44] представлений спосіб очищення газів.

Може бути використане в металургійній, хімічній і інших галузях промисловості для очищення парогазових потоків. Газ пропускають через шари одного або декількох адсорбентів, розташованих в об'ємі адсорбенту, причому адсорбент використовують у вигляді віброкиплячого шару, а подачу газу здійснюють перпендикулярно до напрямку руху часток адсорбенту. Винахід дозволяє підвищити ефективність очищення газів від шкідливих компонентів. Відомий спосіб для очищення газів, при якім гази пропускають через нерухливий шар адсорбенту, засипного в знімну касету [51]. Недоліками даного способу є неповний контакт газу з адсорбентом через погане омивання дотичних один одного часток адсорбенту потоком газу й, як наслідок, зниження ефективності очищення газу при високій її вартості. З відомих технічних розв'язків найбільш близьким по технічній сутності є спосіб очищення газів, описаний в SU 1411031, B 01 D 53/06, 15.11.90, що включає пропущення газу через шар адсорбенту, розподіленого в об'ємі адсорбера. Недоліками відомого способу є: складність забезпечення достатнього часу контакту газу з адсорбентом, тому що напрямок руху газу збігається з напрямком руху часток; необхідність установки високонапорного вентилятора (повітродувки), що подають газову суміш, для створення псевдозрідженого шару необхідної висоти; при використанні повітродувки суттєво знижується об'єм подаваного газу й підвищується енергоємність способу; неможливість уловлювання різних компонентів газу в одному апарату. Завданням пропонованого технічного розв'язку є розробка способу, що забезпечує ефективне очищення газів. Технічний результат полягає в збільшенні часу контакту газу з адсорбентом і очищенню газу від різних компонентів в одному апарату. а подачу газу здійснюють перпендикулярно до напрямку руху часток адсорбенту, причому адсорбент розташовують на полках адсорбера горизонтально або похило. При горизонтальнім розташуванні адсорбенту очищення газу ведуть одним або декількома адсорбентами, у результаті чого можливо очищати гази як від одного, так і декількох компонентів, розташовуючи на полках адсорбера різні адсорбенти. При повідомленні адсорбенту вібрацій з необхідною амплітудою весь простір для проходження газу заповнюють рівномірним віброкиплячим шаром, при цьому за рахунок подачі газу перпендикулярно або похило до напрямку руху часток адсорбенту й розташування його по висоті на полках адсорбера забезпечують необхідний час контакту газу з адсорбентом, і, отже, ефективне очищення газу. У випадку розміщення на полках адсорбера різних адсорбентів і вловлювання присутніх у газі різних компонентів окремо можлива наступна переробка шламів. При використанні похилого розташування адсорбенту здійснюють уловлювання в адсорбері тільки одного компонента газу, але при цьому полегшують вивантаження шламу з адсорбера й завантаження в нього свіжого адсорбенту. Таким чином спосіб, що заявляється, очищення газів у виброкиплячому шарі, створюваному в адсорбері, дозволяє в порівнянні із прототипом підвищити ефективність очищення газів від шкідливих компонентів за рахунок більш простого забезпечення необхідного часу контакту газу з адсорбентом, не вимагає установки високонапорного вентилятора (повітродувки) і у варіанті горизонтального розташування адсорбенту дозволяє вловлювати різні компоненти газів в одному апарату.

Висновок

Усі представлені патенти використовують класичний підхід до вже існуючих методів очищення збросових газів, хоча безперечно, вносять у процес нові деталі. Пропоновані сорбенти є складними по сполуці й способу приготування. Більше того, Таким чином, пропонована технологія по очищенню збросових газів від окислів сірки й азоту у віброзрідженому шарі поглинача (золи) характеризується науковою новизною і є патентоспроможною.

# 2 Обґрунтування обранного напрямку роботи

Теплові електростанції (ТЕС) є одним з основних генеруючих джерел тепло- і електроенергії України. При загальній установленій потужності електростанцій України 50,9 млн кВт на 01.01.2004 потужність ТЕС становила 30,9 млн кВт. В 2003 р. ТЕС виробили близько 47 % усієї електроенергії, зробленої в Україні. Проектом Стратегії розвитку енергетики до 2030 р. передбачається збільшення частки вироблення на ТЕС (мал. 2.1) [7].

Рис.2.1. Зміна частки вироблення електроенергії ТЕС України в 2010 – 2030 рр.

Також буде постійно зростати роль ТЕС у централізованім теплопостачанні міст. Тому питання подальшого розвитку ТЕС має, і ще тривалий час буде мати пріоритетне значення.

Сучасний стан ТЕС України слід розглядати як критичний. Устаткування, уведене в експлуатацію в 60– 70-е рр. і запроектоване по нормах 50-х рр. минулого сторіччя. Воно відробило ресурс, фізично й морально застаріло. 76 енергоблоків з 104, або 63,8 %, перебувають за кордоном фізичного зношування. Ще 17 енергоблоків, або 27,8 %, впритул наближаються до граничної межі зношування, а 11 блоків, що залишилися, або 8,3 %, – до розрахункового [8].

Устаткування в подібному стані представляє величезну екологічну небезпеку. Викиди окислів сірки й азоту практично на кожному з казанів перевищують 1000 ppm. У світлі введення нових екологічних нормативів у Європейському Союзі з 2016 року це унеможливлює інтергацію енергосистеми України в загальну європейську енергосистему.

Польща, Чехія, Угорщина й інші країни Центральної Європи, виконуючи одне з основних умов вступу в структуру ЄС, проводять широкомасштабну реабілітацію своїх ТЕС для підвищення їх ефективності, надійності, безпеки й зниження емісії шкідливих речовин до європейського рівня. Наші ТЕС мають одні з найнижчих техніко-економічних і екологічних показників у Європі, що не тільки приносить більші збитки економіці України, у т.ч. знижуючи конкурентоспроможність вітчизняної продукції, але й створює більші проблеми для європейської інтеграції України, збереження й нарощування експорту електроенергії.

Щоб усунути негативні явища в тепловій енергетиці й забезпечити її розвиток, треба орієнтуватися не тільки на продовження термінів служби встаткування ТЕС шляхом ремонту й заміни окремих вузлів парових турбін і котлоагрегатів і маловитратні заходу, що швидко окуповуються, а й на відновлення встаткування із застосуванням перспективних технологій. Тимчасове зниження попиту на електроенергію дає можливість проведення відновлення встаткування. І цю роботу треба виконувати, не втрачаючи часу.

При реабілітації ТЕС, крім підвищення надійності, повинні бути вирішені завдання:

* - підвищення маневреності (розширення діапазону регулювання потужності);
* - зниження питомих витрат палива;
* - підвищення екологічних характеристик ТЕС.

Зростання економіки тісно пов'язаний зі зростанням використання у виробництвах різних видів палива. При цьому в цей час тверде органічне паливо розглядається в якості основного природного джерела на тривалу перспективу. Ця обставина потребує широкого впровадження малотоксичних методів спалювання й використання установок для очищення димових газів від оксиду азоту й диоксида сірки.

Застосовувані сьогодні технологічні методи придушення утвору шкідливих інгредієнтів при горінні твердого палива мають невисоку ефективність. Більш ефективними є винесені системи глибокого очищення димових газів, що забезпечують ступінь очищення 98 ÷ 99%. Але через високу вартість їх впровадження підприємству як і раніше вигідніше платити за шкідливі викиди, чим впроваджувати малотоксичні технології й системи очищення.

В умовах збільшення частки твердого палива вкрай актуальним стає широке впровадження ефективних систем глибокого очищення димових газів, що відходять. Однак для успішного впровадження зазначених систем необхідно розв'язати ряд завдань науково-дослідного характеру, пов'язаних з визначенням варіантів схемних розв'язків, оптимізацією робочих параметрів і конструктивних характеристик устаткування, зіставленням схем за економічними критеріями. У зв'язку із цим тематика справжньої роботи є актуальної й своєчасною.

Запропонований комбінований метод знешкодження збросових газів казана ТП-100 із застосуванням механохимактивації сорбенту забезпечить:

- відмову від споживання дорогих сорбентів;

- збільшення ефективності сорбції в 2,6 і ємності сорбенту в 4,6 раз за рахунок МХА у порівнянні з результатом, отриманим у стаціонарному шарі;

- можливість безперервного здійснення процесу;

- витяг більш 95% і вище SOх при концентрації сорбенту 70 г/м3 суміші газів, температурі 200°С і частоті 2 Гц;

- зменшення розмірів абсорбційного встаткування в 1000 раз;

- можливість одночасного витягу оксидів сірки й азоту;

- одержання на виході з абсорбера сульфату амонію, використовуваного в якості добрива.

Враховуючи вище наведені фактори, можна зробити висновок, що запропонована технологія має значні перспективи в порівнянні із уже існуючими.

Таким чином, запропонований комбінований метод, що не має світових промислових аналогів і переважаючий по ефективності всі відомі процеси стосовно до знешкодження окислів сірки й азоту, у перспективі може застосовуватися на всіх теплоелектростанціях України.