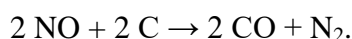


Лекция 7. Химические основы процессов очистки выбросов в атмосферу от основных загрязняющих веществ. Каталитические методы очистки выбросов. Абсорбция и адсорбция.

Очистка промышленных газовых выбросов от оксидов азота

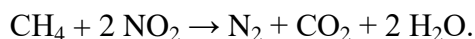
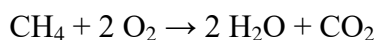
Термические методы восстановления оксидов азота

Оксиды азота способны восстанавливаться до молекулярного азота при высоких температурах в присутствии как твердых, так и газообразных восстановителей. Пропускание потока NO_x через слой раскаленного угля приводит к следующей реакции:



Однако такая реакция не обеспечивает эффективную очистку газовых выбросов от NO_x вследствие образования токсичного оксида углерода и окисления N_2 кислородом при высоких температурах. Поэтому такой метод не нашел практического применения.

При использовании газообразного метана для восстановления NO_x до молекулярного азота протекают следующие реакции:



Термокаталитические методы восстановления оксидов азота

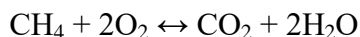
Процессы термокаталитического восстановления NO_x по сравнению с термическими характеризуются более низкой температурой, меньшим расходом газавосстановителя и высокой степенью очистки отходящих газов, удовлетворяющей санитарным нормам. Катализаторами термокаталитических процессов восстановления NO_x могут быть: платина, палладий, рутений, родий, никель, медь, хром, железо, сплавы никеля с хромом, меди с хромом и др., нанесенные на оксиды алюминия, цинка, силикагель.

В зависимости от избирательных от характера действия восстановителя по отношению к NO_x термокаталитические методы подразделяются на селективные и неселективные.

Неселективные методы термокаталитического восстановления оксидов азота в отходящих газах производства азотной кислоты

Хвостовые, или отходящие газы после абсорбционной колонны в производстве

азотной кислоты содержат до 0,1–0,15 % об. (1,8–2,7 г/м³) оксидов азота. В этих процессах восстановители в первую очередь реагируют с кислородом, затем – с оксидами азота. Среди восстановителей наибольшее применение нашел метан:

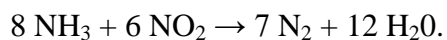
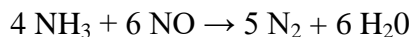


В агрегате АК-72 по производству азотной кислоты применяется палладиевый катализатор АПК-2, который состоит из носителя Al_2O_3 и 2 % нанесенного тонким слоем палладия. В качестве второго каталитического слоя используется таблетированный Al_2O_3 . Термокаталитическое восстановление NO_x метаном на катализаторе АПК-2 осуществляется при температурах 720–770 °С. Так как каждый процент кислорода при реакции с метаном повышает температуру катализатора примерно на 130 °С, а с водородом – на 160 °С, то разогрев катализатора при содержании кислорода в хвостовых газах до 3 % может достигать 800 °С, т.е. верхнего температурного предела его работоспособности. Поэтому содержание кислорода в хвостовых газах не должно превышать 3 % об.

При 10 % избытке метана по отношению к стехиометрии $\text{NO}_x:\text{CH}_4$ остаточная концентрация оксидов азота в отходящих газах не превышает 0,002–0,008 % об., или 30–120 мг/м³.

Селективное термокаталитическое восстановление оксидов азота в производстве азотной кислоты

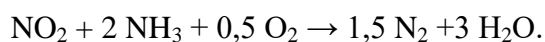
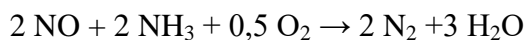
Сущность селективного термокаталитического восстановления NO_x до молекулярного азота заключается в том, что аммиак в определенных условиях избирательно взаимодействует с оксидами азота и не реагирует с кислородом:



Селективное восстановление NO и NO_2 аммиаком до молекулярного азота происходит с равной скоростью при температурах 250–450 °С на катализаторах из платины, оксидов меди, ванадия, магния и др. В отличие от неселективного термокаталитического процесса, селективное восстановление оксидов азота осуществляется при любых концентрациях кислорода в хвостовых газах с достижением степени очистки 98 % и больше. При соотношении $\text{NH}_3:\text{NO}_x$, равном (1,1–1,5):1, содержание оксидов азота в выхлопных газах не превышает 0,002–0,003 %.

Селективное термokatалитическое восстановление оксидов азота в дымовых газах (с высокими концентрациями NO_x)

Процесс селективного восстановления NO_x до молекулярного азота основан на следующих реакциях:



В большинстве дымовых газов содержание NO до выхода из выхлопной трубы составляет 80–90 %. Для достижения степени очистки 90 % молярное соотношение NH₃: NO должно быть (1,05–1,1):1,0, при этом остаточное содержание аммиака в дымовых газах составляет не менее 15 мг/м³, что обуславливает уменьшение соотношения NH₃: NO до близкого к эквимолекулярному, и вследствие этого степень очистки от оксидов азота не превышает 80 %.

Температура термokatалитического восстановления находится в пределах 300–400 °C. Среди катализаторов наиболее промышленное применение нашел оксид ванадия на носителе из оксида титана (V₂O₅/TiO₂).

Абсорбционные методы очистки газовых выбросов от оксидов азота

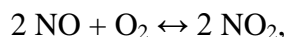
В качестве абсорбентов оксидов азота преимущественно используются вода и водные растворы оснований.

Устранение трудностей, связанных с плохой растворимостью NO достигается следующими способами:

- окислением оксида азота в газовой фазе кислородом в NO₂, который хорошо растворяется в воде и водных растворах щелочей с образованием азотной кислоты или солей азотной кислоты;
- использованием для поглощения оксидов азота селективных абсорбентов;
- окислением в жидкой фазе или использованием жидкофазных катализаторов абсорбции и перевода оксида в химически активные соединения.

Окисление оксида азота в газовой фазе до диоксида азота и последующая абсорбция водой и растворами щелочей

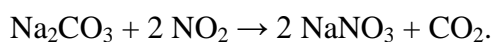
Процесс абсорбции оксидов азота водой применяется в производстве азотной кислоты. Лимитирующей стадией процесса является реакция:



С увеличением температуры скорость реакции NO с O₂, в отличие от других химических реакций, уменьшается. По этой причине при температурах ниже 150 °C в

смеси присутствует в основном NO_2 , а выше 600–700 °С – только NO . Скорость реакции оксида азота с кислородом по мере уменьшения концентрации NO быстро идет на убыль.

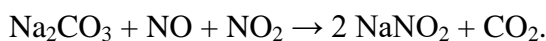
В качестве абсорбентов используют растворы NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH и др. В основе поглощения NO_x растворами оснований и солей лежат следующие реакции:



Использование 10–15 %-ного раствора щелочи позволяет снизить концентрацию NO в отходящих газах до 0,02–0,025 % об., т.е. до 0,4 г/м³. Аналогичная реакция протекает и при использовании карбоната натрия:



Если газ окислен слабо, т.е. в нем наряду с NO_2 содержится заметное количество NO , то реакция ведет к образованию большего количества нитритов, чем нитратов:

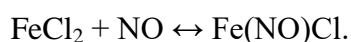
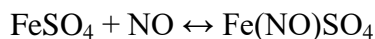


Поэтому очистка растворами оснований эффективна лишь при доле $\text{NO}_2 > 0.5$

Недостатком щелочной очистки отходящих газов от оксидов азота является образование ядовитых нитритов.

Селективные абсорбенты для поглощения оксида азота

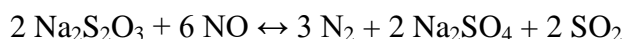
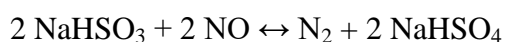
Очистка газов от оксида азота в отсутствие в газовой фазе кислорода может осуществляться с применением растворов FeSO_4 , FeCl_2 , NaHSO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Наиболее доступным и эффективным является раствор FeSO_4 . При этом могут быть использованы даже травильные растворы, содержащие сульфит железа. Обычно абсорбция может осуществляться при 20–25 °С даже если концентрации сульфита железа небольшие. Для предохранения от окисления FeSO_4 кислородом воздуха до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ необходимо, чтобы в растворе содержалось 0,5–1,5 % серной кислоты.

Образующиеся комплексы при нагреве до 100 °С диссоциируют с выделением оксида азота, а раствор циркулирует по замкнутому циклу.

Абсорбция оксида азота растворами NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сопровождается выделением молекулярного азота:



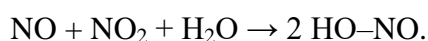
Селективное поглощение оксида азота с растворами протекает при температурах 20–40 °С.

Очистка дымовых газов от оксидов азота и диоксида серы растворами карбамида

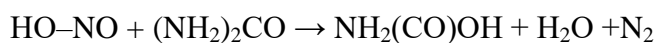
Карбамидный метод используется при очистке отходящих газов от оксидов азота на предприятиях цветной металлургии и его эффективности составляет 95 %. Раствор карбамида одновременно с оксидами азота способен также поглощать диоксид серы. Это позволяет осуществить очистку дымовых газов от NO_x и SO_2 раствором карбамида в одном и том же абсорбере.

Химизм процесса поглощения оксидов азота и диоксида серы из дымовых газов:

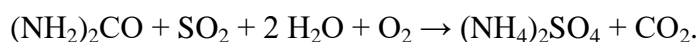
Растворение газов в воде и образование азотистой кислоты



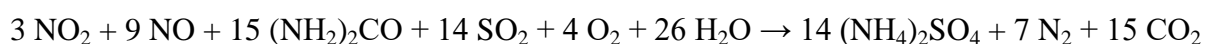
Взаимодействие азотистой кислоты с карбамидом:



Взаимодействие диоксида серы с карбамидом с образованием сульфата аммония:



Суммарная реакция карбамида с оксидами азота и диоксидом серы может быть представлена в следующем виде:

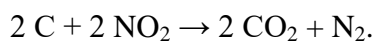


Для достижения степени очистки 95 % при концентрациях в газовом потоке NO_x и SO_2 0,1–0,2 г/м³ необходимо, чтобы концентрация карбамида составляла порядка 40 г на 1 литр поглотителя.

Адсорбционные методы улавливания оксидов азота из газов

Рассмотренные методы иногда не позволяют решить проблему очистки газов от оксидов азота, особенно когда газовые выбросы непостоянны. Например, это характерно для производства нитросоединений, при травлении металлов и т.д., где концентрация оксидов азота может быстро меняться от 0 до 5 %. Обычно в таких ситуациях газы выбрасывают в атмосферу, так как общий их объем невелик.

В некоторых случаях возможна адсорбционная очистка газов от оксидов азота, которая позволяет удалить их полностью. В качестве поглотителей можно использовать такие адсорбенты, которые устойчивы к действию сильных окислителей, какими являются NO_x . Например, уголь окисляется с NO_2 по следующей схеме:



При этом адсорбент разогревается, что может привести к возгоранию и даже взрыву.

Для поглощения оксидов азота могут использоваться силикагели. Они не загораются и обладают устойчивостью к действию NO_x , легкодоступны. Однако их адсорбционная емкость при малых концентрациях NO_x незначительна.

Значительный интерес для адсорбционной очистки газовых потоков небольших объемов от оксидов азота представляют цеолиты. Это пористые алюмосиликаты кристаллической структуры. Известны цеолиты с различными содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 . Цеолиты, в которых соотношение $n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10$, обладают достаточной стойкостью к воздействию кислот (морденит, клиноптилолит).

Поэтому процесс адсорбционной очистки удобно осуществлять в виде двух стадий: абсорбция NO_x водой и адсорбционная очистка газового потока с уменьшенным содержанием оксидов азота. Насыщенный цеолит десорбируют острым паром

Очистка отходящих газов от оксидов азота в кипящем слое торфощелочного адсорбента

Весьма перспективным способом очистки отходящих газов от оксидов азота является применение аппаратов с кипящим слоем из измельченного торфа. Такой адсорбент является наиболее доступным и дешевым. Добавление в торф извести повышает степень очистки до 0,01–0,04 % при содержании в исходной газовой смеси 0,1–2 % об. оксидов азота.

Введение в кипящий слой торфа аммиака приводит к повышению эффективности очистки. Торф способствует окислению нитритов до нитратов, при этом отработанный адсорбент представляет собой ценное удобрение, содержащее 8–12 % усваиваемого азота и 27–30 % гуминовых кислот, образующихся в результате окисления органической массы торфа кислородом под каталитическим влиянием оксидов азота.

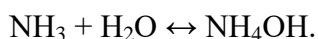
Очистка газовых выбросов от диоксида серы

Анализ методов очистки газовых выбросов от диоксида серы показывает, что для очистки больших объемов газов с малым содержанием оксидов серы, наиболее приемлем абсорбционный способ очистки. Использование «мокрой» очистки практически не требует предварительной подготовки газа, позволяет одновременно проводить очистку от газообразных и механических компонентов. На практике, для очистки от оксидов серы, обычно используются следующие щелочные абсорбенты: вода, водные растворы: Na_2SO_3 (18-25%), NH_4OH (5-15%), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH (15-20%), KOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (15-20%), ZnSO_4 , K_2CO_3 , суспензии CaO , MgO , MnO , CaCO_3 .

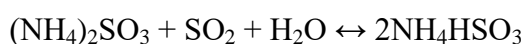
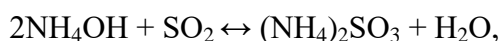
Аммиачные методы очистки газовых выбросов от диоксида серы

Область применения: химическая промышленность, тепловая энергетика, черная металлургия. Исходный поглотитель – 5-28% водный раствор аммиака, в циклах абсорбция SO₂ – термическая регенерация NH₄HSO₃ используется сульфит-бисульфитный раствор аммония с концентрацией сульфита аммония при абсорбции SO₂ 20-25% мас. pH поглотительного раствора 5,0-5,4.

При приготовлении водного раствора аммиака образуется аммиачная вода:



При абсорбции (хемосорбции) диоксида серы раствором аммиака протекают химические реакции с образованием сульфит – бисульфитного раствора аммония:



pH раствора снижается с 5,4 до 4,1.

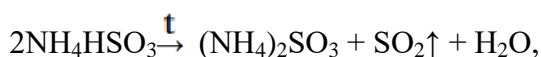
Для уменьшения потерь аммиака за счет разложения NH₄OH и (NH₄)₂SO₃ абсорбцию SO₂ следует проводить при температуре не более 35°C.

Аммиачные методы различают по способу регенерации раствора. *Кислотные методы* заключаются в разложении бисульфита аммония кислотой, с образованием аммонийной соли – удобрения и высококонцентрированного газа SO₂. наибольший интерес представляет аммиачно-фосфорнокислотный метод в связи с тем, что получают сложное, азотнофосфорное удобрение:



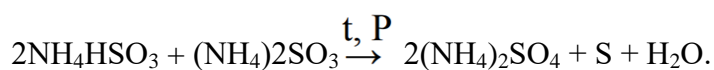
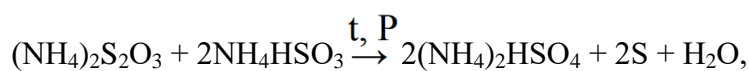
Во всех кислотных методах следует отделять высококонцентрированный диоксид серы (содержание SO₂ в парогазовой смеси 15-30% об.), который может быть переработан в товарный продукт (сжатый газ SO₂, серная кислота). Кислотные методы неэкономичны с точки зрения расхода аммиака на поглощение SO₂ из газовых выбросов, так как с полученными при кислотной регенерации аммонийными солями, расходуется аммиак.

Наименьший расход аммиака, только на пополнение потерь с очищенным газом, наблюдается в *аммиачно-циклическом методе при термической регенерации бисульфита аммония (Сульфитно-бисульфитный метод)*:



температура разложения бисульфита аммония 90°C, достигается подачей в теплообменник регенератора водяного пара. Во всех вышеприведенных аммиачных методах не решается проблема накопления в поглотительном сульфит-бисульфитном растворе тиосульфата и сульфата аммония. Решением является аммиачно-автоклавный

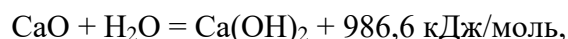
метод разложения солей в автоклаве при температуре 140-150°C и давлении 0,5 МПа в кислой среде (добавление H₂SO₄):



Поэтому следует сочетать аммиачно-циклический и аммиачно-автоклавный методы в варианте комбинированного аммиачного метода очистки газовых выбросов от диоксида серы.

Известковый метод очистки газов от диоксида серы

В известковом методе используется суспензия извести СаО с концентрацией 100-150 г/л (растворимость СаО при 0°C 0,13 г на 100 г воды; при 80°C – 0,66 г/100 г воды) или известковое молоко с концентрацией 150-200 г/л раствора (растворимость Са(ОН)₂ при 0°C 0,176 г на 100 г воды; при 20°C – 0,16 г/ 100 г воды; при 80°C – 0,092 г/ 100 г воды). Следует учитывать химическое взаимодействие:

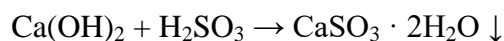
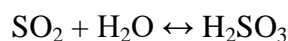


Учитывая малую растворимость СаО или Са(ОН)₂ в суспензии (растворе) содержатся преимущественно в твердой фазе (Ж÷Т ≈ 15÷1).

В известняковом методе используется суспензия известняка (мела, доломита, мергеля), в состав которых входит СаСО₃, содержание которого в пересчете на СаО колеблется в интервале 18-50% мас. (в меле содержится 96% мас. СаСО₃, 2% мас. MgСО₃ и 2% мас. Н₂О).

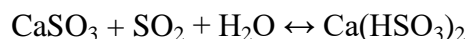
При приготовлении известкового или известнякового раствора (суспензии) известняк необходимо измельчить до частиц размером 0,1 мм и меньше.

При поглощении SO₂ суспензией извести (известковым молоком) протекают химические реакции:

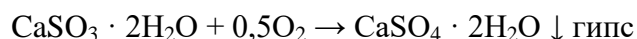


Температура дымовых газов до 160°C.

При избытке диоксида серы:



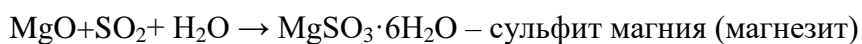
При наличии кислорода в очищаемом газе:



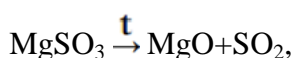
Растворимость гипса при 20°C составляет 0,206 г/100 г воды. Если кристаллы гипса выделить фильтрованием насыщенной суспензии, а затем подвергнуть термической обработке при температуре 125-150°C, образуется товарный продукт гипсовое вяжущее.

Магнезитовый способ очистки дымовых газов от двуокиси серы.

Этот способ заключается в нейтрализации двуокиси серы суспензией окиси магния в скруббере.

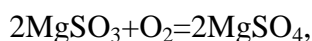


Затем $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – кристаллы шестиводного сульфита магния отделяются от раствора, сушатся, теряют кристаллизационную воду и направляются в печь, где происходит термическая диссоциация сульфита магния:



здесь газообразные продукты содержат двуокись серы в концентрации, достаточной для производства серной кислоты по обычной технологии.

Единственная побочная реакция при очистке газов окисью Mg – окисление сульфита Mg в сульфат:



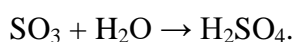
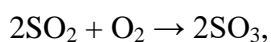
но ее можно подавить, применяя H_2SO_4 – серную и H_2SO_3 – сернистую кислоты.

Степень очистки газов от SO_2 составляет 90–92%.

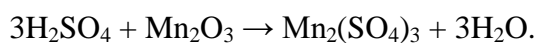
Сухие марганцевые методы очистки газовых выбросов от SO_2

Область применения: очистка горячих дымовых газов ТЭС, металлургических предприятий. В качестве поглотителя используют гранулированные или порошкообразные оксиды марганца (Mn_2O_3 , MnO_2), взаимодействующие с диоксидом серы с образованием сульфата марганца.

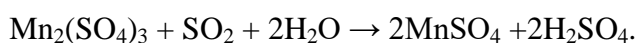
Вначале газообразные диоксид серы и кислород из газовой фазы совместно с водяным паром сорбируются адсорбентом. При наличии кислорода в порах адсорбента протекают реакции:



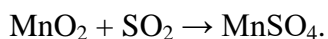
Серная кислота взаимодействует с адсорбентом:



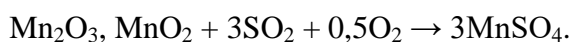
Сульфат марганца (III) взаимодействует по механизму окислительно-восстановительной реакции с диоксидом серы:



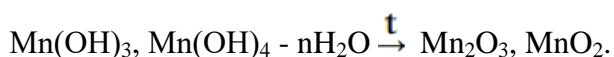
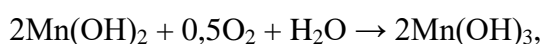
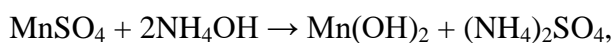
Диоксид марганца, входящий в состав поглотителя также участвует в процессе адсорбции:



Таким образом, в порах поглотителя накапливается сульфат марганца (II). С целью упрощения можно применять суммарное уравнение:



Для регенерации насыщенный адсорбент смешивают с водой, в результате чего сульфат марганца вымывается из пор. Образующуюся суспензию, содержащую раствор сульфата марганца обрабатывают щелочным раствором в присутствии воздуха. В результате этого образуются оксиды марганца, которые вновь используются для поглощения диоксида серы:



Сухие известковые методы очистки дымовых газов от SO_2

Очистка дымовых газов указанным методом состоит из следующих этапов:

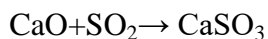
1) Пневматический транспорт (вдувание) мелкодисперсного известняка (дисперсность 50-100 мкм) в топку котла;

2) Распределение известняка в поперечном сечении топочной камеры;

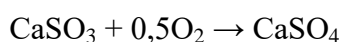
3) Кальцинирование известняка при температуре 950-1100°C



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



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



Образующийся сульфат кальция (или магния в случае использования доломита) уносится с летучей золой и улавливается золоуловителем.

Степень очистки газового потока находится в пределах 50-90%.

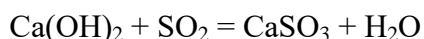
Недостатком данного метода является образование оксидов металлов, налипающих к стенкам топки и дымоходов, и большой расход поглотителя. Например для ТЭС мощностью 2 млн. кВт расход известняка составляет порядка 100 т/час.

Полусухие (мокро-сухие) методы очистки

В основе метода лежит поглощение (абсорбция) сернистого ангидрида из дымовых газов испаряющихся в них мелкими (0.05-0.1 мм) каплями известнякового раствора.

Количество вводимого раствора регулируется таким образом, чтобы очищаемый газ не насыщался влагой, а тепла дымовых газов хватало бы для испарения всей влаги, содержащейся в щелочном сорбенте.

Сернистый ангидрид реагирует с известью по реакции



Продукты реакции в виде сухого порошка, состоящего из смеси летучей золы, сульфита и сульфата кальция и других примесей, улавливаются золоуловителем, установленным за абсорбером. Конечный продукт находит ограниченное применение в качестве низкосортного строительного материала или направляется в отвал.

Очистка газового потока от сероводорода

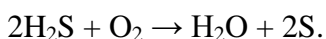
При выборе метода очистки от сероводорода, всегда необходимо учитывать наличие в газе второго «кислого» компонента – диоксида углерода. С технологической и экономической точки зрения изымать диоксид углерода не всегда целесообразно.

В этом случае поглотитель сероводорода должен обладать высокой способностью сорбции основного целевого компонента H_2S при наличии диоксида углерода.

Сероводород, изъятый из газов, в зависимости от метода очистки выделяется в виде элементной серы или концентрированного газа, каталитически перерабатываются в серную кислоту и элементную серу.

Окислительные методы очистки газов от сероводорода

Большую группу методов очистки газов от примесей сероводорода составляют окислительные методы, с помощью которых улавливают его тем или иным абсорбентом, а затем поглощенный H_2S окисляют кислородом воздуха с получением элементной серы:



Однако такое окисление H_2S в обычных условиях в чистом виде практически не происходит. Поэтому основной задачей является подбор переносчиков кислорода, которые катализируют, ускоряют окисление H_2S – катализатор или реагент, который применяется в растворенном виде или суспензии, должен практически полностью регенерироваться.

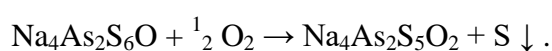
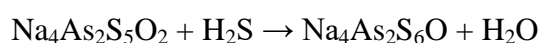
Наиболее распространенными окислительными методами очистки газов от сероводорода являются: мышьяково-содовый, щелочно-гидрохиноновый.

Основными элементами технологических схем этих очистных установок является скрубберы. Элементарная сера, выделяемая в процессе регенерации, образует пену, которая подается на дальнейшую переработку.

Мышьяково-содовый метод используется давно, однако не утратил актуальности.

В процессе очистки как поглотители используют нейтральные или слабощелочная растворы тиосульфата натрия или аммония, то есть соли пятивалентного мышьяка.

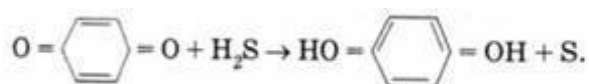
Основные реакции:



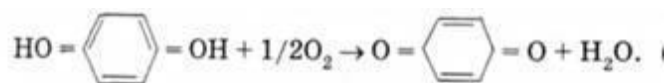
Абсорбцию и регенерацию H_2S проводят при температуре 40–45 °С: абсорбцию – в скрубберах с хордовых насадкой, регенерацию в полостных скрубберах, заполненных раствором, через который продувается воздух.

Пена серы фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и в виде серной пасты поступает в плавильщики для производства кусковой серы или используется для получения коллоидной серы.

По щелочно-гидрохиноновому методу окисления сероводорода элементарная сера образуется уже на стадии поглощения, причем передатчик кислорода сконцентрирован в самом реагенте.



Регенерацию раствора проводят кислородом воздуха:

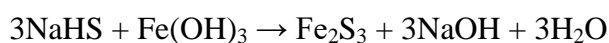
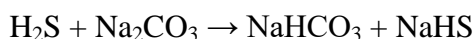


С помощью этого метода удастся решить задачу обезвреживания вентиляционного воздуха, удаляемого в атмосферу из рабочих помещений предприятий в производстве химического волокна.

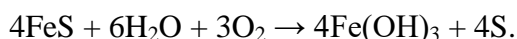
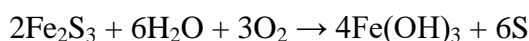
Специфика газовых выбросов в этой отрасли промышленности связана с необходимостью очистки очень больших объемов газа (до 1 млн./м³ в час и более на одном предприятии).

Процесс очистки с применением гидроксида железа предусматривает применение суспензии гидроксида железа в растворе соды с pH 8,5–9,0.

Абсорбция сероводорода происходит в результате следующих реакций:

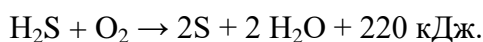


Регенерация поглощенной суспензии осуществляется по следующим реакциям:



Каталитическая переработка сероводорода в серу

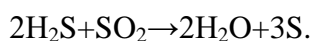
Для переработки H_2S , получающегося в результате его десорбции после очистки природного, нефтяного или иного промышленного газа широко используют метод Клауса, заключающийся в окислении H_2S кислородом воздуха в элементарную серу:



В модифицированном варианте схемы окисление проводят в две стадии: термической и каталитической.

В термической стадии ведут пламенное окисление H_2S со стехиометрическим количеством O_2 при температурах в топке 900–1350 °С. Часть H_2S окисляется до SO_2 .

В каталитической части происходит реакция между H_2S и SO_2 на катализаторе – боксите или активной окиси алюминия при температуре 220–250 °С:



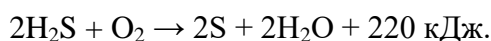
Как правило, каталитический процесс проводят в две стадии, т.к. в результате реакции сильно повышается температура газов.

После термической и каждой каталитической ступени реакционные газы охлаждают до 140–160 °С и из них выводят образовавшуюся элементарную серу.

Подогрев газа перед каталитическими ступенями до 250 °С происходит за счет тепла сгорания части H_2S (15 %) в специальной топке. Продукты сгорания примешиваются к реакционному газу.

Очистка газов от сероводорода активным углем

Активный уголь не только адсорбирует H_2S из газовой среды, но и катализирует реакцию окисления H_2S в адсорбированной фазе кислородом до элементарной серы:



Если очистке подвергают газ, не содержащий кислорода, его добавляют с таким расчетом, чтобы выходящий газ содержал не более 0,1 % O₂.

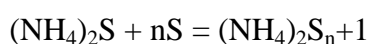
Трудность использования активного угля заключается в том, что в присутствии кислорода основная реакция сопровождается побочным сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты.



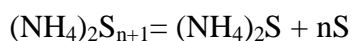
Удельный вес побочной реакции, протекающей в порах активных углей обычных типов, настолько значителен, что при высокой концентрации H₂S в очищаемом воздухе слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания. Верхним пределом концентрации H₂S в очищаемом газе считают 5 г/м³. При более высокой концентрации H₂S температура угля повышается до 70–100 °С.

Образующуюся серную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком, который одновременно ускоряет процесс окисления H₂S, так как, по-видимому, поддерживает необходимую щелочность поверхности активированного угля.

Для регенерации насыщенного серой угля обычно применяют водный раствор сульфида аммония, который при взаимодействии с серой превращается в многосернистый аммоний:



Отработанный раствор разлагают острым паром с выделением серы чистотой выше 99,9%:



Сульфид аммония при пропарке разлагается, а выделяющиеся пары аммиака и H₂S конденсируют и возвращают в процесс.

Затем уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть сульфата аммония, раствор которого возвращают в процесс.

Другим распространенным экстрагентом является ксилол, применение которого основывается на резкой разнице растворимости серы в нем при обычных и повышенных температурах. Экстракцию проводят при температуре 100 °С в потоке экстрагента, после чего температуру снижают до 30 °С и выкристаллизовавшуюся серу отделяют центрифугированием. После экстракции уголь пропаривают для удаления ксилола, промывают водой для удаления гипосульфита и других продуктов реакции, в заключение подвергают вторичной пропарке.

Очистка газов от монооксида углерода

Абсорбционная очистка

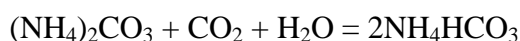
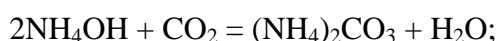
В качестве абсорбентов монооксида углерода (СО) используют растворы солей уксусной (медно-ацетатный раствор), муравьиной (формиатный раствор) и угольной (карбонатный раствор) кислот.

Широкое применение в качестве абсорбента нашли медно-аммиачные растворы.

В процессе абсорбции монооксид углерода под высоким давлением поглощается в противоточном абсорбере раствором комплексного медно-аммиачного соединения:



Раствор слабощелочной, вследствие чего одновременно поглощается и диоксид углерода по схемам:



Процесс абсорбции протекает интенсивно при давлении порядка 32 МПа, а в более старых технологических схемах – 12 МПа, и температуре – от 0 до 20 °С (при более низких температурах возможна кристаллизация).

Регенерацию медно-аммиачного раствора (МАР) проводят путем снижения давления и нагревания раствора. При давлении 0,1 МПа и нагревании раствора до 80°С происходит разложение медноаммиачного комплекса и выделение СО.

При регенерации раствор теряет часть NH_3 , который необходимо пополнять.

Каталитическое обезвреживание (дожигание) СО

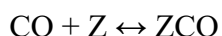
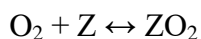
Метод каталитического обезвреживания заключается в проведении окислительно-восстановительных процессов при температуре 75—500 °С на поверхности катализаторов (платина, палладий, осмий, медь, никель, кобальт, цинк, хром, ванадий, марганец), нанесенного на основу из асбеста, керамики, силикагеля, пемзы, оксида алюминия и др.

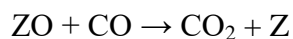
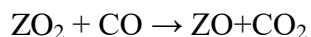
Однако наряду с оксидом углерода в газах могут содержаться и другие токсичные компоненты: диоксид серы, оксиды азота, пары различных углеводородов, а также диоксид углерода, кислород, азот, различные пыли. Некоторые из указанных компонентов могут быть ядами для катализаторов.

Наиболее целесообразное использование метода при обезвреживании газов с концентрацией СО не более 10–50 г/м³.

Для платинового катализатора концентрация СО должна быть 2–3%. При более высоких концентрациях возможно образование вторичных продуктов (H_2 , CH_4 и др.).

Химические превращения протекают по схеме:





Z – катализатор.

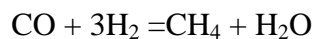
Процесс очистки газовых смесей с высоким содержанием CO осуществляется с использованием реакции водяного газа (конверсией с водяным паром), проводимой в присутствии окисных железных катализаторов:



Газ охлаждают в водяном холодильнике 2 до 35–40 °С и извлекают из него диоксид углерода этаноламином. Очищенный газ подогревают, добавляют необходимое количество водяного пара, снова подвергают конверсии и очистке от образовавшегося CO₂. С целью получения водорода повышенной чистоты иногда процесс проводят в три ступени. После третьей ступени газ имеет состав: 99,7 % (об.) H₂; 0,02 % CO; 0,01 % CO₂; 0,27 % CH₄.

Метанирование

CO не выделяют, а превращают его в метан. Остаточное содержание CO – 0,5%, и вместо удаления его обезвреживают (дезактивируют, как катализаторный яд) реакцией, обратной конверсии метана (метанирование):

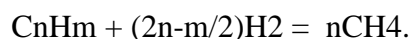


Процесс проводят при низкой температуре (500–550 К) с использованием никелевого катализатора при большом избытке водорода.

Очистка газов от углеводородов

Очистка методом каталитического деструктивного гидрирования

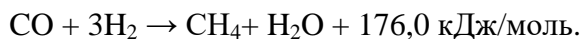
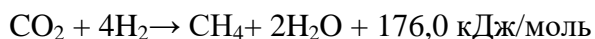
Суть процесса. Одним из методов получения чистого метана является каталитическое деструктивное гидрирование парафиновых и нефтяных углеводородов по экзотермическим реакциям типа:



При атмосферном давлении в интервале температур 400–1100 К реакции, описываемые уравнением, представленным выше, необратимы.

Гидрирование высших гомологов метана протекает на никелевом катализаторе в среде водорода при 573–623 К. Этот процесс является экзотермическим:





При полном гидрировании объем расходуемого водорода составляет 10–12 % общего объема очищаемого газа. Чем больше углеродных атомов в молекуле исходного углеводорода, тем легче (быстрее) он подвергается деструктивному гидрированию. Отсюда следует, что можно осуществлять частичную очистку природного газа от высших углеводородов (включая пропан) и на 70 % от этана.

Расход водорода на селективное гидрирование гомологов метана, начиная с пропана, составляет 5–8 % от объема очищаемого природного газа. Чтобы предотвратить расщепление метана до образования сажи, процессы полного и селективного гидрирования гомологов метана проводят в некотором избытке водорода. При этом содержание водорода в очищенном газе составит около 2 %. Для снижения концентрации избыточного водорода процесс целесообразно проводить под давлением.

Хотя гидрирование парафиновых углеводородов можно проводить над любым промышленным алюмоплатиновым катализатором реформинга, для усиления изомеризирующей способности прибегают к модифицированию катализаторов. В качестве гидрирующих компонентов таких катализаторов обычно используются платина, палладий или никель, в качестве кислотных компонентов – фторированная или хлорированная окись алюминия, алюмосиликаты.

При повышении давления и постоянных температуре и объемной скорости степень очистки природного газа от высших углеводородов может быть увеличена в 1,5–2 раза.

Регенерация катализатора гидрирования проводится при 400–500 °С водородсодержащими газами, нагреваемыми в специальной камере путем сжигания части газа с воздухом.

Недостатками являются необходимость работы на чистом воздухе, сложность технологической схемы, относительно большие капитальные затраты и необходимость тонкой очистки газа от сернистых соединений.

Методы каталитической и термической очистки газов

Токсические пары органических веществ подвергают деструктивной каталитической очистке.

Катализаторы для таких процессов готовят на основе меди, хрома, кобальта, марганца, никеля, платины и др. металлов. В отдельных случаях применяют природные материалы.

Среди катализаторов условно различают цельнометаллические, смешанные, керамические, насыпные.

Используемые в практике установки каталитической очистки различают конструкцией контактных аппаратов, способами повышения до необходимого уровня температуры поступающих газов, используемыми катализаторами, приемами рекуперации тепла, наличием рецикла обезвреженных газов.

Адсорбция паров летучих растворителей

Улавливание паров возможно любыми мелкопористыми адсорбентами: активными углями, силикагелями, алюмогелями, цеолитами, пористыми стеклами и т.п.

Однако активные угли, являющиеся гидрофобными адсорбентами наиболее предпочтительны для решения этой задачи: при относительной влажности очищаемых паровоздушных или парогазовых потоков до 50 % влага практически не влияет на сорбируемость паров органических растворителей.

Рентабельность адсорбционных установок с использованием активных углей зависит от концентрации в очищаемых газах паров летучих органических растворителей.

Поглощение паров летучих растворителей можно проводить в стационарных (неподвижных), кипящих и плотных движущихся слоях поглотителя, однако в производственной практике наиболее распространенными являются рекуперационные установки со стационарным слоем адсорбента, размещаемым в вертикальных, горизонтальных или кольцевых адсорберах.

С целью достижения более глубокой очистки обрабатываемых потоков от паров летучих растворителей используют комбинированные методы, сочетающие различные процессы.