

**КГЭУ**

**Л. А. НИКОЛАЕВА, А. Н. ХУСНУТДИНОВ**

**ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ  
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКЕ  
КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л. А. НИКОЛАЕВА, А. Н. ХУСНУТДИНОВ

**ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКЕ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

Монография

Казань  
2021

УДК 66.074:661.833

ББК 35.11.5

Н63

*Рецензенты:*

д-р техн. наук, проф. ФГБОУ ВО «КНИТУ» *И. Г. Шайхиев;*

д-р техн. наук, доц. ФГБОУ ВО «КГЭУ» *Г. Р. Мингалеева*

Н63      **Николаева, Лариса Андреевна**

Очистка газовых выбросов в химической технологии и энергетике карбонатным шламом : монография / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов. – Казань : КГЭУ, 2021. – 104 с.

**ISBN 978-5-89873-580-7**

Изложены фундаментальные и прикладные исследования по использованию карбонатного шлама химводоочистки теплоэлектростанций в качестве сорбционного материала для технологии очистки газовых выбросов от вредных примесей. Рассмотрены методы очистки газовых выбросов от вредных примесей. Описан способ вторичного использования карбонатного шлама химводоочистки в качестве материального ресурса. Содержит результаты экспериментальных исследований и механизма очистки газовых выбросов от вредных примесей гранулированным сорбционным материалом на основе карбонатного шлама.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников энергетической и химической отраслей, аспирантов, студентов технических направлений подготовки.

УДК 66.074:661.833

ББК 35.11.5

*Печатается по решению научно-технического совета КГЭУ*

ISBN 978-5-89873-580-7

© Николаева Л. А., Хуснутдинов А. Н., 2021

© КГЭУ, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях химического и нефтехимического комплексов образуется значительное количество вредных газовых выбросов, загрязняющих атмосферный воздух. Повышенные требования к значениям предельно-допустимых концентраций вредных веществ в газовых выбросах требуют более эффективных способов их очистки.

Очистка газовых выбросов предприятий химической, нефтехимической и топливно-энергетической промышленности от вредных примесей является одной из экологических проблем. К одним из многотонажных вредных примесей относятся сероводород, оксиды азота и серы. Они токсичны и входят в Перечень загрязняющих веществ, подлежащих государственному учету и нормированию (Приказ Минприроды РФ № 579 от 31.12.2010 г.) [1]. Существует большое количество методов для очистки газовых выбросов. Адсорбция на микропористых сорбентах вредных веществ из газовых выбросов (ГВ) является одним из эффективных способов его очистки. Такая технология исключает образование жидких стоков и обеспечивает количество токсичных примесей в ГВ в пределах нормативов удельных выбросов в атмосферу.

В настоящее время активно проводится разработка методов снижения экологической нагрузки на окружающую среду с помощью использования отходов производства. Таким отходом производства является карбонатный шлам химводоподготовки природной воды. Использование его в технологиях очистки ГВ может быть одним из приоритетных направлений, поскольку ежегодно происходит увеличение объемов карбонатных шламов, требующих утилизации. Согласно «Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025», «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства на период до 2030 года», организация упорядоченного обращения с отходами производства превратилась в последние годы в одну из наиболее острых экологических проблем России [2].

При использовании карбонатного шлама в качестве поглотителя вредных веществ решается комплекс задач: очистка газовых выбросов, ресурсосбережение, утилизация, переработка и вторичное использование отходов. Поэтому применение отходов производства для очистки газовых выбросов промышленных предприятий имеет очевидную научную и практическую значимость.

# Глава 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

## 1.1. Методы очистки газовых выбросов предприятий химической промышленности

Существует несколько методов очистки газовых выбросов от сернистых соединений. Классифицировать методы (процессы) можно следующим образом [1–4]: адсорбционный; абсорбционный; каталитический; окислительный; мембранных технологий.

*Адсорбционные процессы*, основанные на поглощении кислых компонентов твердыми поглотителями очистки, делятся на химические и физические. Основное отличие двух видов адсорбции обуславливает энергетическая характеристика связей [5].

Химическая адсорбция, или хемосорбция, обязана химическим связям, возникающим между адсорбатом и адсорбентом, при которых образуются поверхностные химические соединения. Процесс хемосорбции носит активационный характер, теплота хемосорбции составляет приблизительно 100–400 кДж/моль. Молекулы адсорбата и адсорбента должны обладать энергией, которая превышает пороговое значение энергии активации [6]. Из-за сложностей, возникающих на стадии регенерации отработанного адсорбента, химическая адсорбция не нашла широкого промышленного применения в газоочистке [7].

При физической адсорбции не наблюдается изменение электронной структуры атомов или молекул. Физическая адсорбция вызвана ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Эти силы невелики, так как отсутствует активационный барьер, и поэтому теплота физической адсорбции составляет ~10–30 кДж/моль. Для физосорбции характерна обратимость (регенерация адсорбента), многослойная адсорбция. Кроме того, процесс протекает только при сравнительно низких температурах [8].

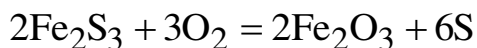
Адсорбированные молекулы десорбируются без изменения химического состава, а регенерированный адсорбент может использоваться неоднократно. Протекание процесса может проходить циклично, чередуя стадии поглощения и выделения компонента [9].

Сухой метод физической адсорбции очистки газа от сероводорода поглотителями на основе оксида железа является одним из старейших способов удаления сернистых соединений из промышленных газовых выбросов и основан на следующих реакциях:

газ пропускают через слой болотной руды:



после чего через адсорбер пропускают воздух:



Механизм реакции зависит от ряда параметров: температуры, влажности и pH среды [10].

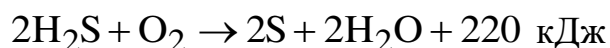
Существует несколько модификаций оксида железа, но лишь две из них, а именно  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  могут применяться для изготовления очистной массы. Обе эти модификации окиси железа легко взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{S}$ , причем образующийся сульфид железа снова окисляется в активную форму окиси железа. Наиболее удовлетворительно протекает этот цикл в щелочной среде при умеренных температурах (около  $38^\circ\text{C}$ ). Важным преимуществом метода является низкое гидравлическое сопротивление аппаратуры.

Серу после полного насыщения руды выжигают с последующей переработкой  $\text{SO}_2$  в серную кислоту. Также применяют экстракцию серы растворителями, например, сероуглеродом, после чего ее выделяют кристаллизацией или простой отгонкой растворителя. Поглотительную массу применяют в виде зерен размером 6–8 мм. Кроме оксида железа масса содержит 30–50 % влаги.

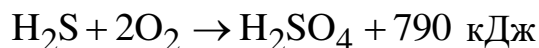
Аппаратура для проведения процесса проста, но громоздка, требует значительных капитальных затрат, эксплуатация ее затрудняется сложностью выгрузки массы из аппаратов.

Физическая адсорбция сероводорода при очистке газовых выбросов может так же протекать на активных углях, цеолитах, силикагелях и др. [11–14].

Активный уголь не только адсорбирует  $\text{H}_2\text{S}$  из газовой среды, но и катализирует реакцию окисления, поглощенного  $\text{H}_2\text{S}$  в адсорбированной фазе кислородом, если он имеется в газе, до элементарной серы:

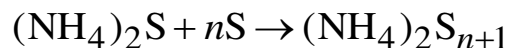


Трудность использования активного угля для решения задачи сероочистки заключается в том, что при улавливании  $\text{H}_2\text{S}$  углем в присутствии кислорода основная реакция преобразования адсорбата в элементную серу сопровождается побочным сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты:

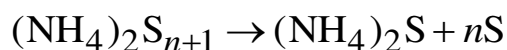


Удельный вес побочной реакции, протекающей в порах активных углей обычных типов, настолько значителен, что при высокой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в очищаемом воздухе слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания. Ввиду высокой экзотермичности процесса окисления верхним пределом концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в очищаемом газе считают  $5 \text{ г/м}^3$ . При более высокой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  температура угля повышается до  $70\text{--}100^\circ\text{C}$  [14, 15].

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, но выделяющиеся пары аммиака и  $\text{H}_2\text{S}$  конденсируют и возвращают в процесс. Затем уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть сульфата и карбоната аммония. Остатки углекислого аммония и сульфата аммония отпаривают, конденсируют и слабый раствор сульфата аммония возвращают в процесс [16].

Применение активированного угля имеет существенные преимущества перед очисткой оксидами железа: скорость газа в 10–15 раз выше, соответственно уменьшается объем аппаратуры; уголь можно многократно регенерировать без выгрузки из аппарата; извлекаемая сера представляет собой товарный продукт высокой чистоты.

Недостатком процессов очистки с использованием активированного угля является его быстрая дезактивация вследствие отложения смолы и полимерных материалов на поверхности частиц; перед адсорберами газ необходимо полностью очистить от этих компонентов.

Данный метод очистки путем выбора соответствующих сортов угля на двух последовательных ступенях очистки можно использовать для удаления как  $H_2S$ , так и органических сернистых соединений.

Высокая поглотительная способность цеолитов при низких концентрациях адсорбируемого вещества и избирательность по отношению к определенным компонентам дают возможность эффективно использовать их для промышленного разделения, очистки и осушки газовых смесей. В большинстве случаев используется высокая адсорбционная избирательность молекулярных сит по отношению к полярным и ненасыщенным соединениям (воде,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , сернистому ангидриду и меркаптанам) [17].

Цеолиты являются эффективным средством сероочистки газов, не содержащих кислород. Кроме высокой адсорбционной способности по  $H_2S$ , цеолиты обладают высокой избирательностью по отношению к  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$ . При мольном соотношении в газе  $H_2S:CO_2 = 1:1$  адсорбированная фаза обогащается  $H_2S$  до 90 % [6, 18].

В процессе одновременной очистки от  $H_2S$  и  $CO_2$  происходит практически полное удаление обоих компонентов из газа, затем  $CO_2$  начинает вытесняться из адсорбента  $H_2S$  и содержание  $CO_2$  в выходящем потоке газа резко возрастает, причем за счет вытеснения лучше адсорбируемым  $H_2S$  концентрация  $CO_2$  даже превосходит его концентрацию в исходном газе. В то же время  $H_2S$  продолжает количественно поглощаться вплоть до момента проскока.

Установка очистки газовых выбросов от  $H_2S$  в стационарном слое синтетических цеолитов (рис. 1.1) состоит из четырех адсорберов [19]. В схеме с открытым циклом ГВ после отделения конденсата в первичном сепараторе 1 и пыли в фильтре 2 последовательно проходит через адсорберы 3 и 4, где очищается от  $H_2S$  и поступает в атмосферу или технологические нужды. Адсорбер 4 выполняет функции доулавливателя, а затем переключается на функции адсорбера 3, после того как тот переведен на стадию регенерации. Часть очищенного газа отбирают и используют сначала для охлаждения адсорбера 5, а затем после нагрева – для десорбции газов из адсорбента в десорбере 6.



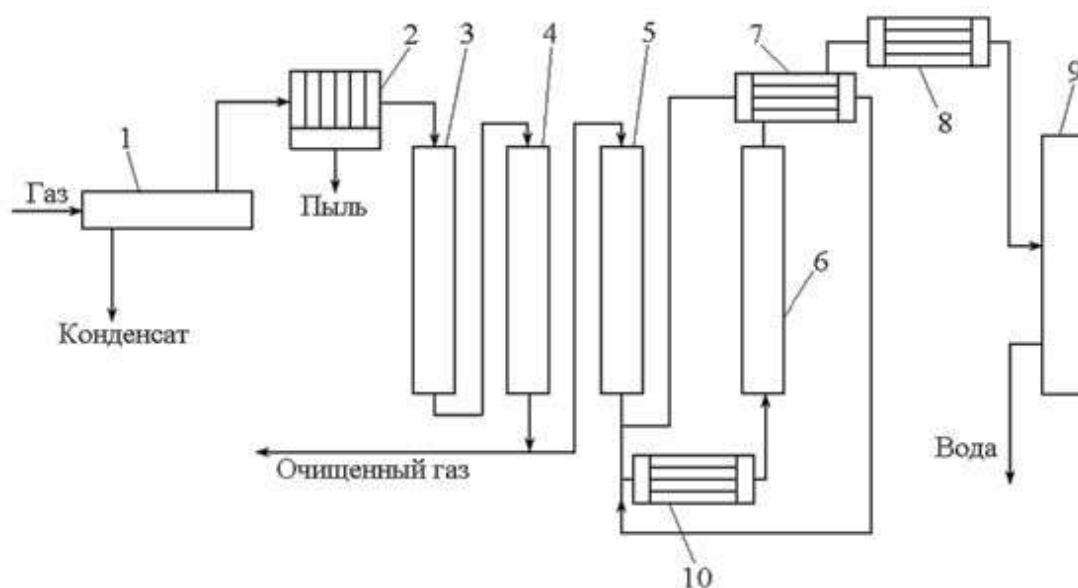


Рис. 1.1. Схема установки для сероочистки природных газов цеолитами:  
 1, 9 – сепараторы; 2 – фильтр; 3–6 – адсорберы на стадиях очистки, доулавливания, охлаждения и регенерации, соответственно; 7 – теплообменник; 8 – холодильник; 10 – нагреватель

В сепараторе 9 из газа регенерации удаляют жидкость, содержащуюся в ГВ. После этого газ регенерации используют в качестве топлива на местные нужды, например, на установках синтеза аммиака. Таким образом, в каждом адсорбере последовательно проводятся регенерация, охлаждение, доулавливание, сероочистка. Стадия регенерации проводится нагреванием адсорбента, вакуумированием, продувкой инертным газом и требует значительных энергозатрат.

*Абсорбционные процессы* основаны либо на химическом связывании кислых газов и сернистых соединений – хемосорбции, либо на растворимости кислых компонентов – физической абсорбции, а также их комбинирования [20, 21, 22].

Для *хемосорбции* широкое применение в промышленных масштабах из абсорбентов нашли алканол амины: амины взаимодействуют с кислыми компонентами газа, образуя сульфиды/гидросульфиды и карбонаты/бикарбонаты [20].

Распространение в отечественной и зарубежной газоочистке получили процессы этаноламинового очищения. Наиболее широко в качестве абсорбентов применяются моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА). Наблюдается тенденция замены последних на наиболее эффективный абсорбент – метилдиэтаноламин (МДЭА), который применяют в качестве абсорбента, когда нет необходимости в высокой чистоте продукта. Для увеличения эффективности процесса в раствор МДЭА добавляют имидазол [23].

В качестве хемосорбента используется также диизопропаноламин (ДИПА) в виде водного раствора с концентрацией до 40 %. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от  $\text{H}_2\text{S}$  – до  $1,5 \text{ мг/м}^3$  (до 0,01 %). ДИПА с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{RSH}$  образует легко регенерируемые соединения. Потери ДИПА при регенерации примерно вдвое меньше, чем МЭА.

Опыт использования этих процессов позволил выявить достоинства и недостатки каждого (табл. 1.1). Общими недостатками этих процессов являются: большие энергозатраты (около 70 %) на регенерацию абсорбента при получении тепла; коррозионная активность алканоаминов [23–25].

Таблица 1.1

### Сравнительная характеристика аминовых абсорбентов

Достоинства	Недостатки
Моноэтаноламиновый метод	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– тонкая очистка от <math>\text{CO}_2</math> и <math>\text{H}_2\text{S}</math>;</li> <li>– плохо сорбирует углеводороды;</li> <li>– высокая реакционная способность;</li> <li>– доступность, низкая цена</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– большие потери от испарений;</li> <li>– низкая эффективность извлечения меркаптанов;</li> <li>– отсутствие селективности к <math>\text{H}_2\text{S}</math> при <math>\text{CO}_2</math>;</li> <li>– низкая насыщаемость раствора</li> </ul>
Диэтаноламиновый метод	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– большая степень насыщения;</li> <li>– более химически стабилен;</li> <li>– легкость регенерации;</li> <li>– достижение тонкой очистки газа от <math>\text{CO}_2</math> и <math>\text{H}_2\text{S}</math> в присутствии <math>\text{COS}</math> и <math>\text{CS}_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– поглотительная способность ниже;</li> <li>– высокая стоимость;</li> <li>– высокие расходы абсорбента и эксплуатационные затраты;</li> <li>– низкое извлечение меркаптанов и др.;</li> <li>– образование с <math>\text{CO}_2</math> нерегенерируемых соединений</li> </ul>
Диизопропаноламиновый метод	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– способность одновременно очищать газ от <math>\text{H}_2\text{S}</math>, <math>\text{CO}_2</math>, <math>\text{COS}</math>, <math>\text{RSR}</math>;</li> <li>– образует легко регенерируемые соединения;</li> <li>– широкий диапазон рабочего параметра;</li> <li>– селективность по отношению к <math>\text{H}_2\text{S}</math> в присутствии <math>\text{CO}_2</math></li> </ul>	Недостатки отсутствуют

Решением этих проблем является добавление в раствор этаноламинов ингибиторов коррозии в пределах защитной концентрации, что позволяет уменьшить циркуляцию абсорбента, то есть сократить энергозатраты на перекачку, повысить производительность установки, снизить скорость коррозии оборудования [26].

Предельно допустимая поглотительная способность абсорбента ограничена допустимой коррозией аппарата и предельно допустимой теплотой хемосорбции.

Для очистки газов также используют процесс «Эконамин», в котором в качестве абсорбента используется раствор дигликолямина (ДГА). Использование ДГА вместо МЭА позволяет снизить расход абсорбента и теплоэнергетические затраты, но недостатком является высокая растворимость в нем пропана [27].

Когда в составе газа значительное количество  $H_2S$  и  $CO_2$ , очистку проводят с помощью диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ), что упрощает технологию очистки, так как вместе с кислыми компонентами абсорбируется и водяной пар [27].

К хемосорбционным методам также относятся вакуум-карбонатные методы. В этих методах сероводород поглощается из газов водным раствором карбоната натрия или калия. Затем раствор регенерируют нагреванием под вакуумом, охлаждают и снова возвращают на абсорбцию. Если производится регенерация раствора без рекуперации сероводорода, то раствор нагревают в регенераторе и из него воздухом обдувают сероводород. Недостатком метода является высокая стоимость используемых реагентов.

По отношению к кислым компонентам, таким как  $H_2S$  и  $CO_2$ , процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью и высокой степенью очистки.

Указанный выше недостаток, такой как большие энергозатраты на регенерацию абсорбента при получении тепла, минимизируется в процессе *физической абсорбции*, позволяющем проводить их регенерацию без нагрева путем только снижения парциального давления кислых газов.

К методам физической абсорбции относятся следующие процессы.

Процесс «Флюор» – промышленный процесс, основанный на применении органических растворителей, имеющих в области высоких температур весьма низкое давление пара. В качестве абсорбентов применяют полиили этиленкарбонат, триацетат глицерина, бутоксидиэтиленгликоляацетат и метокситриэтиленгликоляацетат [28].

Основное преимущество процесса заключается в том, что десорбция кислых газов происходит только за счет снижения давления, поэтому энергия расходуется в основном только на перекачивание абсорбента.

Аналогичным процессом является «Ретизол», только в качестве абсорбента применяют холодный метанол. Температура абсорбента варьируется от минус 60 до минус 70 °С [29].

Другим способом физической абсорбции  $H_2S$  является процесс «Пуризол» [30], принципиально не отличающийся от процесса «Флюор». В качестве абсорбента используется *N*-метилпирролидон (NMP). NMP является хорошим абсорбентом при очистке газов от меркаптанов благодаря высокой поглотительной способности и одновременной возможности легкой регенерации (вследствие более резкой зависимости растворимости меркаптанов от температуры).

NMP можно применять для избирательной очистки газов от  $H_2S$ , так как его растворимость в данном абсорбенте существенно отличается от растворимости  $CO_2$ . К другим преимуществам NMP следует отнести полное отсутствие агрессивных свойств, нетоксичность и легкую биологическую разлагаемость (в случае попадания в сточные воды).

Недостатком процесса, как и всех процессов физической абсорбции, является то, что при высоком давлении газа в раствор переходят большие количества других газовых компонентов, что неизбежно влияет на растворимость  $H_2S$ .

В процессе «Пуризол» и других аналогичных процессах часть раствора непрерывно отводят на ректификацию вместе с промывными водами, образующимися при промывке отходящих газовых потоков водой с целью снижения потерь растворителя. Для уменьшения расхода тепла на ректификацию и потерь растворителя, очищаемый газ подвергают предварительной осушке в том же абсорбере [31].

Наиболее широкое применение из физических процессов нашел процесс «Селексол» [32, 33]. В качестве абсорбента применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля. Для абсорбента характерна высокая селективность при извлечении  $H_2S$  (растворимость  $H_2S$  в 7 раз выше растворимости  $CO_2$ ). Достоинствами также являются: извлечение всех кислых компонентов и сероорганических примесей, коррозионно не активен. Однако его применение ограничивается при наличии в газовых выбросах тяжелых углеводородов (УВ). Без предварительного извлечения тяжелых УВ он может использоваться только для очистки сухих газов [33].

В *комбинированных* процессах физико-химической абсорбции используют смесь физического абсорбента с химическим, так называемые комбинированные абсорбенты. Различный характер влияния каждого абсорбента позволяет достигнуть тонкой очистки газа не только от сероводорода и диоксида углерода, так и от сероорганических соединений. Один из самых широко применяемых комбинированных процессов промышленного назначения – «Сульфинол», представляющий собой смесь поглотителя сульфинол, состоящего из диизопропаноламина (30–45 %), сульфолана (диоксида тетрагидротиофена 40–60 %) и воды (5–15 %) [33, 34].

Важным преимуществом процесса является возможность переключения на данный поглотитель действующих установок аминовой очистки. Схема процесса принципиально совпадает с обычной схемой очистки растворами аминов.

Преимуществом процесса является уменьшение интенсивности циркуляции и расхода тепла по сравнению с обычными процессами очистки аминами. Кроме того, в процессе «Сульфинол» одновременно с  $H_2S$  и  $CO_2$  удаляет низшие меркаптаны и сероокись углерода из ГВ.

Скорость коррозии даже в узлах с наиболее тяжелыми условиями не превышает 0,025 мм в год. Вспенивание поглотителя в абсорбере и регенераторе полностью отсутствует. Тепловая нагрузка при очистке процессом меньше, чем при этаноламиновой очистке [35].

В последнее время стал широко внедряться комбинированный процесс, позволяющий селективно очистить газ от сероводорода и от сероорганических соединений в присутствии  $CO_2$  – «Укарсол» [33, 36]. Поглотителем является абсорбент «Укарсол» (отечественный аналог – абсорбент «Экосорб»). Технологическая схема процесса аналогична установке аминовой очистки.

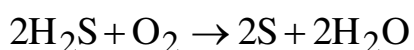
Кроме указанных адсорбционных и абсорбционных методов очистки газовых выбросов от сероводорода существуют *каталитические методы*, основанные на окислении и восстановлении  $H_2S$  в присутствии катализаторов из никеля, кобальта и других. Данный метод применяется в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких поглотителей или адсорбентов (сероводород, сероуглерод, серооксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен) [33, 37].

Восстановительные реакции протекают под воздействием водорода (гидрирование) или водяного пара (гидролиз) при использовании катализаторов оксида кобальта, никеля, молибдена на оксиде алюминия исходные соединения распадаются в сероводород и соединения, не содержащие серу [33].



В промышленности при очистке ГВ от сероводорода нашли применение окислительные методы (процессы), заключающиеся в окислении сероводорода до элементарной серы [33, 35–37].

Химизм удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из газов окислительными процессами с получением элементарной серы может быть схематически представлен уравнением [30]:

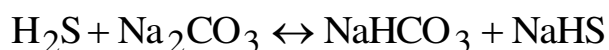


Однако при обычных температурах скорость этой реакции слишком мала для возможности использовать ее в практическом процессе сероочистки. Проведение процесса при сравнительно высоких температурах предпочтительно в присутствии катализаторов или с применением промежуточных переносчиков кислорода, легко взаимодействующих с сернистыми соединениями при обычных температурах, позволяет достигнуть достаточно высоких скоростей окисления. Такие переносчики кислорода применяются в сухом состоянии или в виде добавок к жидким растворителям и должны практически полностью регенерироваться.

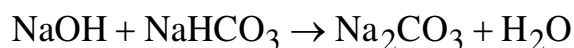
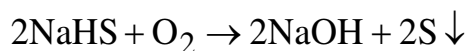
Технологические схемы и аппаратура процессов, основанных на применении регенерируемых жидких окислителей, однотипны. Поэтому одна и та же установка без существенных изменений может быть использована для любого окислительного процесса очистки газов от  $\text{H}_2\text{S}$ . Основными элементами такой установки являются скрубберы, орошаемые поглотительным раствором [36, 40]. Из скруббера раствор, поглотивший  $\text{H}_2\text{S}$ , вводится в регенераторы, куда подается сжатый воздух. Выделяющаяся при регенерации элементарная сера образует пену, поднимающуюся в верхнюю часть регенератора. Отделенная от раствора серная пена поступает на дальнейшую переработку.

Окислительный процесс «Сиборд» основан на абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  разбавленным раствором карбоната натрия с последующей регенерацией этого раствора воздухом. Это первый регенеративный жидкостный процесс, нашедший широкое применение. Основные преимущества процесса – простота и экономичность. Степень извлечения достигает 95 % [41].

Циркулирующий раствор содержит 3 % карбоната натрия. Поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  происходит вследствие растворения и быстрой реакции с содой, протекающей в жидкой фазе:



Раствор регенерируется в отпарной колонне противоточной отдувкой со сжатым воздухом под невысоким давлением. При этом протекают следующие реакции:



Процесс отличается простотой. На некоторых установках «Сиборд»-процесса имеется только одна высокая колонна, в одной половине которой проводится абсорбция газа, а в другой – десорбция раствора. В других вариантах абсорбер и регенератор представлены двумя колоннами. Вспомогательное оборудование установки состоит из воздуходувки, насоса для раствора и подогревателей воздуха и раствора. Для регенерации раствора требуется значительное количество воздуха. С целью уменьшения расхода воздуха колонна должна иметь минимальное гидравлическое сопротивление [41, 42].

Применение воздуха для регенерации способствует протеканию реакций окисления. Примерно 5 % абсорбированного  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется в тиосульфат. В регенерационной колонне тиосульфат не разлагается, и во избежание его накопления раствор приходится периодически заменять.

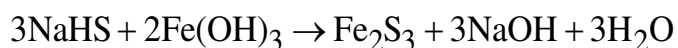
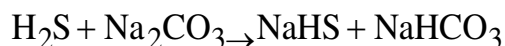
В мышьяково-содовом окислительном процессе в качестве поглотителя применяют нейтральные или слабощелочные растворы тиоарсената натрия или аммония, то есть соли пятивалентного мышьяка [36, 43].

Абсорбцию и регенерацию  $\text{H}_2\text{S}$  проводят при температуре 40 °С: абсорбцию – в скрубберах с хордовой насадкой, регенерацию – в полых скрубберах, заполненных раствором, через который продувается воздух. Сера, выделяющаяся при регенерации, флотируется воздухом и стекает в сборники в виде пены. Пена фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и в виде серной пасты поступает в плавилики для производства комовой серы или используется для получения коллоидной серы [44]. Достоинством метода является селективность поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии больших количеств  $\text{CO}_2$ .

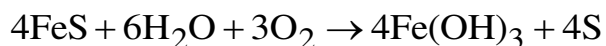
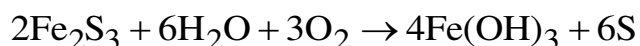
По щелочно-гидрохиноновому методу окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до элементарной серы ведется уже на стадии поглощения. Гидрохинон является катализатором. Чем выше концентрация хинона в растворе, тем активнее раствор. Метод состоит из следующих стадий: взаимодействие сероводорода с карбонатом натрия (содой); окисление гидросульфида натрия хиноном (окисленная форма гидрохинона); регенерация соды; регенерация хинона [41]. При регенерации растворов выделяются элементарная сера и тиосульфат натрия.

Железо-содовый окислительный метод предусматривает применение суспензии гидрата оксида железа в растворе соды, имеющем  $\text{pH} = 8,5\text{--}9,0$  [45].

При большом начальном содержании  $\text{H}_2\text{S}$  «авторегенерацию» – окисление раствора кислородом воздуха – приходится дополнять регенерацией свежим воздухом, которую проводят в вертикальных полых аппаратах. Одновременно в них происходит флотация серы. Выделившаяся сера, загрязненная гидроксидом железа, отделяется от поглотительной суспензии на центрифугах. Абсорбция  $\text{H}_2\text{S}$  характеризуется следующими реакциями [46]:

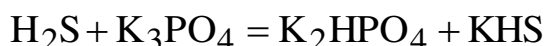


Регенерация поглотительной суспензии описывается реакциями:



Метод позволяет достичь степени очистки более 80 %.

В фосфатном окислительном методе очистки ГВ от  $\text{H}_2\text{S}$  в качестве сорбента используется трикалийфосфат. В абсорбере протекает реакция:



Основные преимущества процесса – нелетучесть активного компонента раствора, инертность по отношению к сероокиси углерода и другим микропримесям, возможность работы при повышенных

температурах. Как и в других процессах очистки газов растворами солей щелочных металлов, в фосфатном методе достигается некоторая избирательность извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$ . Такая избирательность обуславливает экономические преимущества фосфатного метода по сравнению с МЭА очисткой в тех случаях, когда необходимо удалить из газовых потоков  $\text{H}_2\text{S}$  с соотношением  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$  более 4:1 при минимальной степени извлечения  $\text{CO}_2$  [36, 47].

Для очистки газов, не содержащих  $\text{CO}_2$ , обычно используют раствор концентрацией 40–50 %  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; в присутствии  $\text{CO}_2$ , чтобы не допустить осаждение бикарбоната, применяют 35 % раствор. Схема процесса в основном аналогична схеме этаноламиновой очистки. Поглощительная способность раствора достигает 0,5–0,7 моль кислых газов на 1 моль соли. Степень очистки газов от  $\text{H}_2\text{S}$  фосфатным методом ниже, чем при использовании этаноламинов: остаточное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  около  $1,5 \text{ г/м}^3$ .

На промышленных предприятиях для очистки ГВ также используются следующие окислительные процессы.

- «Мерокс» – окисление сероводорода до элементарной серы на активном оксиде алюминия. Достоинством процесса является селективность при отсутствии необходимости извлечения  $\text{CO}_2$ . Недостатком – протекание побочных реакций, что приводит к повышенному расходу реагентов, отложениям на стенках оборудования и коррозии [48];

- «*Stretford*» – сероводород абсорбируют щелочным раствором ( $\text{pH} = 8,5\text{--}9,5$ ), содержащим кроме карбоната натрия эквимолекулярное количество ванадата натрия-аммония и антрахинон-2,6-2,7-дисульфоната (АДА). Кроме того, к раствору добавляют натрий-калиевую соль винной кислоты, чтобы ванадат не выпадал в осадок. Достоинством процесса является возможность исключить очень токсичные арсениты [49];

- «Перокс» с использованием в качестве поглотителя аммиачного или содового раствора и катализатора гидрохинона;

- «Таунсенда», где применяют ДЭГ с растворенным в нем сернистым ангидридом;

- «Хайнес» с регенерацией накопленного на мембранах  $\text{H}_2\text{S}$  под горячим  $\text{SO}_2$ , с образованием серы;

- «Ферокс» с применением водно-щелочной взвеси гидроокиси железа и последующей регенерацией образовавшегося продукта до  $\text{FeS}(\text{OH})_3$  и серы;

- «*Lo-Cat*» с использованием в качестве реагента и катализатора железа и в качестве хелатирующего агента этилендиаминтетрауксусной кислоты, которая делает железо растворимым в воде [50].

Одним из направлений очистки газа является применение мембранных технологий. Наиболее распространенные промышленные мембраны изготавливают из ацетата или триацетата целлюлозы [51].

Эффективность использования мембран характеризуется по двум ключевым параметрам: проницаемости и селективности. Проницаемость газа обратно пропорциональна толщине мембраны разделительного слоя и, следовательно, промышленные мембраны имеют очень тонкие селективные слои, чтобы обеспечить высокий поток. Однако мембраны должны также иметь достаточную механическую целостность, чтобы поддерживать разность давлений при очистке, так как потоки ГВ часто выбрасываются с высоким давлением. Решением этого вопроса является обеспечение тонкими, но механически прочными мембранами как, например, анизотропными оболочками [52]. В этих мембранах тонкий плотный слой материала выполняет молекулярное разделение газов, в то время как пористая масса мембраны обеспечивает механическую прочность, но не оказывает никакого сопротивления массопереносу.

В настоящее время мембраны, используемые для очистки газа, производятся в виде плоских листов или полых волокон. Плоские листы упакованы в виде спирально навитых (рулонных) модулей, в то время как полые волокна объединены в пучок (половолоконный модуль), который напоминает кожухотрубчатый теплообменник [53].

Аппараты рулонного типа представляют собой несколько последовательно вставленных в стальной кожух рулонных модулей (рис. 1.2).

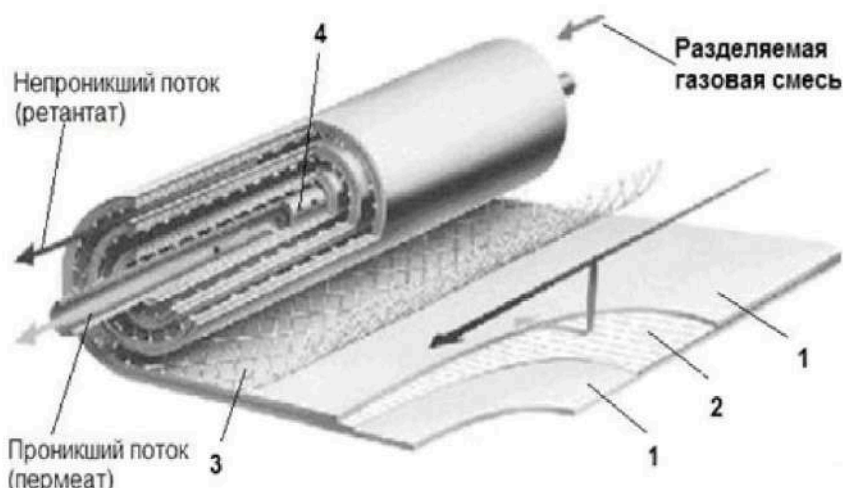


Рис. 1.2. Рулонный модуль:  
1 – мембрана; 2 – дренажный слой; 3 – сетка-турбулизатор;  
4 – дренажный коллектор (перфорированная труба)



Подача газа проходит в осевом направлении в модуль через мембрану оболочки. Высоко проницаемые компоненты, такие как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , проходят через мембрану, попадают к центру и выходят через трубу сбора.

Половолоконный модуль (рис. 1.3) представляет собой пучки полых волокон диаметрами в несколько десятых и даже сотых долей миллиметра, герметично закрепленные концами в корпусе цилиндрической формы. подача газа проходит между волокнами. Прошедший газ движется внутри волокон до тех пор, пока не достигнет пермеата.

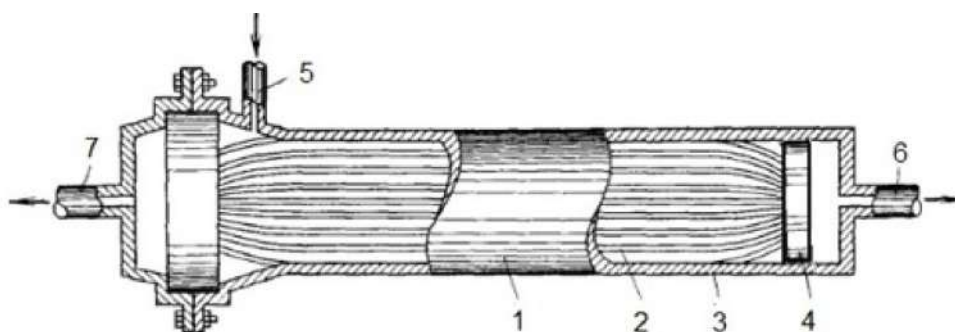


Рис. 1.3. Половолоконный модуль:

1 – корпус; 2 – полые волокна; 3 – стенка корпуса; 4 – заглушка;  
5–7 – штуцера для ввода исходной смеси, вывода непроникшего газа (ретанта)  
и проникшего газа (пермеата)

В настоящее время оба типа мембранных модулей производятся для очистки природного газа. Но могут и использоваться для газовых выбросов на стадии доочистки. Модули с полыми волокнами позволяют упаковать большие площади мембраны в компактные мембранные модули. Для повышения механической прочности волокон при операциях высокого давления диаметр волокон необходимо уменьшить, а также необходимо увеличить толщины стенки волокна. Недостатком является снижение производительности из-за увеличения перепада давления пермеата при уменьшении внутреннего диаметра волокна. Увеличение толщины стенки полых волокон увеличивает общую площадь конечной мембранной системы [36, 50, 54].

Мембранные системы часто компактны – занимают малую площадь, пассивные – без движущихся частей, и надежны – нет необходимости постоянного внимания при работе в удаленных местах. Мембранная технология разделяет газ на основе давления движущей силы через мембраны. Но стоит учитывать факторы риска, которые обусловлены высоким давлением.

## 1.2. Методы очистки газовых выбросов тепловых электростанций

В настоящее время активно проводится разработка новых методов снижения и ограничения выбросов вредных веществ, образующихся при эксплуатации угольных и мазутных тепловых электростанций. Потребляя большое количество топлива и воздуха, эти тепловые электростанции (ТЭС) выбрасывают в атмосферу через дымовую трубу продукты сгорания, содержащие оксиды углерода, серы и азота. Диоксид углерода (основное количество углерода выбрасывается в атмосферу именно в этой форме) не является в отличие от оксида углерода токсичным соединением, однако количество последнего в топке парового котла незначительно, если обеспечивать постоянный рациональный процесс горения [55, 56].

Главными токсичными соединениями являются диоксид серы  $\text{SO}_2$  и оксиды азота ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ). Оксид  $\text{NO}$  образуется в топочной камере, а при его движении в атмосфере он доокисляется до токсичного  $\text{NO}_2$  [57].

Тепловые электростанции являются источником выброса соединений серы и азота в атмосферу. Диоксид серы  $\text{SO}_2$ , содержащийся в дымовых газах, практически не влияет на процесс производства энергии. Триоксид серы  $\text{SO}_3$  обуславливает сернокислотную точку росы. По ней выбирают температуру уходящих газов котлов, и она является одним из основных факторов эффективной работы газоочистки.

Оксиды азота также окисляются до высших оксидов с конечным образованием паров азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ . Пары обеих кислот, плотность которых в три-четыре раза больше плотности воздуха, под действием гравитации и с атмосферными осадками, которые называют кислотными дождями, поступают в почву. В результате пресноводные водоемы и реки закисляются, что приводит к потере части водной флоры и фауны и замене их другими, более стойкими, но не обеспечивающими необходимую регенерацию воды. Смесь серной и азотной кислот по своей способности растворять металлы приближаются к «царской водке». Эта смесь постоянно растворяет тяжелые металлы, вносит их в пресную воду и таким образом воздействует на живые организмы [58].

Рост производства электроэнергии и наметившиеся изменения в структуре топливного баланса в сторону увеличения доли твердого топлива приводят к росту выбросов  $\text{SO}_2$  в атмосферу. Источником образования оксидов азота служит азот воздуха и топлива. Количество этих выбросов при сжигании твердого топлива зависит от способа

шлакоудаления. Так, в дымовых газах ТЭС происходит доокисление NO до NO<sub>2</sub>, степень которого зависит от метеоусловий, химического состава атмосферы, время суток и варьируется в пределах от 60 до 80 %. NO<sub>2</sub> оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека, на его дыхательную систему. Значит, в отношении защиты окружающей природной среды снижение выбросов SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> на ТЭС является актуальной задачей.

В России приняты предельно допустимые концентрации SO<sub>2</sub> в атмосферном воздухе: максимально разовая предельно-допустимая концентрация (ПДКМР), равная 0,5 мг/м, и среднесуточная предельно-допустимая концентрация (ПДКСС) – 0,05 мг/м. Принятые значения предельно-допустимых концентраций (ПДК) оксидов азота в атмосфере соответственно равны ПДКМР и ПДКСС для NO – 0,6 мг/м, 0,06 мг/м; для NO<sub>2</sub> – 0,085 мг/м<sup>3</sup>, 0,04 мг/м [59].

Сокращение выбросов соединений серы на ТЭС осуществляется следующими методами:

- путем очистки топлива от соединений серы до его сжигания;
- связыванием серы в процессы горения;
- путем очистки дымовых газов.

Очистка жидких топлив от серы широко применяется в ряде стран: Японии, США, Мексике и др. Используются преимущественно два метода – прямой и косвенный. При прямом методе очистки жидкое топливо проходит обработку путем каталитического гидрирования с выделением серы в виде сероводорода и последующим воспламенением его до элементарной серы. Метод косвенной очистки заключается в вакуумной перегонке топлива.

Радикальным методом удаления органической серы является газификация топлива [60, 61]. Перевод твердого или жидкого топлива в газообразное состояние производится путем неполного окисления при высокой температуре с одновременным удалением вредных примесей, являющихся побочными продуктами. Сера выводится из топлива в этом случае в виде сероводорода. После такого выведения серы горючий газ может быть далее использован в парогазовых установках для производства электроэнергии с высоким коэффициентом полезного действия (КПД) [62].

Одним из методов связывания серы в процессе горения является способ сжигания углей в кипящем слое [63]. Применение кипящего слоя при сжигании сернистых углей позволяет уменьшить содержание оксидов серы и азота в дымовых газах. Для образования кипящего слоя на неподвижной решетке, через которую подается воздух под давлением,

используется смесь дробленого угля с размерами частиц 1,5–6 мм, инертного материала и известняка. Под действием восходящего потока воздуха образуется суспензионный кипящий слой.

Мокро-известняковый способ очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  основан на интенсивной их промывке в абсорбере, установленном за высокоэффективным золоуловителем, известняковой суспензией с получением двухводного гипса. Эта технология является безопасной, поскольку и известняк, и гипс – нейтральные малорастворимые вещества. Полученный гипс по данной технологии соответствует требованиям строительного гипса, принятым в Германии [64, 65]. Мокросухой способ очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  основан на эффективном его поглощении известью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или содой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Мокросухим называется такой способ, когда в полый абсорбер, продуваемый дымовыми газами, впрыскивают суспензию, которая связывает диоксид серы, а жидкость суспензии за счет теплоты дымовых газов полностью испаряется [66].

При очистке по магнезитовому способу дымовые газы поступают в абсорбер типа трубы Вентури, где орошаются суспензией, содержащей оксид магния. Аммиачно-сульфатный способ основан на связывании диоксида серы раствором аммиака с последующим окислением образовавшихся продуктов взаимодействия веществ до сульфата аммония [67].

Технология WSA, разработанная фирмой «Хальдор Топсе АО», включает в себя следующие процессы: охлаждение газа до заданной температуры в реакторе, конверсию  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на поверхности катализатора, гидратацию  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и конденсацию паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в конденсаторе WSA.

Особо опасными выбросами ТЭС являются оксиды азота. Они под воздействием ультрафиолетового излучения активно участвуют в фотохимических реакциях в атмосфере с образованием других вредных газов [68]. Источником образования оксидов азота является азот воздуха и топлива. В атмосферном воздухе содержится 78 % азота по объему. Количество выбросов оксидов азота зависит от вида топлива, а при сжигании твердого топлива и от способа шлакоудаления. В шлейфе дымовых газов из труб ТЭС происходит доокисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ .

Для разработки основных направлений снижения выбросов оксидов азота важно знать, как они образуются:

- образование термических оксидов из молекулярного азота воздуха при температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  (механизм Зельдовича);
- образование оксида из азота, содержащегося в топливе;
- образование оксида путем реакции молекулярного азота воздуха с углеводородными радикалами [69].

Термические оксиды азота возникают при высоких температурах и достаточном времени пребывания продуктов сгорания в зоне горения из молекулярного азота воздуха, подаваемого в топку котла. Экспериментально показано, что скорость образования NO меньше скорости горения, и основная его часть образуется после завершения горения, когда повышение температуры приводит к диссоциации молекулярного кислорода.

Образование топливных оксидов азота осуществляется в два этапа: сначала происходит газификация капель мазута или угольных частиц с выделением азотсодержащих соединений. Эти оксиды азота образуются параллельно с горением топлива в основной зоне горения за промежуток времени меньший, чем время горения топлива [70, 71].

Образование оксидов азота путем реакции взаимодействия с углеводородными радикалами происходит в зоне фронта пламени углеводородных топлив. Эти реакции протекают при температурах 1300 °С.

На основании механизмов образования оксидов азота при сжигании топлив разработаны технологии снижения их выбросов, направленные на следующие мероприятия [72]:

- на снижение температуры горения;
- на уменьшение времени пребывания продуктов сгорания в области высоких температур;
- создание зон реакции с восстановительной атмосферой (избыток воздуха меньше единицы), где образование NO из азота топлива затруднено, и восстановление оксидов азота идет до молекулярного азота.

У горелок с низким выбросом оксидов азота организована ступенчатая подача воздуха [73]. В ядро факела горелки подается количество воздуха, недостаточное для обеспечения полноты горения, в то время как во внешнюю зону горения подается избыточное количество воздуха, чтобы обеспечить полноту сгорания топлива, конструкция такой горелки позволяет поддерживать рециркуляцию воздуха внутри зоны горения.

При ступенчатом сжигании топлива горелки в топке котла размещают несколько ярусов. Подача воздуха изменяется также по ярусам. При трехступенчатом сжигании [74] на высоте топочной камеры организуют три зоны. В первой (нижней) зоне топки сжигается основное количество топлива при избытке воздуха, близком к единице. На выход из зоны активного горения подается остальная часть топлива и соответствующее количество воздуха с таким расчетом, чтобы суммарный избыток воздуха в ней составлял 0,9–0,95, благодаря этому в этой части топки создается зона с восстановительной средой, в которой продукты



неполного горения восстанавливают уже образовавшиеся оксиды азота до молекулярного азота.

Выше этой зоны верхней части топки организуется зона дожигания оставшихся продуктов неполного сгорания с участием третичного воздуха, подаваемого под повышенным давлением через специальные сопла.

Рециркуляция дымовых газов из конвективной шахты в тракт воздуха осуществляется с помощью дополнительного дымососа рециркуляции газов. Для улучшения перемешивания газов рециркуляции с воздухом, который поступает в топочную камеру, устанавливают смесители, доля рециркулирующих газов не превышает 20 %. Благодаря рециркуляции дымовых газов снижаются концентрация кислорода в зоне горения топлива и температура горения. Иногда рециркуляцию дымовых газов проводят на всасе дутьевых вентиляторов, если при этом имеется достаточный запас их производительности. Доля рециркуляции в этом случае не превышает 10 %. При этом возрастает температура уходящих газов и снижается КПД котла, возрастают затраты электроэнергии на собственные нужды из-за роста расхода электроэнергии на дутьевые вентиляторы.

Снижение выбросов термических оксидов азота происходит при впрыске воды или вводе водомазутной эмульсии в ядро факела. Этот способ применяют при неблагоприятных метеорологических условиях в районах с высокой фоновой концентрацией выбросов оксидов азота. Количество впрыскиваемой в топку котла воды составляет 10 % расхода топлива. При этом выбросы оксидов азота снижаются на 25 %, одновременно снижается КПД котла на 0,7 %. Данные технологии широко представлены в литературе [75–79].

Фирма ИНТРЭК (Россия) разработала и реализовала на ряде ТЭС ОАО «Мосэнерго» технологию снижения количества вредных газообразных выбросов и полной утилизации замазученных вод. Данная технология, реализованная на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) – ТЭЦ-8, ТЭЦ-11, ТЭЦ-21, ТЭЦ-25, ТЭЦ-26 и котельной Загорской ГАЭС позволила получить следующие результаты:

- исчезает проблема замазученных вод, поскольку именно эту воду эмульгируют в первую очередь, а приготовленная водомасляная эмульсия (ВМЭ) не расслаивается в процессе хранения в баках;
- повышается надежность топливоотдачи, так как отсутствуют водяные пробки в мазутопроводах;
- облегчается переход от сжигания газа на сжигание мазута;
- выбросы оксидов азота снижаются на 25–44 % в зависимости от конкретных производственных условий;

– снижается выброс СО при работе с теми же коэффициентами избытка воздуха, что и при сжигании неэмульгированного мазута, или снижается коэффициент избытка воздуха при одинаковых значениях концентрации СО [79].

Разработанная технология, с одной стороны, позволит полностью утилизировать все сточные воды, загрязненные нефтепродуктами, а с другой стороны, улучшить состав газообразных выбросов.

Для достижения нормы выбросов оксидов азота при сжигании топлив в топках котлов, как правило, применяют комбинации первичных методов [72]. На газомазутных котлах чаще всего используют следующие комбинации первичных мероприятий:

– сочетание ступенчатого сжигания топлив с рециркуляцией дымовых газов;

– установку полуподовых горелок в сочетании со ступенчатым сжиганием и с рециркуляцией дымовых газов и др.

Для очистки дымовых газов котлов от оксидов азота используют селективный некаталитический (СНКВ) и каталитический (СКВ) методы восстановления оксидов азота до молекулярного азота. В них в качестве восстановителя применяется аммиак. Некаталитические системы проще, их сооружение обходится не дороже замены горелок, а эффективность достаточно высока: выбросы оксидов азота снижаются на 40–60 %. Аммиак вводится в высокотемпературную (900–1100 °С) область газохода котла с газами рециркуляции, воздухом или паром. Сочетание технологических методов подавления оксидов азота с методом СНКВ при сжигании угля позволяет снизить концентрации оксидов азота в дымовых газах до 300 мг/м.

В странах Европы, в США и Японии системы СКВ и СНКВ на крупных угольных энергоблоках применяются достаточно часто. По мере ужесточения нормативов выбросов оксидов азота и снижения стоимости подобных систем последние могут оказаться конкурентоспособными по сравнению с реконструкцией системы горения в целях снижения образования оксидов азота.

Важнейшей тенденцией является объединение этих двух технологий. Этот процесс может осуществляться по следующей схеме: подача аммиака или мочевины в высокотемпературную зону (система СНКВ) приводит к частичному восстановлению оксидов азота и повышению содержания аммиака в дымовых газах. Путем добавления в газоходы небольшого количества катализатора за счет аммиака удается обеспечить дополнительное восстановление оксидов азота. Катализатор в этом случае размещают на поверхности воздухоподогревателя.

По сравнению с СКВ для системы СНКВ не нужны значительные инвестиционные затраты, однако эффективность этой системы очистки заметно ниже.

При необходимости с помощью СНКВ можно снизить выбросы оксидов азота по сравнению с первоначальными вдвое, а с помощью селективного каталитического восстановления (СКВ) в 5–10 раз.

При практической реализации системы СНКВ возникает ряд трудностей:

- невозможно обеспечить оптимальную температуру дымовых газов по всему сечению газохода, предотвратить изменение температуры в реакционной зоне при изменении нагрузки котла и распределить аммиак по сечению газохода так, чтобы везде соотношение  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  было близко к оптимальному;

- недостаточна протяженность реакционной зоны для обеспечения необходимого времени протекания реакции.

Таким образом, эффективность очистки зависит от конструктивных особенностей котла и его размеров.

По технологии СНКВ в мире эксплуатируется более двадцати установок в Западной Европе, свыше 100 в США и две установки в России на Тольяттинской ТЭЦ.

По технологии СКВ в мире работают более трехсот установок, в России две установки на ТЭЦ-27 ОАО «Мосэнерго» [80].

Система каталитического восстановления оксидов азота является наиболее эффективной и освоенной для уменьшения содержания оксидов азота в дымовых газах мощных паровых котлов. За рубежом она получила название технологии *DENOX* [72, 81].

Уходящие газы, как известно, содержат большое количество самых различных химических соединений. Система каталитического восстановления основана на том, что вводимый в поток газов химический реагент взаимодействует преимущественно с оксидом азота. Хорошей избирательностью (селективностью) для уменьшения содержания оксидов азота в уходящих газах обладает аммиак. Однако химические реакции аммиака с  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  эффективно протекают только при весьма высокой температуре (900–1000 °C) [82].

Наиболее эффективным и проверенным методом очистки дымовых газов от оксидов азота на сегодняшний день является селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком на оксидных ванадий-титановых катализаторах.

Компания «Хальдор Топсе АО» [73] более 10 лет занимается вопросами очистки дымовых газов в России. В ближайшее время в России

в общей сложности предполагается оборудовать шесть энергоблоков системой *DENOX*.

В конце 1993 г. ОАО «Мосэнерго» совместно с внешнеторговым объединением «Технопромэкспорт» был организован конкурс по оснащению энергоблоков вновь строящейся ТЭЦ-27 установками очистки дымовых газов от оксидов азота. На предварительном этапе были изучены и обсуждены проекты двух японских фирм *Hitachi* и *Mitsubishi*, германской *Steinmuller*, шведской *ABB*, датской компании [73, 80, 86–88].

Один из наиболее эффективных способов очистки газовых выбросов – их адсорбция на микропористых сорбентах. Такая технология обеспечивает содержание вредных выбросов согласно нормативам удельных выбросов, в атмосферу для котлов определенной паропроизводительности и различных видов топлива согласно ГОСТ Р 50831-95. Техничко-экономические показатели адсорбционной очистки газовых выбросов во многом зависят от свойств адсорбентов, выбор которых определяется энергетическими и материальными затратами на очистку.

Адсорбент должен иметь высокую сорбционную емкость, обладать достаточной механической прочностью, иметь относительно низкую стоимость и изготавливаться из доступных материалов. Требования, предъявляемые к адсорбентам, часто противоречивые и иногда трудновыполнимые. К последним можно отнести необходимость взаимодействия с влажными газами. Для большинства адсорбентов требуется предварительная осушка подаваемых на очистку газовых выбросов. Единственный адсорбент, удовлетворительно работающий во влажных средах – активированный уголь. Одним из недостатков активированного угля является химическая нестойкость к кислороду. В качестве сорбентов для очистки технологических газовых выбросов применяются различные материалы естественного и искусственного происхождения, такие как алюмогели, силикаты, силикагели [58, 83, 85]. Однако они, как правило, проявляют селективность при улавливании газовых выбросов. Поэтому производство новых дешевых сорбентов для очистки газовых выбросов на промышленных предприятиях является актуальной задачей.

### **1.3. Адсорбционный метод очистки газовых выбросов**

Давно известно, что пористые тела могут поглощать относительно большие объемы конденсируемых газов. Уже в 1777 г. И. Фонтана заметил, что свежепрокаленный уголь, охлажденный под ртутью, поглощает различные газы в объемах, в несколько раз превышающих его собственный объем. В том же году И. Шееле обнаружил, что «воздух», выделившийся из угля при нагревании, поглощается им вновь при охлаждении.

Вскоре выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. Предположив, что способность твердого тела к поглощению зависит от величины его поверхности, доступной для газа, Соссюр в 1814 г. изложил современные взгляды на сущность этого явления. А в 1843 г. Митчерлих подчеркнул роль пор в угле и оценил их средний диаметр примерно в  $10^{-2}$  мм; он предположил, что диоксид углерода конденсируется в виде слоя толщиной  $5 \cdot 10^{-3}$  мм, напоминающего по свойствам жидкую угольную кислоту [89]. В настоящее время считается, что два основных фактора – величина поверхности и пористость (или объем пор) – играют существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих не только на угле, но и на других самых различных твердых телах. В результате был сделан вывод, что, измеряя адсорбцию газов и паров, можно получать информацию об удельной поверхности и пористой структуре твердых тел.

Термин «адсорбция» первоначально означал конденсацию газов на открытых поверхностях (в отличие от абсорбции, в результате которой молекулы газа проникают в массу абсорбирующего твердого тела). Физическая адсорбция в настоящее время принята как международный термин, означающий обогащение (т. е. положительную адсорбцию, или просто адсорбцию) или обеднение (т. е. отрицательную адсорбцию) одного или более компонентов в межфазном слое [90]. В 1909 г. Мак-Бэн предложил общий термин «сорбция» для обозначения адсорбции на поверхности, абсорбции путем проникновения молекул в решетку твердого тела и капиллярной конденсации в порах.

В то же время адсорбция продолжает оставаться основным способом очистки технологических газовых выбросов. В принципе, адсорбция может быть применена для извлечения любых загрязнителей из газового потока. На практике область ее применения ограничена рядом эксплуатационных, технических и экономических условий. Так, по требованиям пожаро- и взрывобезопасности нельзя подвергать адсорбционной обработке газы с содержанием взрывоопасных компонентов более  $2/3$  от нижнего концентрационного предела воспламенения [91].

**Классификация изотерм адсорбции.** Если твердое тело, например уголь, помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое тело начинает адсорбировать газ и его масса возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление  $p$  становится постоянным и масса тела перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, можно по понижению давления рассчитать



количество адсорбированного газа. Это и есть принцип объемного метода определения адсорбции. Величину адсорбции можно также определить непосредственно по увеличению массы твердого тела, если в эксперименте используются пружинные весы. Так производят определение весовым методом.

В таком эксперименте вещество, адсорбированное твердым телом (адсорбентом), называют адсорбатом, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, получило название – адсорбтив [26].

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит также от температуры  $T$  давления газа  $p$  и природы как твердого тела, так и газа. Если  $a$  – количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм твердого тела, то

$$a = f(p, T, \text{газ, твердое тело}). \quad (1.1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1.1) принимает следующий вид:

$$a = f(p)T, \text{газ, твердое тело}. \quad (1.2)$$

Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения:

$$a = f(p/p_0)T, \text{газ, твердое тело}, \quad (1.3)$$

где  $p_0$  – давление насыщенных паров адсорбата,  $p/p_0$  – относительное давление пара.

Уравнения (1.2) и (1.3) являются уравнениями изотерм адсорбции, выражающих соотношение между количеством адсорбированного газа или пара и давлением или относительным давлением при постоянной температуре [5, 92].

Количество адсорбированного газа можно выразить и другими способами, например, через массу газа (обычно в миллиграммах) или через объем газа, приведенный к нормальным температуре и давлению. Однако, кроме каких-либо особых случаев, целесообразнее всего выражать количество адсорбированного газа числом молей (или иногда числом молекул).

В литературе приводятся десятки тысяч изотерм адсорбции, полученных для самых различных твердых тел. Тем не менее, большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов, от I до V, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [93, 94, 95], эти типы изотерм показаны на рис. 1.4.

Изотермы IV и V типов имеют петлю гистерезиса, нижнюю ветвь которой получают, измеряя адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхнюю ветвь – при последовательном его убавлении (десорбция). Эффекты, связанные с гистерезисом, возможны также и для других типов изотерм. Ступенчатые изотермы, или изотермы типа VI, хотя и относительно редки, представляют определенный теоретический интерес и поэтому включены в классификацию.

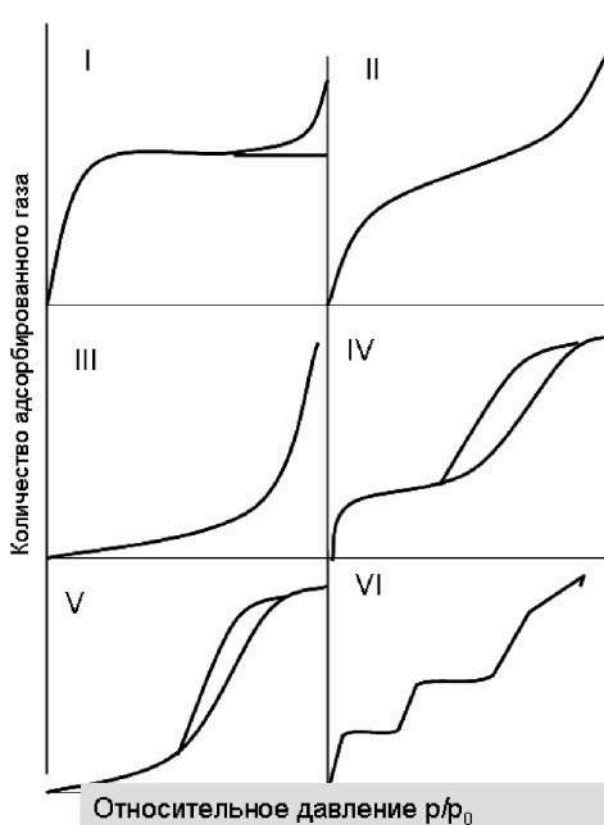


Рис. 1.4. Типы изотерм адсорбции:  
 I–V – классификация Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера;  
 VI – ступенчатая изотерма

Кроме классических типов существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-то одному определенному типу.

Адсорбция газа твердым телом есть результат действия сил притяжения между отдельными молекулами газа и атомами, ионами или молекулами твердого тела. Эти силы делятся на два главных типа – физические и химические, и они вызывают физическую адсорбцию и хемосорбцию соответственно [96, 97].

Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения, а также короткодействующие силы отталкивания. Кроме того, если твердое тело или газ имеет полярную природу, может сказываться воздействие электростатических (кулоновских) сил, вызывающих ориентационное и индукционное взаимодействие.

В зависимости от относительной роли тех или иных взаимодействий Киселев с соавторами разделили адсорбцию на неспецифическую и специфическую. В первом случае адсорбция обусловлена соотношением только дисперсионных сил и сил отталкивания, во втором – еще и действием кулоновских сил.

Киселев и соавторы разделили адсорбенты на три класса в соответствии со следующими признаками [98]:

1-й класс – на поверхности не содержится никаких ионов или положительно заряженных групп, например графитированная сажа;

2-й класс – на поверхности имеются сосредоточенные положительные заряды, например группы ОН на гидроксильированных оксидах;

3-й класс – на поверхности имеются сосредоточенные отрицательные заряды, например  $O = CO$ .

Адсорбаты эти авторы разделили на четыре группы. Молекулы адсорбатов, входящих в эти группы, имеют:

– сферически симметричные оболочки или  $\sigma$ -связи, например благородные газы, насыщенные углеводороды;

–  $\pi$ -связи, например ненасыщенные или ароматические углеводороды, или свободные пары электронов, например эфиры, третичные амины;

– положительные заряды, сосредоточенные на периферии молекул;

– функциональные группы с электронной плотностью или положительными зарядами, сосредоточенными на периферии, например молекулы с группами  $-OH$  или  $=NH$ .

Вид суммарного взаимодействия для каждой из возможных комбинаций перечисленных типов адсорбентов и адсорбатов приведен в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Специфическая (с) и неспецифическая (н) адсорбции**

Группа адсорбата	Класс адсорбента		
	1-й	2-й	3-й
а	н	н	н
б	н	н + с	н + с
в	н	н + с	н + с
г	н	н + с	н + с

**Промышленные адсорбенты**

Любое твердое тело обладает поверхностью и, следовательно, потенциально является адсорбентом, но не все поверхности обладают достаточными характеристиками адсорбции. Промышленные адсорбенты изготавливают из твердых пористых материалов и используют в дробленном, гранулированном или порошкообразном виде [99].

В технике используют адсорбенты с сильно развитой внутренней поверхностью, полученной в результате (спекания), синтеза и специальной обработки.

Адсорбенты должны обладать [100–104]: требуемой динамической емкостью; временем защитного действия; требуемой удельной поверхностью; избирательностью; термической и механической устойчивостью; способностью к регенерации; простотой изготовления; дешевизной.

К таким адсорбентам относятся активные угли, силикагели, цеолиты, глинистые минералы, пористые стекла и другие [96–98, 100]. Одним из таких сорбентов является модифицированный карбонатный шлам химводоподготовки [103]. Физико-химические характеристики карбонатного шлама и технология его модификации будут описаны во 2-й главе.

Технико-экономические показатели процесса адсорбционной обработки газовых выбросов во многом зависят от свойств адсорбентов, требования к которым формировались стремлением всемерно снизить энергетические и материальные затраты на очистку. Адсорбент должен иметь высокую сорбционную емкость, которая зависит от удельной поверхности и физико-химических свойств поверхностных частиц. Он должен обладать достаточной механической прочностью. Чтобы аэродинамическое сопротивление слоя было невысоким, плотность адсорбента должна быть небольшой, а форма частиц обтекаемой

и создавать высокую порозность насыпки. В то же время важно, чтобы при засыпке и работе в слое адсорбента не образовывались полости. Адсорбент для процесса физической сорбции должен быть химически пассивным к улавливаемым компонентам, а для химической сорбции (хемосорбции) – вступать с молекулами загрязнителей в химическую реакцию. Для снижения затрат на десорбцию уловленных компонентов удерживающая способность адсорбента не должна быть слишком высокой. Адсорбенты должны иметь невысокую стоимость и изготавливаться из доступных материалов.

Требования, предъявляемые к адсорбентам, часто противоречивы и иногда трудновыполнимы. К последним относится и необходимость работы с влажными газами. Для большинства современных адсорбентов требуется предварительная осушка подаваемых на очистку газовых выбросов [12, 105].

Как было отмечено выше, единственным адсорбентом, удовлетворительно работающим во влажных средах, является активированный уголь. Он удовлетворяет и большинству других требований, в связи с чем широко применяется. Одним из основных недостатков активированного угля является химическая нестойкость к кислороду, особенно при повышенных температурах.

Активные угли – сорбенты органического происхождения (из угля, торфа, древесных материалов, отходов бумажного производства, кости животных, скорлупа орехов, косточки плодов и т. д.) [106–109].

Вначале исходный материал подвергают термической обработке при  $t = 600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , из углей улетучивается влага и смолы, а затем для придания пористости его активируют – обрабатывают паром, газами или химическими реагентами ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , водяной пар) при  $t = 800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Измеряя температуру, скорость подачи активатора и время активации, получают с разными адсорбционно-структурными свойствами марки активных углей: БАУ, ДАК, АР-А, АР-Б, КАД, СКТ – 1, 2, 3, 4. Основными технологическими характеристиками являются –  $\rho_{\text{нас}}$ , и фракционный состав. Выпускают в виде гранул, диаметром 2–5 мм. Иногда их дробят на более мелкие фракции 0,15–2,5 мм, применяют для газоочистки со стационарным движением и слоем адсорбента.

Порошкообразные угли с  $d_{\text{фр}} < 0,15\text{ мм}$  применяются для очистки веществ в жидкой фазе. БАУ – Березовский активный уголь, АГ – гранулированный активный уголь, АР – активный уголь рекуперационный, КАУ – косточковый, СКТ – уголь сернистокалиевой активации [102, 105].

Для очистки газовых выбросов (вентиляционных) применяют марки АГ, КАУ, СКТ, а также угли из полимерных материалов и молекулярно-ситовые угли (*MSC*), которые обладают высокой адсорбционной активностью в области малых концентраций загрязняющих веществ, отличающихся повышенной прочностью, такие как САУ, изготовленные из полимера урана.

Недостатком такого адсорбента является высокая горючесть. Окисляются при  $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чтобы уменьшить пожароопасность, к углю добавляют силикагели.

Остальные адсорбенты проявляют, как правило, селективность к улавливанию загрязнителей. Так, оксиды алюминия (алюмогели  $\text{Al}_2\text{O} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), как и силикагели, являются гидрофильными адсорбентами, они обладают развитой структурой, большой поверхностью и приемлемы для осушки газов, улавливания вредных газовых выбросов. Используются для улавливания фтора и фтористого водорода, полярных органических веществ, силикат кальция – для паров жирных кислот, силикагель – для полярных органических веществ, сухих газовых смесей. Большинство полярных адсорбентов можно использовать для осушки газов.

Силикагели – гидратированный аморфный диоксид кремния, получаемый путем взаимодействия жидкого стекла и серной кислоты. Это минеральный адсорбент с  $d_{\text{фр}} = 0,2\text{--}7\text{ мм}$  в виде зерен,  $\rho_{\text{нас}} = 0,2\text{--}7\text{ г/см}^3$ .

Силикагель дешевый сорбент, имеет высокую механическую прочность к истиранию, низкую температуру регенерации ( $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), применяется для осушки газов и улавливания органических загрязняющих веществ [110, 111].

Силикагель, полученный в кислой среде и промытый подкисленной водой, обладает мелкими порами (марки КСМГ, ШСМГ), а полученный в щелочной среде – крупными порами (марка КСКГ).

В зависимости от формы зерна адсорбент классифицируют:

- кусковый силикагель (зерна неправильной формы);
- гранулированный (зерна сферической или овальной формы).

Рекомендуемый гранулометрический состав силикагелей для различных способов очистки газов:

- для процессов с кипящим слоем –  $0,1\text{--}0,25\text{ мм}$ ;
- с движущимся слоем –  $0,5\text{--}2,0\text{ мм}$ ;
- со стационарным слоем –  $2,0\text{--}7,0\text{ мм}$ .

Недостатком является разрушение зерен под воздействием капельной влаги.

Избирательно адсорбировать одинаковые по размеру молекулы могут адсорбенты со строго регулярной пористой структурой – это природные минералы сидерит, фожазит, эрионит, глабазит, морденит и др. [112].

Путем термической обработки их превращают в адсорбент, обладающий высокой пористостью, большой поверхностью и одинаковыми размерами пор. Природных цеолитов в природе мало, они загрязнены примесями, поэтому для промышленного применения синтезированы примерно 100 различных видов цеолитов.

Наиболее применимы цеолиты марок КА, NaA, CaA, NaX, CaX. Первая буква соответствует катиону, компенсирующему заряд решетки ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), вторая – тип кристаллической решетки.

Цеолиты – уникальные адсорбенты, извлекающие из ГВ аммиак,  $SO_2$ , ацетилен,  $H_2S$ ,  $CO_2$  и др. Однако из влажных потоков цеолиты извлекают только пары воды [113].

Из цеолитов общего назначения наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами обладают цеолиты типа CaA. Цеолиты типа NaA отличаются низкой скоростью поглощения и десорбции сернистых соединений. Цеолит NaX катализирует реакцию окисления  $H_2S$  с образованием элементарной серы, дезактивирующей адсорбент. Однако это не исключает возможность его применения для сероочистки газов. В случае присутствия в газе кроме  $H_2S$  сероорганических соединений, например, меркаптанов, целесообразно применять именно цеолит NaX. В этом случае адсорберы с цеолитом устанавливают после установки очистки аминами, в которых удаляется  $H_2S$  [114].

Характеристики некоторых отечественных и зарубежных марок адсорбентов приведены в табл. 1.3 и 1.4.

### Основные положения теории адсорбции

Согласно основным положениям массопередачи, равновесные соотношения при адсорбции должны выражать зависимость между концентрацией адсорбированного твердым телом вещества и равновесной концентрацией поглощаемого вещества и парогазовой смеси.

На основании положений химической термодинамики равновесные соотношения при адсорбции выражаются следующим образом [100, 115]:

$$\bar{X} = k \cdot p^{1/n}; \quad \bar{X} = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + a \cdot p}; \quad \bar{X} = A \cdot \bar{Y}^{1/B}, \quad (1.4)$$

где  $\bar{X}$  – концентрация поглощенного адсорбентом вещества в кг/кг адсорбента;  $p$  – равновесное давление поглощаемого вещества в парогазовой смеси, кгс/м<sup>2</sup>;  $\bar{Y}$  – равновесная концентрация поглощенного вещества;  $k, n, a, b, A, B$  – константы, определяемые опытным путем.

Таблица 1.3

## Характеристики некоторых типов силикагелей и цеолитов

Марка силикагеля, цеолита	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Размер гранул, мм	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбционная емкость, г/г	Область применения
KCM	0,35	670	2,7–7	700	—	Осушка газов, поглощение паров полярных органических соединений из осушенных газов
KCM N5	0,58	660	—	715	—	
KCM N6п	0,30	870	—	527	—	
KCM N6с	0,36	870	—	624	—	
KCK	1,08	400–500	—	350	—	
MCK	0,80	400–500	—	210	—	
MCM	0,34	—	—	560–580	—	
KCC	0,60–0,85	—	—	500–650	—	Осушка газов; разделение углеводородов
<i>Cecagel, Sorbsil</i>	—	200–240	—	650–900	0,4–0,6	
<i>Mobil Sorbead R, H</i>	—	205–260	3	650–700	0,4–0,6	
<i>Woelm</i>	—	225	—	—	—	
Алюмосиликаты <i>Davison</i> 3A, 4A, 5A, 13X	—	200–275	1,5–3	770	—	Молекулярные сита; селективная адсорбция органических соединений из осушенных газов
KA	—	620	0,1–0,6	—	—	
NaA	—	650	—	—	—	
CaA	—	650	—	—	—	
CaX	—	600	—	—	—	
NaX	—	600	—	—	—	



Таблица 1.4

## Характеристики некоторых типов активных углей

Марка адсорбента	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Размер основной фракции, мм	Характеристика внутренней пористости						Область применения
			Средний диаметр, 10 <sup>-10</sup> м	Объем пор, 10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> /кг			Площадь поверхности, 10 <sup>3</sup> м <sup>2</sup> /кг	Адсорбционная емкость, кг/кг	
				мелких (микро)	средних (мезо)	крупных (макро)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
АРт, АР-А, АР-Б, АР-В, АР-З	550–600	1–6	–	0,24–0,38	0,02–0,07	0,19–0,38	–	–	Рекуперация пара
АГ-3	400–500	1,5–2,8	–	0,32–0,42	0,12–0,16	0,41–0,52	–	–	Адсорбция газов
АГ-5	450	1–1,5	–	0,30	–	–	–	–	
СКт-3	400	1–3,7	–	0,46	0,09	0,25	–	–	Адсорбция углеводородных газов
САУ	450	1–5	–	0,36	–	–	–	–	
КАУ	400	1–5	–	0,33	–	–	–	–	Очистка газов, рекуперация растворителей
<i>Cochranex FCB</i>	135–170	разные	20	–	50–60*	–	800–1100	0,45	
<i>Picatif TA, T.B</i>	125–175	разные	20–30	–	50–80*	–	1000–1600	0,5–0,9	
<i>Acticarbhone AC</i>	60–140	3; 5	22–24	–	50–75*	–	750–1450	–	
<i>Supersorbon W</i>	120	2,83–4	5–10	–	–	–	1400	–	
<i>Cochranex FCP</i>	150	разные	60–65	–	60*	–	800–1000	–	
<i>Acticarbhone LM</i>	135–185	разные	–	–	–	–	850–1350	0,3–0,6	
<i>Acticarbhone NC, WNC</i>	135–180	разные	18–19	–	60–65*	–	1200–1500	0,4	
<i>Picatif C.O.</i>	75–100	разные	20–100	–	40–50*	–	800–1200	0,4–0,7	

Окончание табл. 1.4

[illegible]

Адсорбенты характеризуются статической и динамической активностью. После некоторого периода работы адсорбент перестает полностью поглощать извлекаемый компонент и наблюдается проскок компонента через слой адсорбента. С этого момента концентрация компонента в отходящей парогазовой смеси возрастает до наступления равновесия.

Количество вещества, поглощенного единицей массы адсорбента за время от начала адсорбции до начала «проскока», определяет динамическую активность сорбента.

В процессе адсорбции может выделяться значительное количество тепла. Теплота адсорбции, ккал/(кмоль), может вычисляться по формуле:

$$r = \frac{4,575 \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \quad (1.5)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – равновесные давления поглощаемого вещества над адсорбентом, соответствующие абсолютным температурам  $T_1$  и  $T_2$ .

Процессы адсорбции проводятся периодически или непрерывно. Материальный баланс такого процесса выражается уравнением для всех процессов массопередачи:

$$G \cdot d\bar{Y} = L \cdot d\bar{X}, \quad (1.6)$$

где  $G$  – расход парогазовой фазы или раствора, кг/с;  $L$  – расход адсорбента, кг/с;  $\bar{Y}$  – рабочие концентрации адсорбируемого вещества в паро-газовой фазе, кг/кг;  $\bar{X}$  – рабочие концентрации адсорбируемого вещества в адсорбенте в кг/кг адсорбента.

Процесс перемещения поглощаемого вещества при адсорбции описывает уравнение для систем с твердой фазой:

$$\frac{\bar{X} - \bar{X} \cdot p}{\bar{X}_H - \bar{X}_{PH}} = f \left( B_{ig}, F_{ОД} \frac{z}{\delta} \right). \quad (1.7)$$

Однако при расчете процессов адсорбции обычно используется основное уравнение массопередачи:

$$dM = K_Y (\bar{Y} - \bar{Y}_P) dF, \quad (1.8)$$

в котором принимают  $K_Y = \beta_Y$ .

Величины коэффициентов массоотдачи  $\beta_Y$  можно определять по следующим уравнениям:

- для зернистого адсорбента при ламинарном движении:

$$Nu = 0,883 Re^{0,47} (Pr)^{0,33}; \quad (1.9)$$

- при турбулентном движении:

$$Nu = 0,53 Re^{0,54} (Pr)^{0,3}. \quad (1.10)$$

В этих уравнениях определяемым геометрическим размером в критериях Nu и Re является эквивалентный диаметр  $d_{\text{ЭКВ}}$ .

Для мелкозернистого адсорбента в кипящем слое

$$Nu = 46,25 \cdot 10^{-6} \cdot Re^{1,67}; \quad (1.11)$$

$$Re = \frac{\omega_0 d \rho}{\mu}; \quad Nu = \frac{\beta_Y d^2}{D_r}, \quad (1.12)$$

где  $\omega_0$  – фиктивная скорость паро-воздушной смеси, м/с.;  $\mu$  – вязкость паровоздушной смеси, нс/м<sup>2</sup>;  $\beta_Y$  – коэффициент массоотдачи 1/с;  $d$  – средний диаметр зерна, м;  $D_r$  – коэффициент диффузии в газовой фазе, м<sup>2</sup>/с.

#### 1.4. Конструкции промышленных адсорберов

Адсорберы по условиям работы и конструктивным особенностям можно разделить на следующие виды: с неподвижным слоем адсорбента; с движущимся слоем адсорбента; с псевдоожиженным слоем адсорбента; адсорберы кольцевого типа.

**Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента.** Наибольшее распространение в промышленности находят вертикальные и горизонтальные адсорбционные аппараты с неподвижным слоем (рис. 1.5).

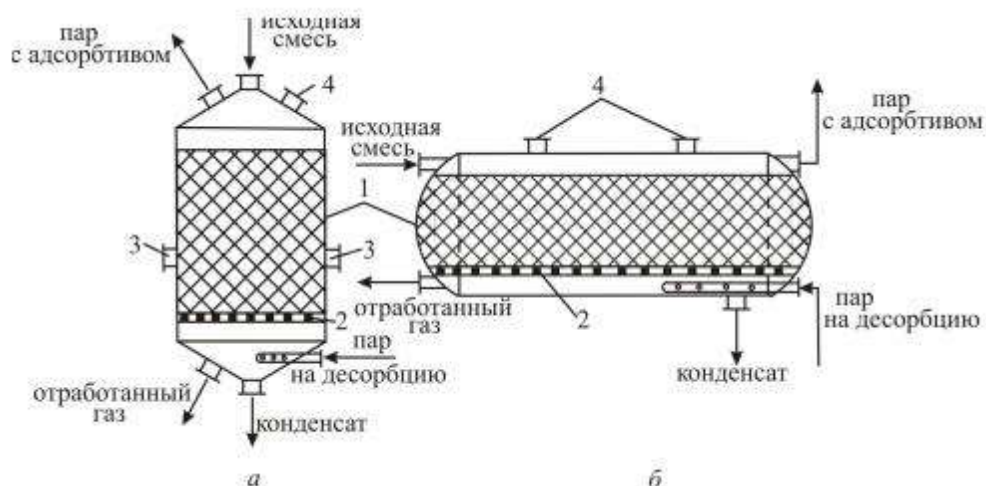


Рис. 1.5. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента:

*а* – вертикальный; *б* – горизонтальный; 1 – корпуса; 2 – опорно-распределительные решетки; 3 – люки для выгрузки адсорбента; 4 – люки для загрузки адсорбента

Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента являются аппаратами периодического действия. Вертикальный и горизонтальный адсорберы имеют корпус 1 со слоем адсорбента, находящимся на опорно-распределительной решетке 2. Исходная газовая смесь проходит через слой адсорбента сверху вниз. При десорбции водяным паром его подают через нижний штуцер, конденсат отводится через штуцер в днище, а пар вместе с десорбированным веществом уходит через штуцер в крышке. Загрузка и выгрузка адсорбента производятся через люки 3 и 4. Основным недостатком горизонтальных адсорберов – неравномерное распределение потоков по сечению адсорбента и образования застойных зон. Несмотря на простоту конструкции и малое гидравлическое сопротивление, эти адсорберы не нашли широкого применения в промышленности.

Вертикальные адсорберы применяют для адсорбции газов в случае малой и средней производительности. Для обработки больших объемов газов (порядка  $30000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и выше) используют горизонтальные и кольцевые (здесь не представлены) адсорберы, обладающие незначительным гидравлическим сопротивлением.

Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно, в них включают несколько адсорберов, причем их число определяется в соответствии с продолжительностью адсорбционно-десорбционного цикла. Схема такой рекуперационной установки представлена на рис. 1.6.

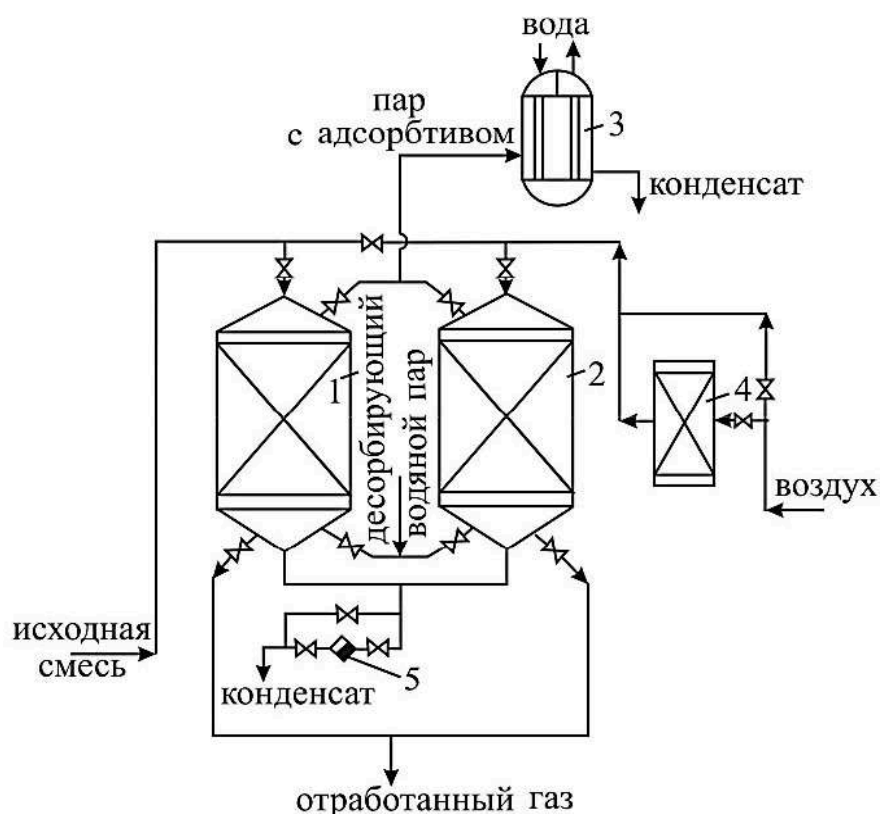


Рис. 1.6. Схема рекуперационной адсорбционной установки:  
 1, 2 – адсорберы; 3 – конденсатор водяного пара и паров десорбированного вещества;  
 4 – калорифер; 5 – конденсатоотводчик

Исходную газовую смесь подают в адсорбер 1, заполненный активным углем. После насыщения слоя в адсорбере 1 его переключают на стадию десорбции, а исходную смесь направляют в адсорбер 2. Адсорбент регенерируют острым динамическим водяным паром, подаваемым в нижнюю часть адсорбера. Динамический пар уносит пары адсорбата в конденсатор 3. Конденсат адсорбата в смеси с водой идет далее на разделение. Сушку адсорбента производят горячим воздухом, подаваемым в адсорбер через калорифер 4. Охлаждают адсорбент атмосферным воздухом, подаваемым по обводной линии.

Число стадий цикла работы адсорбционной установки может составить четыре (адсорбция, десорбция, сушка, охлаждение), три (адсорбция, десорбция, сушка или охлаждение) или две (адсорбция, десорбция). Двухстадийными являются короткоцикловые безнагревные адсорбционные установки, служащие для очистки и разделения газов (рис. 1.7):

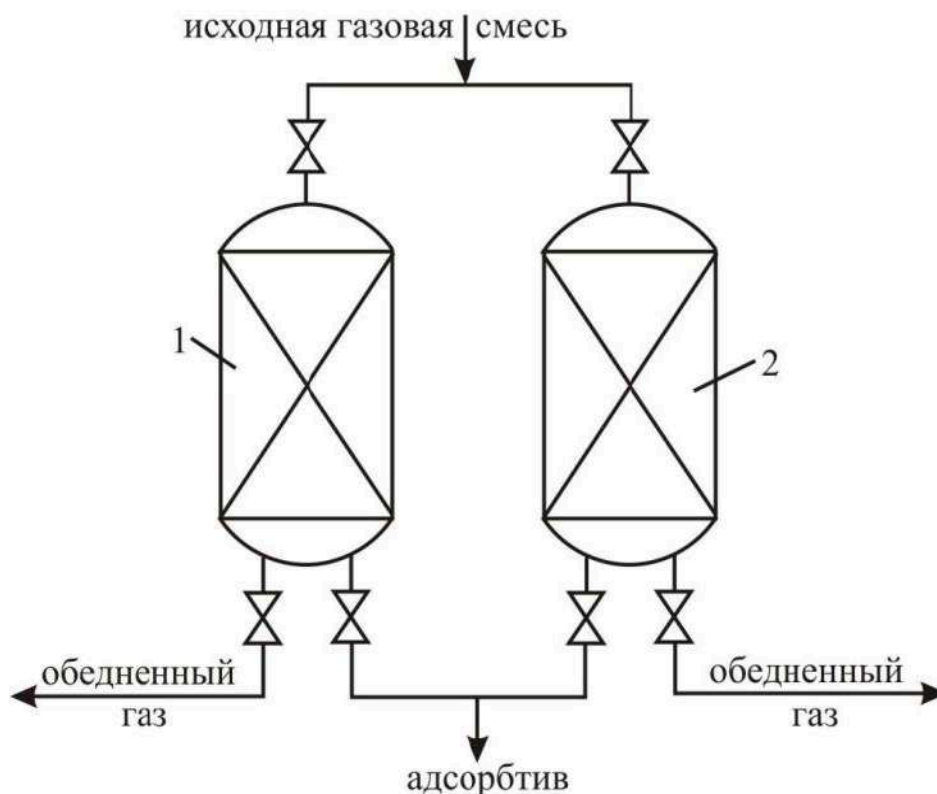


Рис. 1.7. Схема безнагревной параллельной работы адсорберов  
(1, 2 – адсорберы)

Газовая смесь поступает под небольшим давлением в адсорбер 1, где в течение нескольких минут происходит преимущественная адсорбция одного из компонентов. После этого из адсорбера 1 под вакуумом десорбируют и откачивают поглощенный компонент, в то время как адсорбер 2 работает на стадии адсорбции.

Короткоцикловые адсорбционные установки отличаются компактностью и малой энергоемкостью, поскольку отсутствует подвод теплоты на стадии десорбции. Применение таких установок ограничено системами, в которых адсорбционное равновесие характеризуется пологими изотермами адсорбции.

**Адсорберы с псевдооживленным и плотно движущимся слоем адсорбента.** Периодичность работы каждого адсорбера в установках, включающих аппараты с неподвижным слоем, делает их громоздкими (за исключением короткоцикловых) и создает трудности при их автоматизации. Этих недостатков лишены адсорберы непрерывного действия с псевдооживленным и плотным движущимся слоем адсорбента. Внедрение этих установок в промышленность сдерживается из-за недостаточной прочности адсорбентов, подвергающихся в псевдооживленном и движущемся слоях интенсивному измельчению.

Аппараты с псевдоожиженным слоем адсорбента в целях снижения продольного перемешивания секционированы по высоте. Их устройство аналогично барботажным тарельчатым колоннам.

Многоступенчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем (рис. 1.8) состоит из ряда секций, расположенных в цилиндрическом корпусе 1. Секции разделены распределительными решетками 2. Адсорбент входит в аппарат через верхнюю трубу и далее по переточным трубам 3 движется противотоком по отношению к сплошной фазе, подаваемой снизу и отводимой сверху. Отвод твердой фазы из аппарата производится с помощью затвора-регулятора 4.

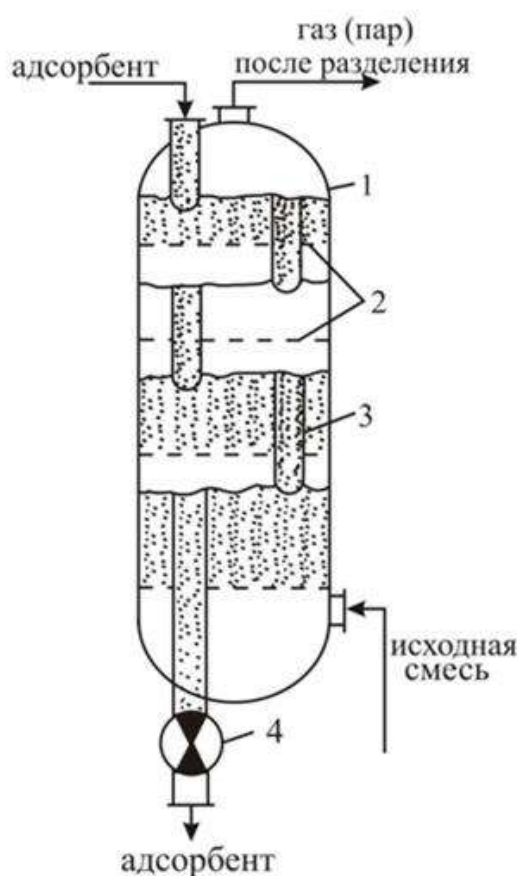


Рис. 1.8. Многоступенчатый адсорбер с псевдоожиженным слоем:  
1 – корпус; 2 – распределительные решетки; 3 – переточная труба; 4 – затвор-регулятор

Адсорбционный аппарат с плотно движущимся слоем, служащий для разделения газовых смесей, представлен на рис. 1.9.

Аппарат включает в себя адсорбционную I и ректификационную II зоны, где происходит разделение подаваемой газовой смеси, и десорбционную зону III, служащую для регенерации адсорбента. Зоны разделены распределительными решетками 1. Адсорбент непрерывно



циркулирует в аппарате: сначала охлаждается в холодильнике 2, затем проходит адсорбционную зону *I*, где он преимущественно поглощает тяжелые компоненты, обогащая газ легкой фракцией, которую отбирают из этой зоны. При прохождении адсорбентом ректификационной зоны *II* частично поглощенная легкая фракция вытесняется парами тяжелой, выходящими из десорбционной зоны *III*. Тяжелую фракцию отбирают на выходе из десорбционной зоны *II*. Регенерированный в зоне *III* горячий адсорбент пневмотранспортом с помощью газодувки 5, направляют в бункер 3, откуда он снова поступает в холодильник.

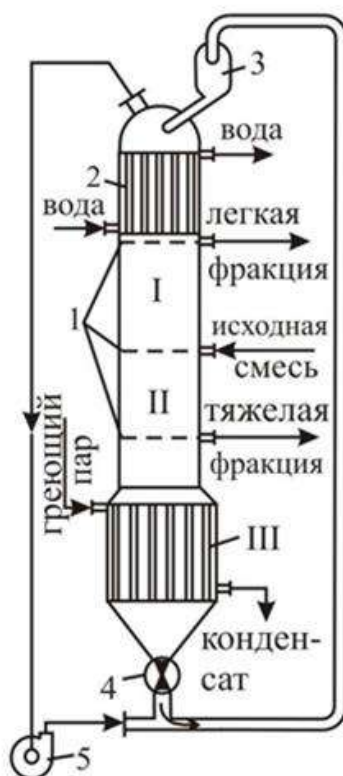


Рис. 1.9. Адсорбер с плотным движущимся слоем адсорбента:

*I* – зона адсорбции; *II* – зона ректификации; *III* – зона десорбции;

1 – распределительные решетки; 2 – холодильник; 3 – бункер для подачи адсорбента;

4 – затвор-регулятор; 5 – газодувка

**Адсорберы кольцевого типа.** Вертикальные адсорберы, показанные на рис. 1.10, представляют собой полый цилиндр, в который помещается адсорбент. Они конструктивно сложнее рассмотренных выше адсорберов с плоским слоем, но благодаря большому поперечному сечению шихты более компактны и имеют большую производительность при относительно невысоком гидравлическом сопротивлении.

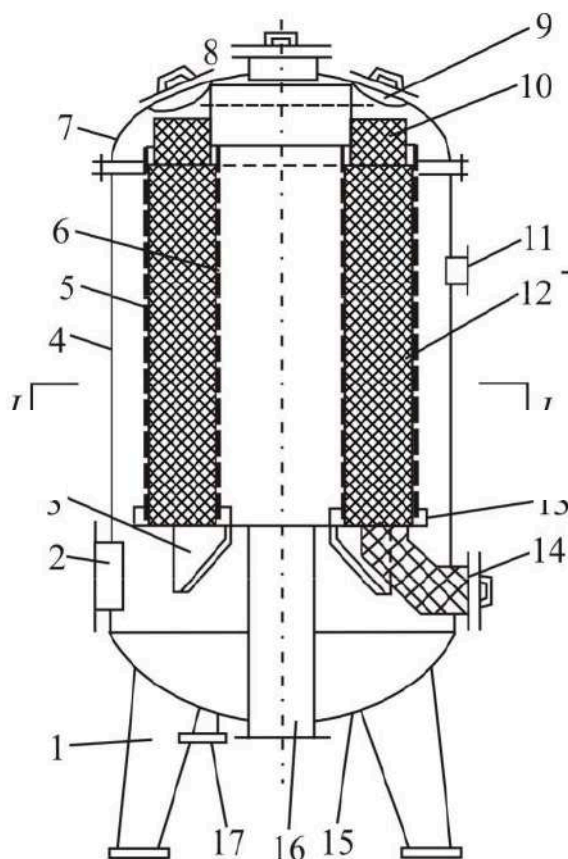


Рис. 1.10. Кольцевой адсорбер ВТР:

1 – установочная лапа; 2 – штуцер для подачи паровоздушной смеси, сушильного и охлаждающего воздуха; 3 – опора для базы под цилиндры; 4 – корпус; 5, 6 – внешний и внутренний перфорированные цилиндры; 7 – крышка; 8 – смотровой люк; 9 – загрузочный люк; 10 – бункер-компенсатор; 11 – штуцер для предохранительного клапана; 12 – слой активного угля; 13 – база для цилиндров; 14 – разгрузочный люк; 15 – днище; 16 – штуцер для отвода очищенного и отработанного воздуха и для подачи водяного пара; 17 – штуцер для отвода паров и конденсата при десорбции и для подачи воды

Аппараты выполняются диаметром до 3,2 м, высотой до 8 м. Загрузочные люки расположены на верхней крышке, а разгрузочный – внизу цилиндрической обечайки. Исходная смесь движется от периферии к центру, что способствует лучшему использованию адсорбента, так как по мере снижения концентрации целевого компонента в смеси уменьшается и площадь сечения слоя.

Тип адсорбера выбирают с учетом конкретных условий процесса, причем вертикальные адсорберы применяют на установках малой и средней мощности, производительностью до  $30000 \text{ м}^3/\text{ч}$  исходной смеси. Горизонтальные и кольцевые адсорберы работают на установках средней и большой мощности.

### **1.5. Отход производства для очистки газовых выбросов от сернистых соединений**

Одной из важных задач устойчивого развития страны является рациональное и эффективное использование природных ресурсов. Общая величина накопленных и учтенных отходов производства и потребления в целом по стране составляла на конец 2017 года примерно 6,2 млрд т [116]. Целесообразно иметь в виду, что приведенная цифра носит оценочный характер из-за объективных сложностей в учете отходов, образовавшихся многие десятилетия назад, а также в идентификации разложения, разубоживания, выветривания, коррозии, застарения растительностью и других ранее накопленных отходов [117].

С каждым годом предприятия в процессе деятельности производят десятки тысяч тонн отходов минерального и органического состава. Эта проблема в настоящее время приобретает все более осязаемый характер. Если раньше предприятию было выгоднее заплатить штраф за утилизацию своих отходов экологическим службам, то в настоящее время штрафы за хранение и переработку производственных отходов возрастают в десятикратном размере. Предприятиям становится все более труднее игнорировать данную проблему. Этот вопрос требует еще и непростого практического решения: ведь для складирования отходов нужны отдельные площади немалого размера, обслуживающий персонал, техническое оснащение, при этом необходимо постоянно платить штрафы, так как данные отходы повышают экологическую нагрузку на окружающую среду в несколько раз [118].

Проблема поиска путей утилизации производственных отходов становится все более актуальной [118–120]. Одним из таких направлений является переработка отходов на самом предприятии в самостоятельный продукт, который возможно использовать либо в цикле производства предприятия, либо осуществлять его открытую продажу.

В связи с ежегодным увеличением количества отходов производства одной из сырьевых баз для производства сорбентов могут являться промышленные отходы.

Использование отходов производства при очистке газовых выбросов позволяет осуществлять очистку газовых выбросов до предельно допустимых концентраций, а также утилизацию промышленных отходов [121].

Промышленные предприятия в процессе своей деятельности производят большое количество отходов минерального и органического состава. Существуют сорбционные материалы на основе отходов пищевой [122],

деревообрабатывающей [123, 124], целлюлозной [125], кабельной [122, 136, 137], топливно-энергетической промышленности [124, 128, 129], сорбенты из растительного сырья, получаемые из отходов агропромышленного и сельскохозяйственного комплекса [126] и др. Зарубежные авторы [130–134] отмечают, что в качестве сорбционного материала можно использовать следующие отходы производства: бамбуковые опилки, кофейную гущу, полиэтилентерефталат – термопластиковые (ПЭТ) бутылки, золы от сжигания углей и др.

В настоящее время существует актуальная проблема – найти решения по утилизации отходов производства. В научной литературе отмечается, что техногенные ресурсы могут стать альтернативой природных ресурсов [135-142]. Понятие отходов по мнению автора [143] бьезаключается в следующем: «отходы – остатки продуктов потребления, полуфабрикаты, которые при наличии явных социально-экономических условий могут быть применены в качестве сырья».

Авторы [135] сформулировали термин «техногенное месторождение»: «...это накопление минеральных веществ на Земле, которая состоит из отходов горного, нефтяного, энергетического и других производств. Эти отходы по количеству и качеству могут быть использованы в промышленности. При сегодняшнем изменении условий экономики и технологического прогресса применение отходов становится более реальным». После этого эти же авторы уточнили данное понятие: «техногенные месторождения – техногенные образования, которые состоят из минеральных веществ, количественно и качественно пригодных для использования в производстве сейчас и в будущем». Авторы [142] дали следующую характеристику техногенным месторождениям – «техногенные ресурсы» и «техногенное сырье»: «техногенные (вторичные) ресурсы» – материальные накопления сырья, веществ, материалов и продукции, которые образуются на любых производствах, но которые не используются на прямую, но возможно их использовать в народном хозяйстве при получении сырья, изделий и энергии. Техногенное сырье – это техногенные месторождения, переработка сырья которых экономически приемлема и технологически обеспечена».

На данный момент решения по утилизации и минимизации промышленных отходов сформированы в ряде разработанных и принятых правительством и президентом Российской Федерации нормативных документов. К ним можно отнести:

- № 89-ФЗ от 24.06.1998 «Об отходах производства и потребления»;
- № 7-ФЗ от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды»;
- «Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года»;
- Указ Президента РФ № 176 от 19.04.2017 «Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025»;
- Распоряжение Правительства РФ № 84-р от 25.01.2018 «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» и др.

Основной целью государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности является последовательное ограничение нагрузки промышленных предприятий на окружающую среду и климат путем снижения выбросов (сбросов) загрязняющих веществ в окружающую среду, а также сокращения образования отходов производства и потребления, эффективной утилизации отходов от деятельности топливно-энергетического сектора и рекультивации нарушенных земель.

Одним из многотоннажных отходов производства топливно-энергетического сектора является шлам химводоподготовки (ХВО). Шлам ХВО – это природная устойчивая смесь элементов, содержание которых зависит от химического состава поступающей на водоподготовительные установки сырой воды. Химический состав шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1 представлен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Химический состав шлама ХВО Казанской ТЭЦ-1

Катионы	Содержание, % масс.	Анионы	Содержание, % масс.
$\text{Ca}^{2+}$	$87,0 \pm 11,3$	$\text{CO}_3^{2-}$	$81,5 \pm 10,6$
$\text{Fe}^{3+}$	$0,44 \pm 0,5$	$\text{SO}_4^{2-}$	$6,5 \pm 0,85$
$\text{Mg}^{2+}$	$11,0 \pm 2,2$	$\text{OH}^-$	$11,4 \pm 3,61$
$\text{Cu}^{3+}$	$0,05 \pm 0,014$	$\text{SiO}_3^{2-}$	$0,6 \pm 0,11$
$\text{Ni}^{2+}$	$0,09 \pm 0,013$		
$\text{Zn}^{2+}$	$0,038 \pm 0,013$		
$\text{Mn}^{2+}$	$1,2 \pm 0,407$		
$\text{Cr}^{3+}$	$0,001 \pm 0,0003$		
$\text{Pb}^{2+}$	$0,002 \pm 0,0003$		
$\text{Cd}^{2+}$	$0,26 \pm 0,08$		
$\text{Hg}^{2+}$	Следы		

Технические характеристики шлама представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Технические характеристики шлама химводоподготовки

Наименование	Значение
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	560,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	22,0
Удельный свободный объем пор (порозность) $\varepsilon$	0,375
Радиус рабочей фракции, мм	0,05–1,40
Влажность, %	3,0
Содержание гуминовых веществ, %	12,0

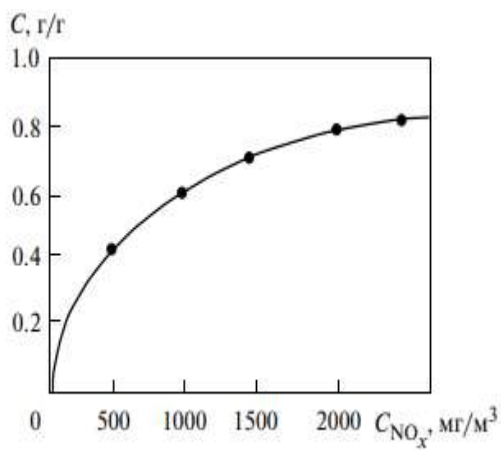
Шлам обладает довольно высокой механической прочностью, о чем свидетельствуют однородный гранулометрический состав измельченного образца и практически полное отсутствие мелкодисперсных частиц.

Анализ шлама методом газовой хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией *DFS* производства *ThermoFisherScientific* выявил на его поверхности типовой набор функциональных групп гуминовых веществ: –ОН, =NH, –CH<sub>3</sub>, =CH<sub>2</sub>, HC=CH, –COOH, –ОН. Именно значительная удельная поверхность шлама, наличие на ней большого числа активных центров обуславливает его адсорбционные свойства.

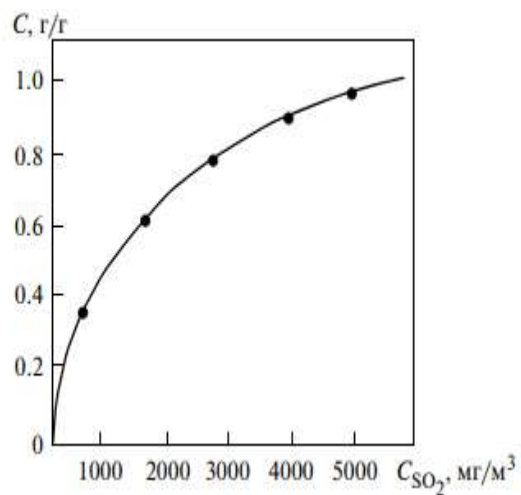
Шлам является инертным материалом и имеет 5 класс опасности [142, 143]. Использование его в качестве поглотителя вредных примесей из дымовых газов и газовых выбросов предприятий описано в работах многих авторов [142–146]. Поглотительная способность (сорбционная емкость) шлама представлена на рис. 1.11.

По высоким значениям сорбционных свойств к газам можно сделать вывод, что такой отход производства как шлам химводоподготовки является сорбционным материалом с хорошими поглощающими свойствами.

В технологиях очистки газовых выбросов промышленных предприятий применяют адсорберы с зернистой загрузкой. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления в слое, через который пропускаются газовые выбросы, адсорбенты изготавливают в виде гранул.



*a*



*б*

Рис. 1.11. Сорбционная емкость шлама по оксидам азота (*a*) и диоксиду серы (*б*)

Проведенный анализ литературных источников подтверждает актуальность использования карбонатного шлама для очистки газовых выбросов.

## **Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА**

### **2.1. Характеристика предприятия ОАО «Казанский завод синтетического каучука»**

ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (КЗСК) – одно из ведущих предприятий химической промышленности России. Предприятие ориентировано на выпуск каучуков специального назначения и продукции на их основе: натрийбутадиеновый каучук, полисульфидные полимеры (тиоколы), силиконовые, уретановые каучуки, герметики на основе силоксановых каучуков, автогерметики, латексы и пр.

Основными источниками выбросов сероводорода на ОАО «КЗСК» являются: производство полисульфидов, производство полимеров, производство тиокола и локальная очистка сточных вод.

Сероводород  $H_2S$  относится к особо вредному газу, что делает сброс его в атмосферу недопустимым. Плотность сероводорода существенно больше плотности воздуха, что приводит к оседанию сероводорода в нижних слоях газовых объемов, аппаратуры и помещений. Поэтому для его удаления нужна принудительная вентиляция, которая обеспечивается вакуумным насосом, расположенным после абсорбера. Очистка производится в абсорбере с принудительным отсосом газовоздушных смесей из аппаратуры отделения с помощью низконапорных вентиляторов. В качестве абсорбента принят 20–25 % раствор едкого натра  $NaOH$ . Раствор доводится до насыщения, после чего периодически сбрасывается через канализацию на очистительные сооружения предприятия или дальнейшую переработку.

Абсорбционный метод характеризуется громоздкостью оборудования, сложностью в эксплуатации, большими капитальными затратами, образованием жидких стоков, твердых осадков, что затрудняет эксплуатацию оборудования. Одним из эффективных способов очистки ГВ является их адсорбция на микропористых сорбентах. Такая технология обеспечивает содержание вредных веществ в уходящих газах на уровне нормативов удельных выбросов в атмосферу и исключает образование жидких стоков.



Таблица 2.1

## Выбросы в атмосферу на ОАО «КЗСК»

Наименование источника выделения загрязняющего веществ (отделение, аппарат)	Наименование источника выброса	Условия, метод ликвидации, обезвреживания, утилизации	Периодичность выбросов	Наименование загрязняющих веществ в выбросах	
				Количество, г/с	Количество, т/год
1	2	3	4	5	6
апп. № 165 <sup>I-IV</sup>	Из воздушника	Без дополнительной очистки	Периодически	Сероводород 0,0002 Диоксид серы 0,00004	Сероводород 0,0045 Диоксид серы 0,000871
апп. № 88 <sup>I,II</sup>	Из воздушника	Без дополнительной очистки	Периодически	Сероводород 0,001 Диоксид серы 0,00024	Сероводород 0,0217 Диоксид серы 0,00514
апп. № 89 <sup>I,II</sup>	Из воздушника	Без дополнительной очистки	Периодически	Сероводород 0,0055 Диоксид серы 0,0015	Сероводород 0,1184 Диоксид серы 0,0335
Из реактора 16 <sup>I-IV</sup> , газы стравливания	Вентилятор 133 <sup>I,II</sup>	Скруббер 131 <sup>I-II</sup>	Периодически	Сероводород 0,00007 Диоксид серы 0,000006	Сероводород 0,0014 Диоксид серы 0,00013
Местный отсос от апп. № 165 <sup>I-IV</sup>	ВУ – 504	Без дополнительной очистки	Постоянно	Сероводород 0,0013 Диоксид серы 0,0007	Сероводород 0,0282 Диоксид серы 0,00156
Из помещения I, II этажей	ВУ – 412	Без дополнительной очистки	Постоянно	Сероводород 0,0013 Диоксид серы 0,0007	Сероводород 0,0282 Диоксид серы 0,00156

В качестве адсорбента газовых выбросов в адсорбере на линии производства тиокола Казанского завода синтетического каучука предлагается использовать высушенный гранулированный сорбционный материал, разработанный на основе карбонатного шлама химводо-подготовки КТЭЦ-1.

## **2.2. Изготовление гранулированного сорбционного материала на основе карбонатного шлама**

В качестве адсорбента очистки газовых выбросов от сероводорода предлагается использовать высушенный гранулированный сорбционный материал, разработанный на основе карбонатного шлама химводо-подготовки Казанской теплоэлектроцентрали-1. Ежегодно десятки тысяч тонн шлама образуются на стадии предварительной очистки добавочной воды на тепловых электростанциях, электроцентралях и в котельных. Рентгенографический качественный анализ на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав карбонатного шлама: кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 72 %, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 9 %, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  < 1 %, кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,5 %, остальные прочие вещества – 17,5 %. Технические характеристики шлама: насыпная плотность –  $560 \text{ кг/м}^3$ ; суммарный объем пор –  $0,375 \text{ см}^3/\text{г}$ ; диаметр рабочей фракции 0,05–1,40 мм; содержание органического углерода – 11 %; гуминовые вещества – 12 % от общей массы образца, которые выявлены методом газовой хромато-масс-спектрометрии; влажность шлама – 3 %, зольность – 89 % [148–151].

В технологиях очистки газовых выбросов промышленных предприятий применяют адсорберы с зернистой загрузкой. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления в слое, через который пропускаются газовые выбросы, адсорбенты изготавливают в виде гранул [152–154].

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом (ЖНС) при массовом и объемном соотношении 2:1 соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем (рис. 2.1). При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама жидким натриевым стеклом, адсорбционная емкость падает; при большем соотношении адсорбционная емкость увеличивается незначительно и происходит перерасход связующего. Далее смесь доводится до однородной массы, окатывание производится вручную.

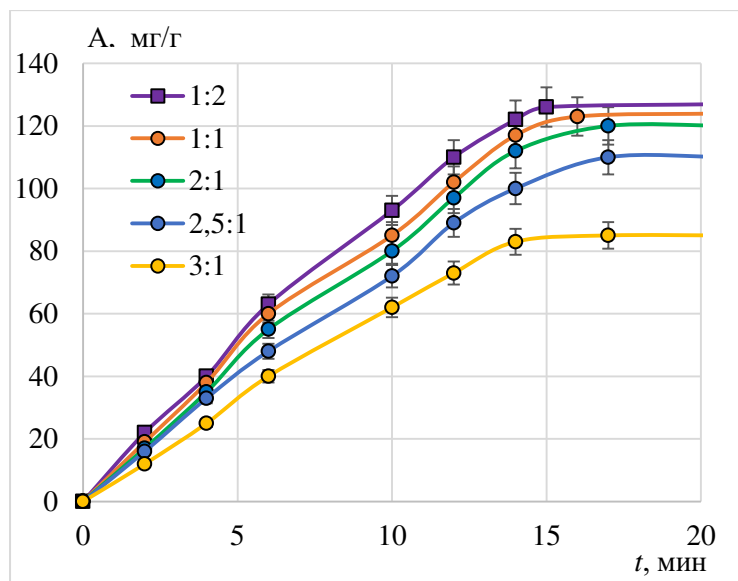


Рис. 2.1. Исследование сорбционных свойств ГРСМ от массового и объемного соотношения шлама и ЖНС

При изготовлении гранул с использованием жидкого натриевого стекла (ЖНС) весьма важен темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях ЖНС окажется выше атмосферного давления, то произойдет вспучивание материала. Этим явлением пользуются для получения пористых материалов, резко снижая внешнее давление в нагретой системе в той стадии, когда жидкое стекло еще сохраняет пластичность. Такой же результат получается при быстром повышении температуры после гранулирования жидкого стекла, так как существует значительный градиент влажности материала от поверхности к центру гранулы [92, 93, 163].

Чтобы получить сорбционный материал, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить условия формирования гранул. Для этого проводится исследование зависимости удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама.

Для проведения эксперимента подготавливаются гранулы карбонатного шлама размером 1–2,5 мм. Температура обработки варьируется от 200 до 450 °С с шагом 50 °С.

Термообработка проводится в муфельной печи «МФ-10» с электронным блоком управления. Время термообработки составляет 3 ч [155, 156]. Результаты представлены в табл. 2.2. и на рис. 2.2. При температуре обработки 400 °С достигается максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности.

Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа [157].

Таблица 2.2

Изменение удельной поверхности от температуры обработки  
гранул шлама

T, °C	$S_{уд}, м^2/м^3$
20	240
200	392
250	470
300	560
350	667
400	720
450	725

Определено, что при температуре 400 °C достигается максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности. Для определения удельной поверхности гранул гранулированного сорбционного материала (ГРСМ) использовался порометр «Сорби-М». Порометр определяет удельную поверхность сорбционного материала путем сравнения объемов газа азота (адсорбата), сорбируемого гранулами ГРСМ со стандартным материалом – силикагелем.

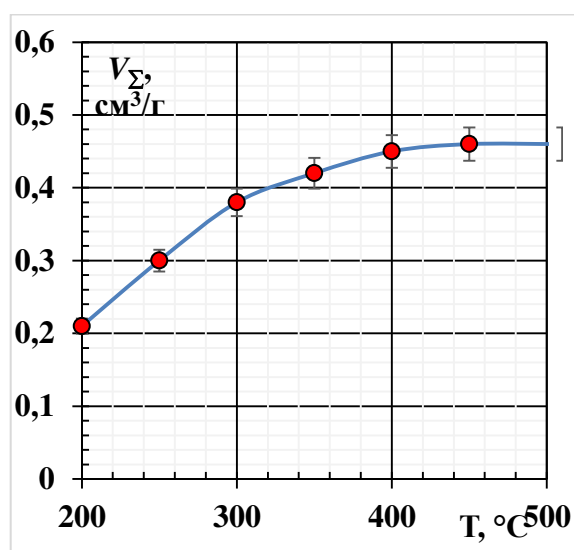


Рис. 2.2. Зависимость суммарного объема пор гранул шлама  
от температуры обработки

Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоподготовки, доступность, возможность регенерации позволяют его использовать для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью.

## 2.3 Описание экспериментальной установки

Для исследования сорбционных свойств ГРСМ в газовой среде, приближенной по составу к выходящим газам, использовалась созданная на кафедре «Технология воды и топлива» Казанского государственного энергетического университета модельная установка с неподвижным слоем сорбента (рис. 2.3).

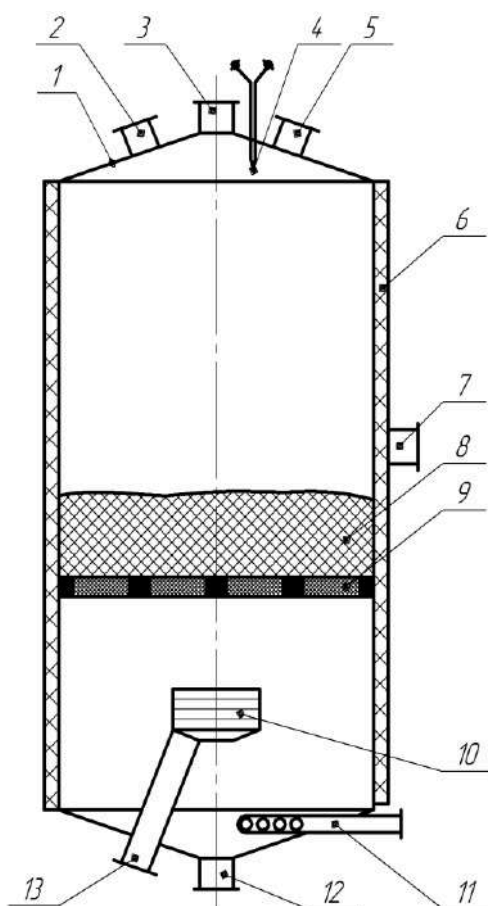


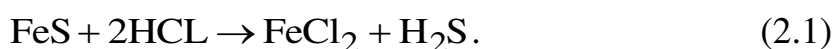
Рис. 2.3. Реакционная колонна с неподвижным слоем ГРСМ:

1 – корпус; 2 – штуцер отвода адсорбтива; 3 – штуцер отвода очищенного газа; 4 – термопара; 5 – люк для загрузки адсорбента; 6 – электронагреватель; 7 – люк для выгрузки адсорбента; 8 – слой ГРСМ; 9 – стальная сетка с отверстиями диаметром не более 1 мм; 10 – диффузионный колпачок, 11 – штуцер подвода сжатого воздуха; 12 – патрубок отвода конденсата; 13 – штуцер подвода газовой смеси

В установку был включен лабораторный адсорбер, в качестве которого применяли реакционную колонку, изготовленную из нержавеющей стали, что обеспечивало ее стойкость к агрессивным средам. Подвод и отвод газовой смеси осуществлялись с помощью штуцеров 3, 13. Подводящий штуцер с помощью резьбового соединения объединялся с диффузионным колпачком 10. Это обеспечивало равномерное

распределение газа по слою ГРСМ 8, размещенного на сетке 9, и препятствовало выносу частиц. Для нагрева колонки использовался термостат с электронагревателем 6. Температура газовой среды составляла 40 °С.

Газовая среда в течение экспериментов имела следующий состав, %: O<sub>2</sub> – 4–5,7; H<sub>2</sub>S – 75–79; H<sub>2</sub>O – 3. Оставшуюся часть объёма газовой смеси составлял CO<sub>2</sub>. При адсорбции сероводорода концентрация изменялась в диапазоне 0–1000 мг/м<sup>3</sup>. Расход газов, приведённый к нормальным условиям, составлял  $4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с. Сероводород получали в лабораторных условиях по реакции:



## 2.4. Исследование сорбционных свойств ГРСМ

Результаты исследования сорбционных свойств ГРСМ по отношению к сероводороду показали, что адсорбционная емкость ГРСМ реализуется в течение первых минут контакта и по истечении 16 мин процесс практически завершается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия. Адсорбционная емкость достигает 120 мг/г по H<sub>2</sub>S (рис. 2.4).

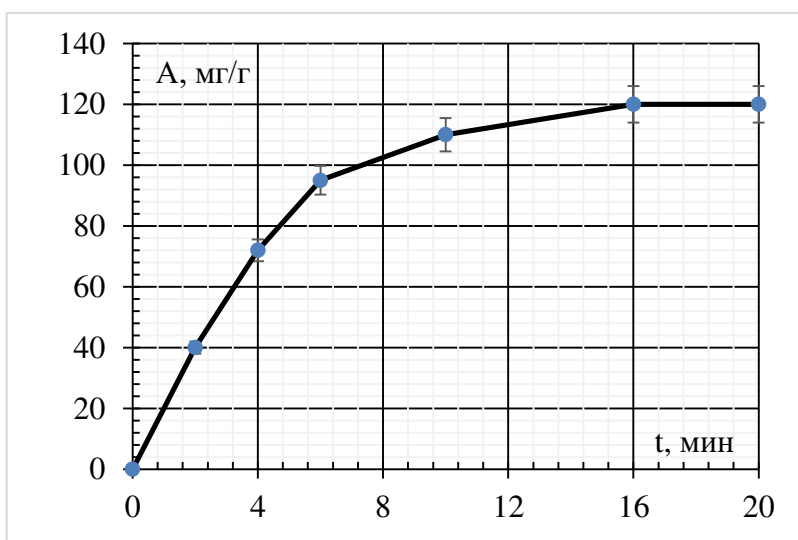


Рис. 2.4. Кинетическая зависимость процесса адсорбции сероводорода ГРСМ

Основные результаты исследований адсорбционных свойств ГРСМ, а также параметры промышленных установок очистки газовых выбросов от сероводорода могут быть получены с помощью изотермы адсорбции.

В статических условиях построена изотерма адсорбции сероводорода ГРСМ. По классификации Брунауэра, Деминга и Теллера она относится к I типу (рис. 2.5). Изотерму адсорбции лучше всего описывают уравнением Фрейндлиха  $A = 2,29 C^{0,67}$  ( $R^2 > 0,99$ ).

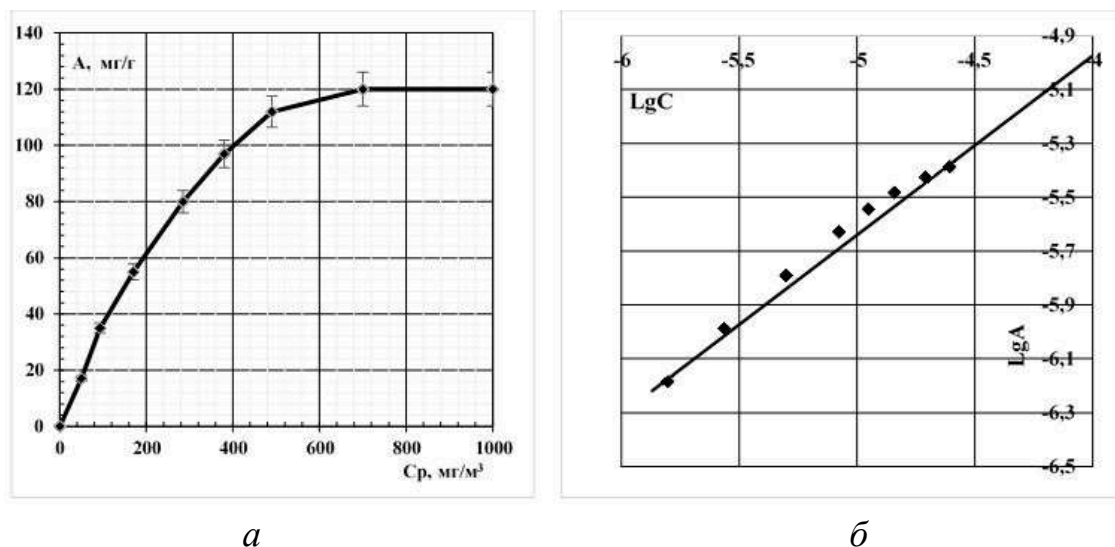


Рис. 2.5. Изотерма адсорбции  $H_2S$  гранулированным сорбционным материалом (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Для изучения механизма процесса адсорбции  $H_2S$  ГРСМ исследован процесс в статических условиях при разных температурах (293 К, 313 К, 323 К, 333 К). Построены изотермы и изостеры по сероводороду ( $C_{исх} = 0-1000 \text{ мг/м}^3$ ) (рис. 2.6, 2.7).

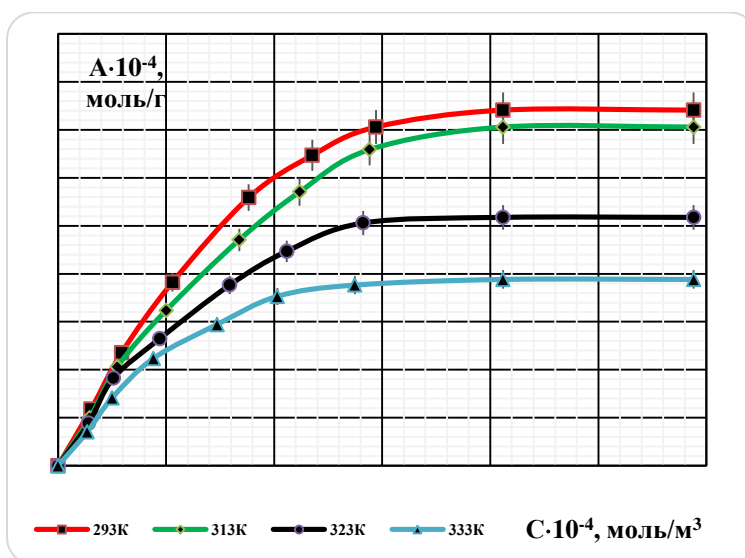


Рис. 2.6. Изотермы адсорбции  $H_2S$  ГРСМ при разных температурах

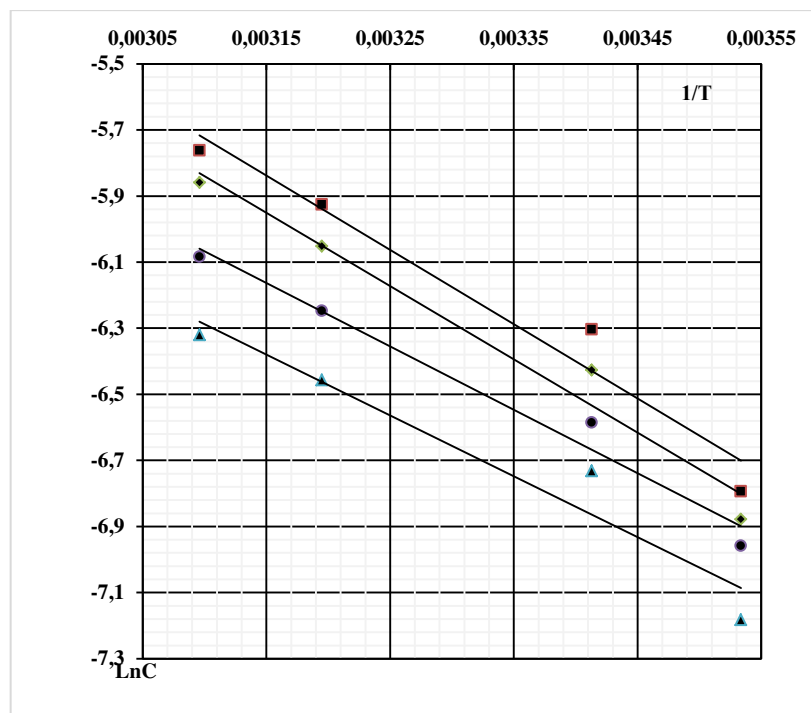


Рис. 2.7. Изостеры адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  ГРСМ при разных температурах

Изостеры показывают взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости сорбента. При увеличении температуры величина дифференциальной теплоты уменьшается.

Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбционной емкости по  $\text{H}_2\text{S}$ , что характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о физической природе сил [101, 164]. По уравнению Клаузиуса-Клайперона определена дифференциальная теплота адсорбции.

$$\Delta \ln C / \Delta(1/T) = -Q/R, \quad (2.2)$$

где  $C$  – равновесная концентрация сероводорода в газе, моль/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $Q$  – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль;  $R$  – молярная газовая постоянная 8,341 Дж/моль·К.

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется по уравнению:

$$Q = -R \Delta \ln C / \Delta(1/T). \quad (2.3)$$

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (2.3) рассчитывали дифференциальные теплоты адсорбции сероводорода гранулами ГРСМ. Результаты расчетов приведены в табл. 2.3.



Таблица 2.3

Дифференциальные теплоты адсорбции растворенного сероводорода  
ГРСМ

Адсорбционная емкость, $A \cdot 10^{-4}$ , моль/г	Дифференциальная теплота адсорбции $Q$ , кДж/моль
37,06	15,29
35,29	16,13
25,88	18,63
19,41	18,35

Анализ табл. 2.3 показывает, что с увеличением адсорбции сероводорода величина дифференциальной теплоты адсорбции уменьшается.

Определена энергия Гиббса процесса адсорбции по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K_d, \quad (2.4)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса, Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $K_d$  – константа адсорбционного равновесия. Результаты представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Влияние температуры на константу скорости адсорбции сероводорода  
сорбционным материалом ГРСМ

Значение	Температура, К			
	293	313	323	333
$K \cdot 10^3, c^{-1}$	6,53	6,03	8,7	12,94

Полученные значения свободной энергии Гиббса с повышением температуры изменяются незначительно и подтверждают самопроизвольное протекание адсорбции  $H_2S$  на ГРСМ.

Процесс адсорбции протекает в три стадии – подвод молекул сорбированного вещества к поверхности сорбента (внешняя диффузия), акт адсорбции и диффузия внутри зерен сорбента (внутренняя диффузия). Скорость протекания процесса определяется диффузией в соответствии с принципом лимитирующей стадии. В работе получены кинетические

зависимости при разных температурах  $A = f(\tau)$ , где  $A$  – величина адсорбции, достигнутая к моменту времени  $\tau$ .

Изучена кинетика процесса адсорбции  $H_2S$  ГПСМ. Получены кинетические зависимости при разных температурах (рис. 2.8). Для определения констант скорости адсорбции использованы кинетические уравнения. Показано, что с повышением температуры константы скорости адсорбции уменьшаются, что характерно для неактивированной адсорбции (табл. 2.4).

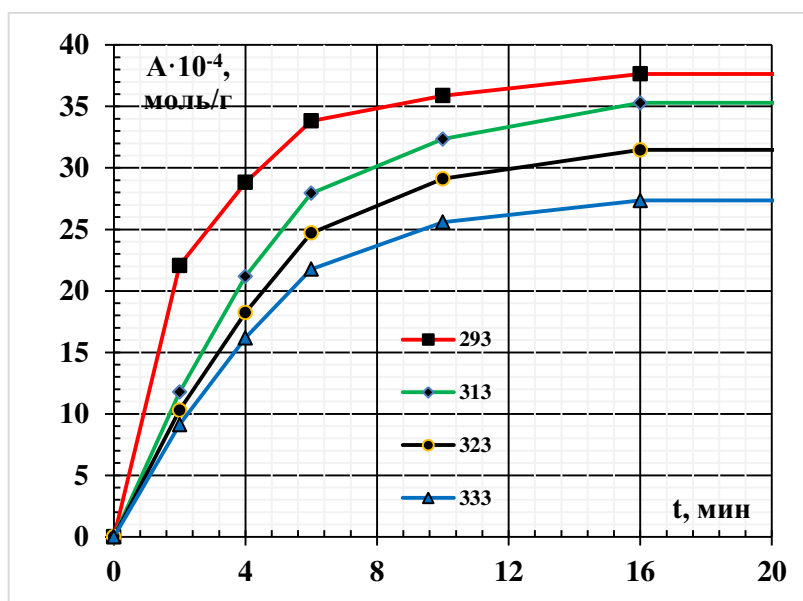


Рис. 2.8. Кинетические зависимости адсорбции  $H_2S$  ГПСМ при разных температурах

При адсорбции не все молекулы  $H_2S$  могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а только те, которые обладают избытком энергии – энергии активации, поэтому при высоких температурах скорость адсорбции увеличивается.

Рассчитана энергия активации адсорбции по уравнению Аррениуса. Результаты расчета представлены на рис. 2.9.

Значения кажущейся энергии активации (17,9 кДж/моль) свидетельствуют о протекании физической адсорбции.

Проведенные исследования позволили получить следующие технологические характеристики полученного гранулированного материала: адсорбционная емкость по  $H_2S$  – 120 мг/г, суммарный объем пор – 0,450 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность – 46,2 м<sup>2</sup>/г, прочность на истирание – 78 %.

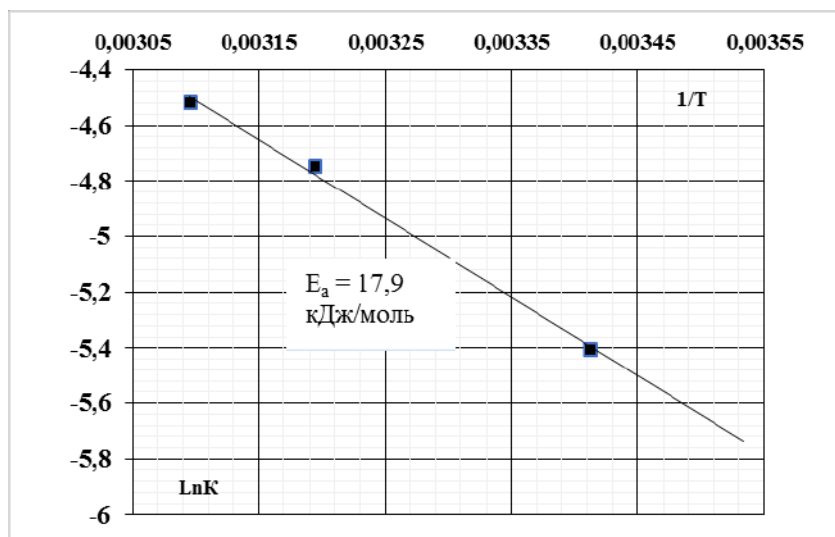


Рис. 2.9. Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  ГРСМ

По результатам обработки данных статической сорбции проверено соответствие полученных изотерм (рис. 2.5 а, б) уравнениям Ленгмюра [179, 180]; Фрейндлиха [180]; Брауна, Эмметта и Теллера (БЭТ) [181]; Редлиха-Петерсона [182]. Аппроксимацией экспериментальных данных определены постоянные параметры указанных уравнений (табл. 2.5).

С учетом формы равновесных кривых были промоделированы экспериментальные результаты с использованием простых адсорбционных изотерм.

#### Модель Ленгмюра

Уравнение изотермы Ленгмюра может быть записано следующим образом [170]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}. \quad (2.5)$$

Здесь и далее  $a$  и  $a_m$  — количество адсорбированного сероводорода на 1 г сорбента при равновесии и адсорбционная емкость сорбента при насыщении.

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией.

Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_e}{a_m}, \quad (2.6)$$

где  $K_L$  и  $a_m$  — константы уравнения Ленгмюра.

## Модель Фрейндлиха

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха [180]

$$a = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Здесь  $K_F$  – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости;  $1/n$  – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия «адсорбент – адсорбат».

Найденные графическим способом параметры  $K_F$  и  $1/n$  уравнения (4) позволяют найти уравнение адсорбции, на основании которого можно вычислить количество адсорбированного сероводорода из газа после адсорбции в равновесных условиях. Для адсорбции сероводорода ГРСМ это уравнение выглядит следующим образом:

$$a = 0,108 \cdot C_e^{0,67}.$$

## Модель Брунауэра, Эмметта и Теллера

В основе модели Брунауэра, Эмметта и Теллера лежит представление полимолекулярной теории адсорбции. Применительно к адсорбции из растворов уравнение БЭТ записывается следующим образом [173]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}} \cdot C_e \cdot C_s}{(C_s - C_e) \cdot [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) \cdot C_e]}. \quad (2.8)$$

где  $K_{\text{БЭТ}}$  – константа уравнения БЭТ,  $C_s$  – предельная концентрация сероводорода в газе. Модель БЭТ предусматривает полислойное заполнение поверхности адсорбатом, причем активные центры обладают одинаковыми значениями энергии. Полислои могут образовываться на разных участках поверхности, как до заполнения монослоя, так и после него. Константа равновесия  $K_{\text{БЭТ}}$  характеризует энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Ее знак (положительный или отрицательный)

указывает на применимость или неприменимость данной модели для описания адсорбции в этой системе. Параметры уравнения БЭТ ( $a_m$  и  $K_{БЭТ}$ ) находят графически, используя линейное выражение уравнения:

$$\frac{C_e}{a \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \cdot C_e}{a_m \cdot K_{БЭТ} \cdot C_s}. \quad (2.9)$$

Определенные параметры уравнения БЭТ представлены в табл. 2.5. Как видно из таблицы, величина  $K_{БЭТ}$  уравнения БЭТ имеет отрицательный знак, что дает основание неприменимости данной модели для описания адсорбции сероводорода изучаемым ГРСМ.

### **Модель Редлиха-Петерсона**

Модель Редлиха-Петерсона [174] совмещает модели Фрейндлиха и Ленгмюра и предусматривает, кроме гетерогенности поверхности сорбента, также наличие определенного числа адсорбционных центров с одним и тем же адсорбционным потенциалом и описывается уравнением:

$$a = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + \alpha \cdot C_e^\beta}, \quad (2.10)$$

где  $K_R$  – константа равновесия,  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры уравнения Редлиха-Петерсона.

Необходимо отметить, что в отличие от описанных ранее моделей, которые содержат два параметра, уравнение (2.9) Редлиха-Петерсона содержит три константы, и поэтому применение его линейной формы для определения констант не представляется возможным. В этом случае была использована процедура минимизации [183]. На основании экспериментальных данных величин адсорбции  $a$  и соответствующих им равновесных концентраций фтора  $C_e$  эмпирически подбирались такие значения параметров  $K_R$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , чтобы разница между правой и левой частями линейного уравнения была минимальной:

$$\ln\left(\frac{K_R \cdot C_e}{\alpha} - 1\right) = \ln \alpha + \beta \ln C_e. \quad (2.11)$$

В табл. 2.5 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона, рассчитанные графическим способом.

Таблица 2.5

## Сравнение моделей изотерм адсорбции сероводорода ГРСМ

Параметры модели		Значение
Уравнение	Константа	
Модель Ленгмюра		
$A = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_B}{1 + K_L \cdot C_B}$	$K_L$	0,0089
	$a_m$	46,95
	$R^2$	0,954
Модель Фрейндлиха		
$A = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$K_F$	0,108
	$1/n$	0,67
	$R^2$	0,992
Модель БЭТ		
$\frac{C_e}{A \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \cdot C_e}{a_m \cdot K_{БЭТ} \cdot C_s}$	$K_{БЭТ}$	-0,095
	$a_m$	9,52
	$R^2$	0,894
Модель Редлиха-Петерсона		
$A = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + \alpha \cdot C_e^\beta}$	$K_R$	8,55
	$\alpha$	0,327
	$\beta$	0,976
	$R^{2*}$	0,948
$R^{2*}$ – коэффициент корреляции		

Из сравнения данных табл. 2.5 видно, что для описания сорбции сероводорода ГРСМ лучше всего подходит модель Фрейндлиха (наибольший  $R^2$ ), после которой следует модель Ленгмюра, а затем Редлиха-Петерсона. Модель БЭТ неприменима для описания адсорбции.

На основании величины коэффициента корреляции ( $R^2$ ) можно сделать вывод, что описание опытных результатов по адсорбции сероводорода гранулированным сорбционным материалом наиболее адекватно описывается моделью сорбции Фрейндлиха.

Данная модель определяется следующими принципами:

– адсорбция локализована на отдельных участках, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата и образует монослой;

- адсорбционные центры энергетически эквиваленты;
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом [184].

В табл. 2.6 представлена сравнительная характеристика разработанного гранулированного сорбционного материала с используемыми в промышленности адсорбентами.

Таблица 2.6

Сравнительная характеристика ГРСМ с промышленными адсорбентами

Адсорбент Характеристика	Активированный уголь (СКТ-1)	Силикагель (марка ШСМГ)	Цеолит (NaA)	ГРСМ
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	600–1700	400–770	750–800	720
Размер гранул, мм	1,0–5,0	2,0–7,0	2,0–5,0	1,0–2,5
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	420	400–500	650	560
Адсорбционная емкость по $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{кг}/\text{кг}$	0,30–0,60	0,20–0,35	0,25–0,45	0,12–0,20
Эффективность адсорбции по $\text{H}_2\text{S}$ , %	До 99,9	До 99,7	До 99,4	До 99,0
Прочность на истирание, %	70	80	98	78
Стоимость 1 кг сорбента, руб.	100	60	150	12,1

### **Глава 3. МОДЕРНИЗАЦИЯ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ЛИНИИ ПРОИЗВОДСТВА ТИОКОЛА ОАО «КАЗАНСКИЙ ЗАВОД СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА» И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА АДСОРБЕРА**

#### **3.1 Описание технологической схемы производства тиокола с существующей очисткой газовых выбросов**

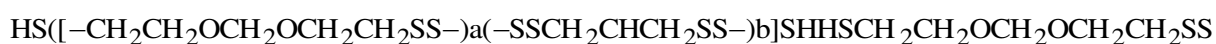
ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (КЗСК) – одно из ведущих предприятий химической промышленности России. В настоящее время на предприятии выпускается свыше 160 наименований продукции, и номенклатура изделий постоянно расширяется. Предприятие ориентировано на выпуск каучуков специального назначения и продукции на их основе: натрийбутадиеновый каучук, полисульфидные полимеры (тиоколы), силиконовые, уретановые каучуки, герметики на основе силоксановых каучуков, автогерметики, латексы и пр. Продукция завода находит применение в самых различных отраслях промышленности стран СНГ и дальнего зарубежья.

На КЗСК введено подразделение для производства полисульфидных полимеров. Данное подразделение является одним из трех производителей тиокола в мире.

Наиболее широкое применение получили жидкие полимеры или жидкие тиоколы на основе ди( $\beta$ -хлорэтил)формала, выпуск которых составляет 80 % от общего производства полисульфидных полимеров.

Физико-химические свойства тиокола: медообразная консистенция от светло-янтарного до темно-коричневого цвета с плотностью 1,267–1,237 г/см<sup>3</sup> и специфическим запахом, присущим меркаптанам, обусловленным наличием низкомолекулярного полисульфида или стабильных циклических соединений. Тиоколы – единственный тип каучуков, полимерная цепь которых содержит до 85 % атомов серы.

Большинство промышленных полисульфидных олигомеров имеют слабо разветвленную структуру и концевые HS-группы. Строение жидкого тиокола может быть представлено следующим образом [185]:



Соотношение между  $a$  и  $b$  соответствует числу би- и три- функциональных мономеров, присоединённых в процессе поликонденсации.



Наличие концевых HS-групп (меркаптановых групп) позволяет жидким тиоколам превращаться в резины при комнатной температуре. Легкость окисления в мягких условиях (при комнатной температуре) позволяет использовать эти олигомеры в качестве основы для получения композиционных материалов (тиоколовых герметиков различной марки, мастик, компаундов). Наличие серы в основной цепи (до 40 %) придает вулканизатам стойкость к действию масел, кислот, щелочей, озона, света, радиации, воды. Герметики на основе тиокола способны отверждаться без нагрева и практически без усадки, а также эксплуатироваться до 20–30 лет в температурном интервале от минус 40 до 130 °С.

Тиоколы используются для изготовления бензо-, маслостойких изделий и деталей (шланги, рукава, прокладки), а также для защитных покрытий подводных деталей морских судов, уплотнительных замазок, паст для герметизации швов емкостей, судов и самолетов, а также для получения клеев, покрытий, шпаклевок, красок, литевых композиций, для пропитки дерева и кожи. Также они используются в качестве компонента в смесевых твердых ракетных топливах.

Производство тиоколов является сложной, многостадийной технологией и для своей реализации требует большого количества громоздкого оборудования, изготовленного из высоколегированных материалов или имеющего эмалированное покрытие. Это относится и к коммуникациям, и к складским емкостям, так как начальные стадии получения тиокола осуществляются в сильнощелочной среде, заключительные стадии – в кислой. Технология получения тиокола оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как получение 1 т тиокола сопровождается образованием 4–5 т солей, содержащихся в 60 м<sup>3</sup> сточных вод. Конечный выход тиокола по веществу не превышает 80 %. Достаточно высокая себестоимость тиокола определяется энергоемкой технологией его получения. Так, стоимость 1 кг тиокола марки НВБ-2 составляет 450 рублей (6,18 евро в ценах 2019 года). Блок-схема существующей технологии получения тиокола представлена на рис. 3.1.

Процесс получения тиокола осуществляется периодическим способом. Полная схема получения тиокола включает в себя 18 технологических стадий, состоящих из 12 основных и 6 дополнительных стадий

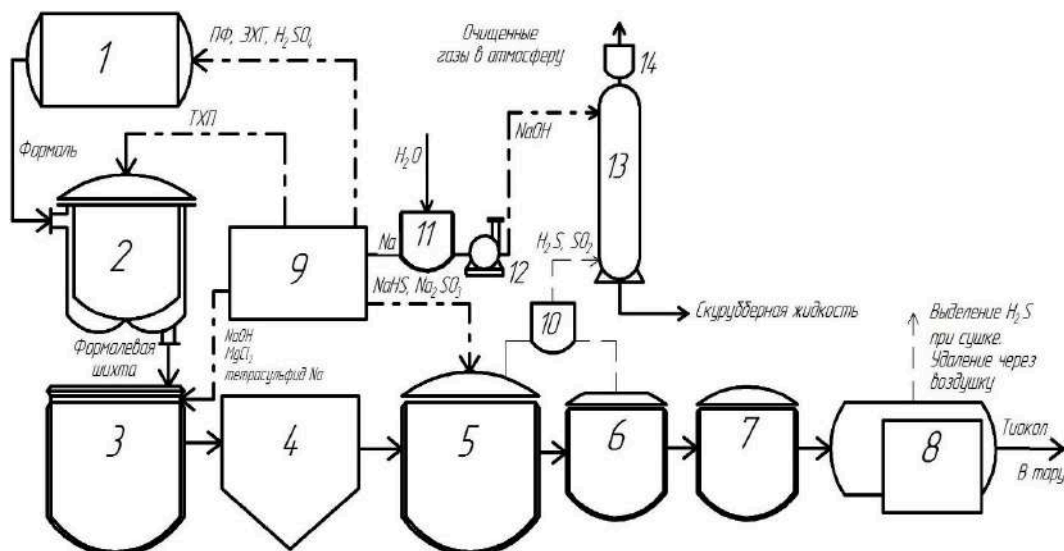


Рис. 3.1. Блок схема существующей технологии получения тиокола:

- 1 – реактор синтеза формаль; 2 – реактор получения шихты; 3 – реактор получения дисперсии (полуконденсация и десульфуривание); 4 – отстойник;  
 5 – реактор расщепления дисперсии; 6 – реактор коагуляции; 7 – центрифуга;  
 8 – аппарат конечной обработки продукта (центрифугирование, сушка, усреднение и фильтрация тиокола); 9 – склад реагентов; 10, 14 – каплеотбойники;  
 11 – аппарат приготовления щелочи; 12 – насос; 13 – скруббер;  
 ПФ – параформальдегид; ЭХГ – этиленхлоргидрин; ТХП – трихлорпропан

. Основные стадии получения тиокола состоят из: синтеза формаль, получения формальевой шихты, полуконденсации и десульфуривания дисперсии, отмывки, расщепления, коагуляции дисперсии, осветления тиокола, центрифугирования, сушки, усреднения и фильтрации тиокола. А также 6 дополнительных стадий: получение тетрасульфид натрия, получение водных растворов хлористого магния (20–25 %), сульфита натрия (15–20 %), серной кислоты (10–15 %), локальной очистки газовых выбросов от сероводорода, локальной очистки кислых и щелочных стоков.

По времени технология получения тиокола от синтеза формаль до усреднения высушенного тиокола занимает 94 ч.

### Описание аппаратно-технологической схемы производства тиокола

#### Приготовление шихты

Шихта готовится в реакторе 2, куда по указателю уровня подается формаль из реактора синтеза формаль 1. На имеющийся формаль загружается рассчитанное количество трихлорпропана (ТХП) по указателю уровня и производится перемешивание смеси не менее 1 ч. После получения шихты отбирают пробу на анализ.

## **Поликонденсация и десульфирование**

Поликонденсация осуществляется в реакторе 3 в 4 последовательные стадии.

Первая стадия – поликонденсация формальной шихты с тетрасульфидом натрия. В реактор насосом загружается раствор тетрасульфида натрия и подогревается до температуры от 45 до 500 °С подачей пара в рубашку или змеевик аппарата, включается мешалка. Затем самотеком в реактор подается раствор едкого натра и раствор хлористого магния, температура смеси доводится до 600 °С и начинается подача формальной шихты в реактор при температуре от 60 до 650 °С в течение 30 мин. После подачи шихты проводится реакция поликонденсации при температуре от 90 до 950 °С при непрерывном перемешивании реакционной массы в течение 130 мин. Реакция поликонденсации ведется в присутствии диспергатора, который образуется в результате реакции щелочи и хлористого магния.

Вторая стадия – десульфирование дисперсии. В реактор самотеком загружается раствор едкого натра, и реакционная масса выдерживается при непрерывном перемешивании и температуре от 90 до 950 °С, от 120 до 130 мин.

Третья стадия – повторная поликонденсация, проводится для более полного использования тетрасульфида натрия. В реактор самотеком загружается расчетное количество формальной шихты, и реакционная масса выдерживается при температуре от 90 до 950 °С и непрерывном перемешивании от 60 до 70 мин.

Четвертая стадия – десульфирование дисперсии. В реактор самотеком подается раствор едкого натра, и реакционная масса выдерживается при непрерывном перемешивании от 60 до 70 мин и температуре от 90 до 950 °С.

После окончания поликонденсации водная дисперсия полимера охлаждается путем подачи промышленной воды в рубашку или в змеевик аппарата и затем перекачивается сжатым азотом давлением 2,5 кгс/см<sup>2</sup> на отмывку.

### **Отмывка дисперсии**

Отмывка нерасщепленной дисперсии фильтрованной водой, осуществляемой в аппарате 4, производится с целью удаления из дисперсии не вошедшего в реакцию раствора полисульфида натрия и солей, образовавшихся в процессе поликонденсации и десульфирования.

Дисперсия подвергается отмывке фильтрованной водой, нагретой до температуры от 40 до 700 °С в теплообменнике. Отмывка дисперсии осуществляется путем многократного повторения процессов:

- залива дисперсии водой при непрерывной работе мешалки;
- перемешивания;
- отстоя дисперсии;
- слива воды в канализацию щелочных стоков через ловушку.

Отмывка дисперсии ведется до бесцветной или слабо-желтой окраски промывной воды, при этом число отмывок должно быть не менее четырех. Срок хранения отмытой дисперсии до подачи на расщепление не более 24 ч.

### **Расщепление дисперсии**

Расщепление дисперсии тиокола – это процесс уменьшения молекулярного веса тиокола путем деления молекулы с помощью расщепляющего агента. Этим процессом регулируется вязкость тиокола. Процесс осуществляется в реакторе 5. Расщепляющим агентом является сульфогидрат натрия. Сульфит натрия служит для связывания выделяющейся свободной серы. Одна молекула сульфогидрата натрия расщепляет молекулу тиокола на две части. Чем больше будет подано на расщепление сульфогидрата натрия, тем ниже вязкость тиокола и наоборот, т. е. в зависимости от количества расщепляющих реагентов при расщеплении дисперсии получают тиоколы разных марок (1,2 или НВБ-2, ТСД, НВТС-25-1).

Раствор гидросульфида натрия принимается по трубопроводу со склада жидких продуктов 9, откуда давлением азота до  $2,5 \text{ кгс/см}^2$  перекачивается в сборник. Раствор сульфита натрия принимается по трубопроводу в сборник.

После приема дисперсии в реактор производится 12–15-минутное перемешивание. Затем отбирается проба на определение массовой доли сухого остатка. По результатам анализа производится расчет необходимого количества сульфита натрия и гидросульфида натрия для проведения процесса расщепления.

Загруженную в реактор (5) отмытую дисперсию нагревают при перемешивании до температуры от 35 до 450 °С, при этой температуре в реактор загружают рассчитанное количество раствора сульфита натрия, затем реакционную смесь нагревают до температуры  $75 \pm 50$  °С в течение не менее 30 мин и подают гидросульфид натрия. Реакционную смесь нагревают до 820 °С при непрерывном перемешивании. Время подогрева реакционной массы не должно превышать 1,5 ч. Через 15 мин после достижения указанной температуры смесь охлаждается подачей промышленной воды в рубашку и змеевик аппарата (время охлаждения реакционной массы до температуры не более 400 °С не должно превышать 1,5 ч, в летнее

время допускается увеличение времени охлаждения). Для более полного удаления газов содержащих сероводород из реактора на систему нейтрализации производят продувку азотом в течение не менее 15 мин. Охлажденная, расщепленная дисперсия перекачивается на коагуляцию.

Газы стравливания из реактора 5 через каплеотбойник 10 поступают на нейтрализацию на скруббер 13. Скруббер орошается циркулирующим в системе раствором щелочи (концентрацией 200–250 г/л). Раствор щелочи готовится в аппарате для приготовления щелочи 11 и оттуда непрерывно подается насосом 12 в верхнюю часть скруббера, газы стравливания поступают снизу. По мере прохождения через скруббер газы очищаются от сероводорода и сернистого газа за счет их вступления в реакцию со щелочью, и после очистки через каплеотбойник 14 выбрасываются в атмосферу через воздушник вентилятора. Раствор щелочи со скруббера возвращается в аппарат для приготовления щелочи и вновь подается на орошение. Отработанный раствор щелочи (скрубберная жидкость) сбрасывается через канализацию на очистные сооружения предприятия или дальнейшую переработку (химический состав скрубберной жидкости: NaOH – 5 %, SO<sub>2</sub> – 1 %, H<sub>2</sub>S – 2 %, H<sub>2</sub>O – 92 %; сброс составляет 11,2 т/год; класс опасности отходов – 3).

### **Коагуляция водной дисперсии и отмывка коагулюма**

Коагуляция расщепленной дисперсии производится разбавленной серной кислотой в реакторе 6 снабженным мешалкой, рубашкой и змеевиком для охлаждения промышленной водой и отогрева паром.

При добавлении разбавленной серной кислоты к расщепленной дисперсии происходит взаимодействие диспергатора (гидроокиси магния) с кислотой, происходит разрыв оболочки диспергатора, частицы слипаются, укрупняются, образуя сплошную массу – коагулюм.

Разбавленная серная кислота из склада реагентов 9 принимается через мерники самотеком и небольшими порциями подается на коагуляцию в реактор 6 при непрерывном перемешивании. Реакция экзотермическая, температура при проведении процесса коагуляции должна быть не более 300 °С и поддерживаться подачей охлаждающей воды в рубашку реактора.

Процесс коагуляции считается законченным при pH среды от 3 до 5 единиц. После окончания процесса коагуляции для более полного стравливания образовавшихся при реакции газов из реактора, содержащих H<sub>2</sub>S на систему нейтрализации производят продувку азотом в течение 15 мин. Для отмывки коагулюма от кислоты в реактор заливается фильтрованная вода и включается в работу мешалка. После перемешивания мешалка выключается и дается отстой коагулюма от промывной воды в течение 20 мин.

Операция отмывки проводится до рН промывной воды от 6 до 6,5 единиц и до нейтральной среды коагулюма (по метилоранжу). Отмытый коагулюм сжатым азотом передавливается в сборник.

Газы стравливания из реактора 6 нейтрализуются по той же технологии что и при расщеплении дисперсии.

### **Отмывка и предварительное обезвоживание**

Отмывка коагулюма на центрифугах 7 осуществляется горячей фильтрованной водой, нагретой в теплообменнике до температуры не выше 800 °С.

Смесь воды и коагулюма через эжектор поступает в центральное отверстие нижней крышки вращающегося ротора. Проходя через центральное отверстие, струя смеси разбивается о пластинку, отражается и отбрасывается к внутренней стенке ротора. Подхваченная ротором и увлеченная им во вращение смесь оказывается в поле действия центробежных сил. Так как удельные веса коагулюма и воды различны, то и развиваемые ими центробежные силы различны, поэтому движение смеси по ротору сопровождается разделением ее на обезвоженный коагулюм полимера и воду. Коагулюм полимера, обладающий большим удельным весом, отбрасывается к стенке ротора и через боковой канал верхней части ротора выходит на нижнюю тарелку, откуда сливается в сборник 8 участка сушки полимера. В случае необходимости возможно повторное центрифугирование коагулюма из сборников участков сушки.

### **Сушка**

Сушка полимера производится при подачи пара в рубашку реактора 8 и при вакуумметрическом давлении (не менее 0,85 кгс/см<sup>2</sup>), создаваемом вакуум-насосом. Температура сушки не более 850 °С.

В случае получения некондиционного полимера его доводят до кондиции смешиванием разных технологических операций в реакторе сушки или в реакторе усреднения или дополнительной сушкой.

Полимер, полученный из полимерной суспензии, выпускается отдельной партией марки НВБ-2 или смешивается с серийными партиями полимера НВБ-2 на стадии сушки или усреднения.

Высушенный тиokol при соответствии по вязкости и влаге требованиям к выпускаемой продукции подается через фильтры в тару. И из тары подаётся на паспортный анализ. При фильтрации тиокола в железнодорожные цистерны тиokol отбирается на паспортизацию.

Анализ технологической цепочки показал, что в результате производства тиокола оказывается крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как получение 1 т тиокола сопровождается образованием 4–5 т солей, содержащихся в 60 м<sup>3</sup> сточных вод.

Образование жидких стоков является одним из существенных недостатков применяемого на КЗСК скрубберного процесса очистки газовых выбросов от сероводорода. По результатам проведенного анализа схемы ГВ линии производства тинола предлагается скруббер модернизировать в адсорбер.

### 3.2. Расчет адсорбера периодического действия

На базе проведенных исследований произведен расчет адсорбера периодического действия. В качестве сорбционного материала используем гранулированный сорбционный материал на основе карбонатного шлама.

В расчете используются режимные и конструктивные параметры, взятые из технологического регламента процесса адсорбции газовых выбросов (табл. 3.1). Конструктивно скруббер выполнен в виде вертикальной насадочной колонны. В качестве контактных устройств используются керамические насадки-кольца Рашига. Технические характеристики скруббера:

высота – 5100 мм,  
диаметр – 630 мм,  
расчетное давление – 6 кгс/см<sup>2</sup>.

Продолжительность процесса производства тинола – 94 ч. Сероводород выделяется в процессе расщепления дисперсии. Реакция длится 15 мин. За смену производится 4 расщепления. Работа организована в 3 смены. Продолжительность работы адсорбера –  $T = 3$  ч/сут.

Таблица 3.1

#### Режимные и конструктивные параметры проектирования адсорбера

Исходные данные	Показатель
Диаметр адсорбера, м	0,63
Давление, МПа	0,1
Расход газа на входе, кг/ч	57,2
Концентрация сероводорода в газе на входе в адсорбер, % масс.	2,0
Температура процесса, °С	40
Скорость потока газовой смеси, м/с	0,22

В качестве поглотителя применяется гранулированный сорбционный материал, изготовленный на основе карбонатного шлама. Технические характеристики ГРСМ представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

## Технические характеристики ГРСМ

Исходные данные	Показатель
Адсорбционная емкость по $H_2S$ $A_{ГРСМ}$ , г/г	0,12
Диаметр зерен $d_z$ , мм	1-2,5
Суммарный объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,450
Насыпная плотность $\rho_H$ , кг/м <sup>3</sup>	560,0
Удельная поверхность $a_v$ , м <sup>2</sup> /г	720,0
Удельный свободный объем $\varepsilon_{св}$	0,375

Высота слоя ГРСМ определяется по результатам исследований на модели с учетом скорости потока смеси (до 0,3 м/с) и рекомендуемых соотношений высоты слоя и диаметра –  $H/D_a$  адсорбера в пределах 2–5 [133]. Диаметр скруббера равен 0,63 м, следовательно, высота слоя ГРСМ должна быть в пределах 1,26–3,15 м. Исходя из указанных пределов высота слоя ГРСМ выбрана – 2,0 м.

Определим объем ГРСМ исходя из высоты слоя  $H = 2,0$  м.

$$V_a = \frac{\pi \cdot D_a^2}{4} H = \frac{3,14 \cdot 0,63^2}{4} 2,0 = 0,623 \text{ м}^3.$$

Количество ГРСМ в расчете на 1 месяц работы адсорбера:

$$G_1 = V_a \cdot \rho_n = 0,623 \cdot 560 = 349 \text{ кг}.$$

Определим количество (объем) газовой смеси, проходящей через адсорбер за 1 месяц:

$$V = \frac{\pi D_a^2}{4} w \tau_0 = \frac{3,14 \cdot 0,63^2}{4} 0,22 \cdot 324000 = 22208,5 \text{ м}^3.$$

Исходя из концентрации сероводорода в газе на входе в адсорбер, определим его объем и массу:

$$V_{H_2S} = \frac{V \cdot C_{H_2S}}{100} = \frac{22208,5 \cdot 2}{100} = 444,17 \text{ м}^3;$$

$$m = V_{H_2S} \cdot \rho_{H_2S} = 444,17 \cdot 1,54 = 684 \text{ кг}.$$



Исходя из адсорбционной емкости ГРСМ,  $A_{\text{ГРСМ}} = 0,12$  г/г, поглощённая масса  $\text{H}_2\text{S}$  составляет:

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = G_1 \cdot A_{\text{ГРСМ}} = 349 \cdot 0,12 = 41,88 \text{ кг.}$$

Определим время работы адсорбера на одной загрузке ГРСМ:

$$\tau = \frac{\tau_0 \cdot m_{\text{H}_2\text{S}}}{m} = \frac{324000 \cdot 41,88}{684} = 19838 \text{ с} = 5,51 \text{ ч.}$$

Период работы адсорбера до регенерации составит:

$$T_p = \tau / T = 5,51 / 3 = 1,84 \text{ дней} = 44,16 \text{ ч.}$$

Объем газовой смеси, проходящей через адсорбер за период работы до регенерации:

$$V = \frac{\pi D_a^2}{4} w \tau = \frac{3,14 \cdot 0,63^2}{4} 0,22 \cdot 19838 = 1359,8 \text{ м}^3.$$

Определим перепад давления насыпного слоя по формуле:

$$\Delta P = \lambda \frac{H}{d_{\text{э}}} \frac{\rho \omega_{\text{ист}}^2}{2},$$

где  $\lambda$  – коэффициент трения.

Коэффициент трения находят в зависимости от характера движения:

$$\text{при } \text{Re} < 50, \lambda = \frac{220}{\text{Re}};$$

$$\text{при } \text{Re} = 50 - 7200, \Delta P = \lambda = \frac{11,6}{\text{Re}^{0,25}};$$

$$\text{при } \text{Re} > 7200, \lambda = 1,26.$$

Определим режим движения потока в слое. Число Рейнольдса  $\text{Re}$ :

$$\text{Re} = \frac{d_{\text{э}} \omega_{\text{ист}} \rho}{\mu},$$

где  $d_э = 4\varepsilon_{св} / a_v = 4 \cdot 0,375/720 = 0,002$  м – эквивалентный диаметр; при температуре 40 °С  $\nu = \mu/\rho = 0,018 \cdot 10^{-3}/1,54 = 0,17 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с – коэффициент кинематической вязкости.

Тогда число Рейнольдса будет равно:

$$Re = \frac{0,002 \cdot 0,22 \cdot 1,2}{0,018 \cdot 10^{-3}} = 39,22.$$

Режим движения в слое ламинарный,  $Re < 50$ . Коэффициент трения в данном случае равен  $\lambda = \frac{220}{39,22} = 5,61$ ;

Перепад давления насыпного слоя будет равен:

$$\Delta P = 5,61 \frac{2}{0,002} \frac{1,54 \cdot 0,22^2}{2} = 209,07 \text{ Па.}$$

Итоговые показатели рассчитанного адсорбера представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

#### Итоговые показатели предлагаемого адсорбера

Показатель	Значение
Объем газовой смеси, м <sup>3</sup>	1359,8
Концентрация сероводорода, %	2,0
Высота слоя ГРСМ, м	2,0
Диаметр, м	0,63
Количество ГРСМ на одну загрузку, кг	349,0
Продолжительность адсорбции, ч	44,16
Перепад давления насыпного слоя, Па	209,07

### 3.3. Модернизация схемы очистки газовых выбросов технологии производства тиокола ОАО «Казанский завод синтетического каучука»

На базе проведенных исследований использования в качестве адсорбента гранулированного сорбционного материала и данных произведенного расчета адсорбера предлагается модернизация схемы очистки газовых выбросов технологии производства тиокола КЗСК. Модернизация заключается в следующем [186].

1. Модернизировать скруббер в адсорбер заменой керамических насадок-колец Рашига на ГРСМ с изменением конструкции скруббера.
2. Непосредственно на предприятии предлагается схема производства ГРСМ с загрузкой его в адсорбер.
3. Восстановление сорбционных свойств ГРСМ включением в схему производства тиокола схему регенерации ГРСМ.

### Конструкции модернизируемых аппаратов

Скруббер, имеющийся в технологической схеме производства тиокола КЗСК для локальной очистки газовых выбросов от сероводорода стадий расщепления и коагуляции дисперсии, выполнен в виде насадочной колонны [187]. Насадочные аппараты представляют собой вертикальные цилиндрические колонны, заполненные твердой насадкой, предназначенной для увеличения поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Отдельными элементами насадки могут служить тела довольно сложной формы. В скруббере КЗСК (рис. 3.2) насадками служат кольца Рашига 25×25×3-03 ТУ-26-2103-03-88.

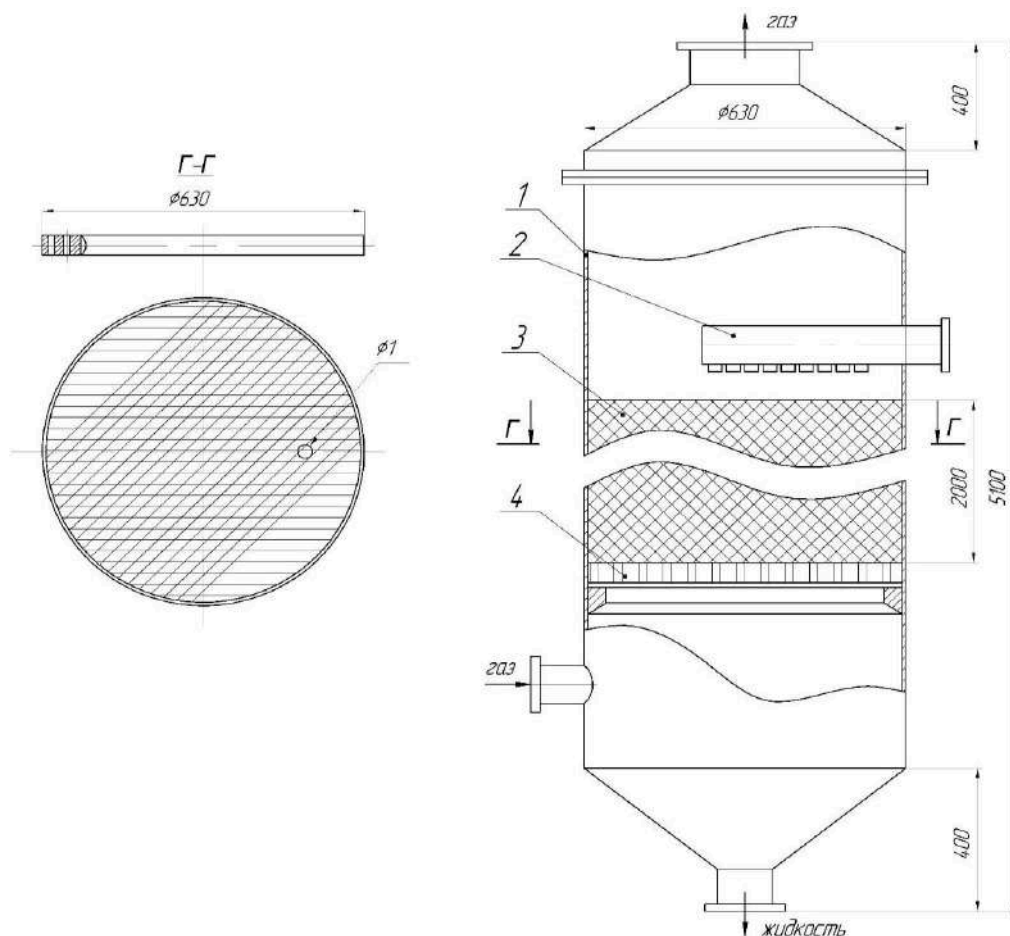


Рис. 3.2. Скруббер: 1 – корпус; 2 – распределитель жидкости; 3 – контактные насадки; 4 – опорная решетка

Кольца Рашига 3 укладываются на опорные решетки 4, имеющие отверстия диаметром 1 мм, для прохождения газа и стока жидкости, которая достаточно равномерно орошает насадку 3 с помощью распределителя 2 и стекает по поверхности насадочных тел в виде тонкой пленки вниз колонны.

Модернизация скруббера в адсорбер заключается в следующем (рис. 3.3). В скруббере производится демонтаж распределителя жидкости (2, рис. 3.2) и устанавливается трубопровод подачи ГРСМ 2. Вместо колец Рашига на опорную решетку 4 размещается гранулированный сорбционный материал 3. Газовые выбросы со стадий расщепления и коагуляции дисперсии производства тиокола для очистки от сероводорода подаются в трубопровод 5. Трубопровод 6 используется для подвода кислорода при процессе регенерации ГРСМ. Через трубопровод 7 производится отвод адсорбата для последующей переработки.

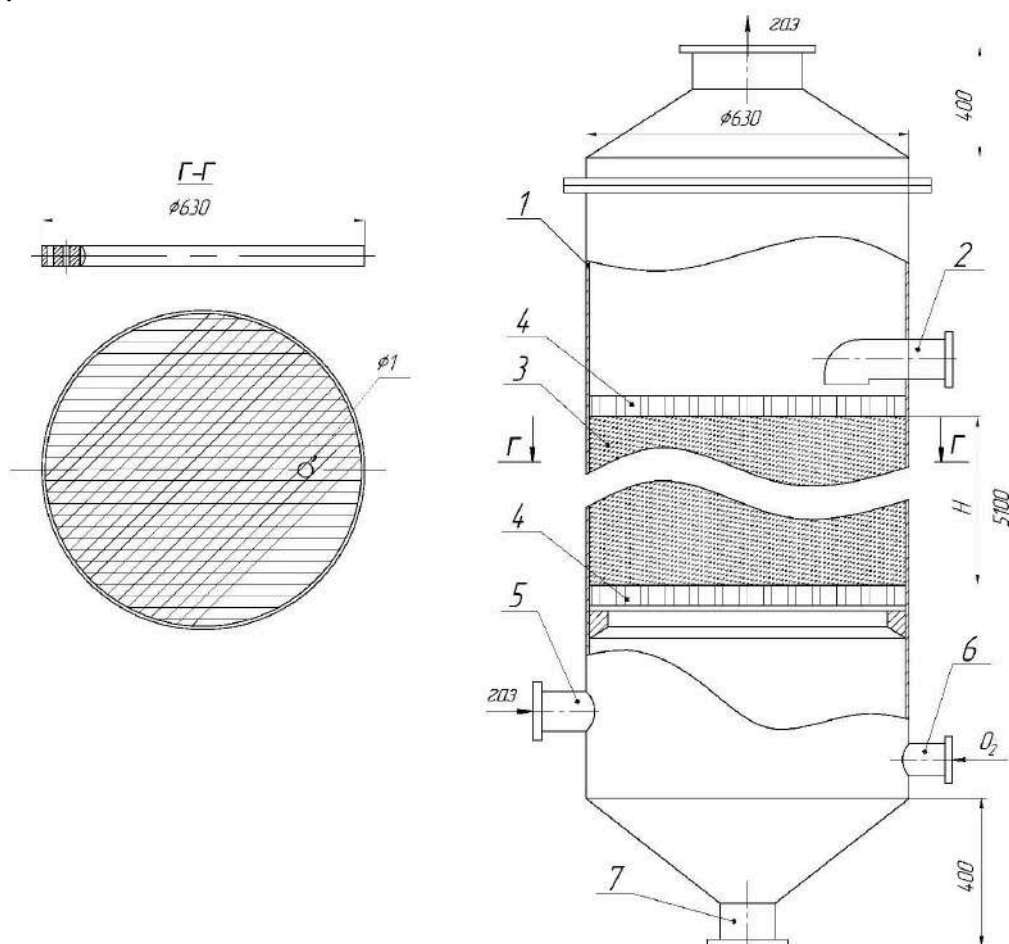


Рис. 3.3. Адсорбер: 1 – корпус; 2 – трубопровод подачи ГРСМ; 3 – ГРСМ; 4 – опорная решетка; 5 – трубопровод подвода ГВ; 6 – трубопровод подвода кислорода; 7 – трубопровод отвода адсорбата

## **Производство ГРСМ в схеме производства тиокола**

Для схемы производства ГРСМ подобрано стандартное технологическое оборудование, которое состоит из следующих операций: гранулирование, прокаливание, охлаждение и подача ГРСМ в адсорбер.

Смешение шлама с жидким натриевым стеклом и гранулирование происходит в смесителе-грануляторе ТЛ-050. Он предназначен для получения в непрерывном режиме гомогенных смесей с высокой степенью однородности или гранул из сыпучих материалов. Получаемые гранулы имеют размеры 0,3–3,0 мм, при этом средний диаметр гранул 0,1–2,1 мм.

Смеситель-гранулятор представляет собой цилиндрический корпус со штуцерами загрузки и выгрузки продукта, форсунками для введения жидкой фазы. Внутри помещен соосный вал, снабженный запитывающими и перемешивающими лопастями. Размер, количество, взаимное расположение, форма смесительных лопастей выбраны таким образом, что каждая группа лопастей выполняет определенную функцию: образования гранул, уплотнение, очистку корпуса от налипшего продукта. Турбулентный характер движения частиц в зоне гранулирования (смешивания), характеризующийся высокими относительными и абсолютными скоростями частиц и силами соударения, обеспечивает кратковременность процесса и получение однородных продуктов даже в тех случаях, когда количество и насыпной вес компонентов значительно отличаются друг от друга. Перемещение корпуса относительно смесительных лопастей обеспечивает очистку корпуса от налипшего продукта без остановки гранулятора.

Полученные гранулы прокаливаются в муфельной печи ПКО-1,2-100 при температуре 400 °С в течение 3 ч.

После прокаливания гранулы поступают в бункер охлаждения и хранения и бункер подачи готового сорбента в адсорбер.

## **Восстановление сорбционных свойств ГРСМ**

Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента являются аппаратами периодического действия. Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно. Непрерывность очистки ГВ от сероводорода линии производства тиокола обеспечивается двумя адсорберами, в одном из которых происходит адсорбционная очистка газов, в другом – последовательная регенерация ГРСМ (рис. 3.4) [188].

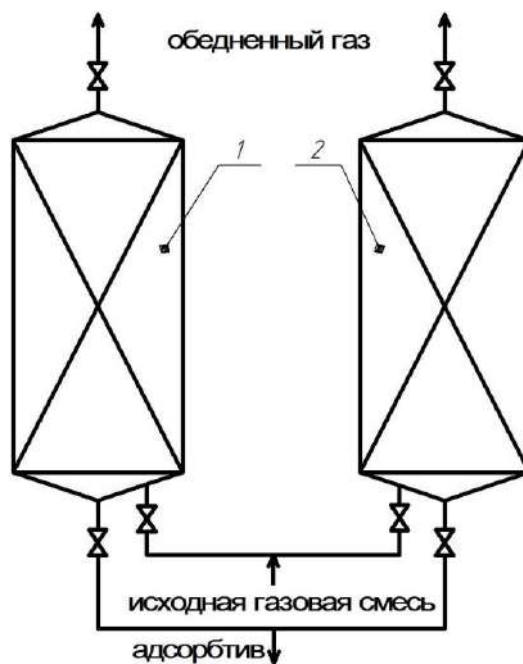
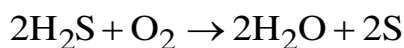


Рис. 3.4. Схема параллельной работы адсорбера и десорбера: 1, 2 — адсорберы

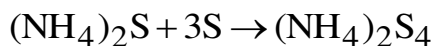
Технологическая схема процесса производства тиокола с производством ГРСМ и регенерацией сорбционного материала представлена на рис. 3.5.

Для регенерации гранулированного сорбционного материала от сероводорода используются оборудование и аппараты, имеющиеся в отдельном корпусе. Сборник 17, центробежный насос 18, отгонная колонна 19 заимствуются от абсорбционной щелочной очистки. В качестве холодильника 20 и отстойника 21 используются аппараты, находящиеся в резерве из отделения производства тетрасульфида натрия.

Стадия регенерации начинается с подачи в адсорбер кислорода компрессором 11. На поверхности ГРСМ  $\text{H}_2\text{S}$  взаимодействует с  $\text{O}_2$ , образуя серу [189]:



Адсорбер 12 работает до тех пор, пока вес поглощенной серы не достигнет 70–80 % от массы ГРСМ, после чего прекращают подачу газа в адсорбер и материал обрабатывают сернистым аммонием. Выделившаяся сера растворяется сернистым аммонием —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  с образованием многосернистого аммония —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ :



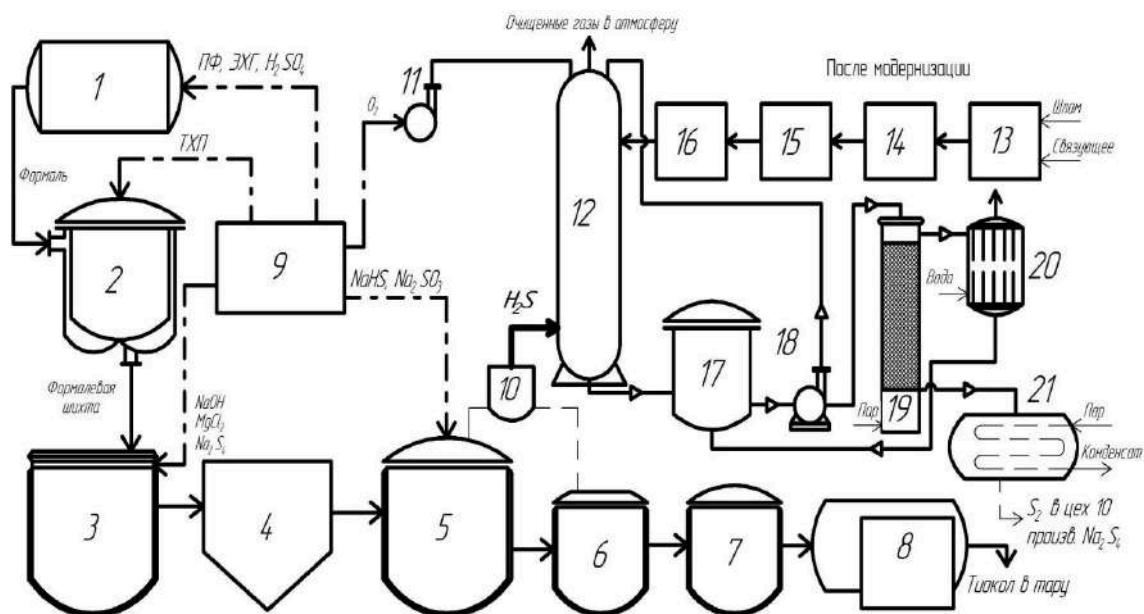
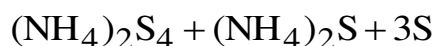


Рис. 3.5. Технологическая схема процесса производства тиокола с производством ГРСМ и регенерацией сорбционного материала:

1 – реактор синтеза формаль; 2 – реактор получения шихты; 3 – реактор получения дисперсии (поликонденсация и десульфирование); 4 – отстойник; 5 – реактор расщепления дисперсии; 6 – реактор коагуляции; 7 – центрифуга; 8 – аппарат конечной обработки продукта (центрифугирование, сушка, усреднение и фильтрация тиокола); 9 – склад реагентов; 10 – каплеотбойник; 11 – воздушный компрессор; 12 – скруббер (адсорбер); 13 – смеситель-гранулятор; 14 – муфельная печь; 15 – бункер охлаждения и хранения готового сорбента; 16 – бункер подачи сорбента; 17 – сборник приготовления сернистого аммония и приема сернистого аммония с холодильника; 18 – центробежный насос; 19 – отгонная колонна; 20 – холодильник; 21 – отстойник; ПФ – параформальдегид; ЭХГ – этиленхлоргидрин; ТХП – трихлорпропан

Промывку адсорбера сернистым аммонием проводят при помощи центробежного насоса 18 из сборника 17. После промывки в адсорбер подается водяной пар для удаления остатков сернистого аммония. Затем охлаждают материал подаваемым в адсорбер свежим газом.

Раствор многосернистого аммония из сборника подают в верхнюю часть отгонной колонны 19. В нижнюю часть колонны поступает пар, при помощи которого при температуре 130 °С происходит разложение раствора с выделением жидкой серы:



В колонне из раствора отгоняют аммиак,  $\text{H}_2\text{S}$  и водяной пар. В холодильнике 20 происходит конденсация этих веществ и вновь образуется раствор сернистого аммония, который направляется в сборник для последующего использования. Жидкая сера вместе с конденсатом

поступает из отгонной колонны в отстойник 21, снабженный змеевиком. Из отстойника сера возвращается обратно в процесс производства тиокола в отделение № 10, в котором производят тетрасульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ), используемый при поликонденсации формалевой шихты.

В результате процесса модернизации блока очистки газовых выбросов от сероводорода линии производства тиокола КЗСК не образуются щелочные сточные воды, осуществляется производство ГРСМ, получается элементарная сера, которая используется в изготовлении тетрасульфида натрия, а скруббер модернизируется в адсорбер.



## **Глава 4. РАСЧЕТ ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ВНЕДРЕНИИ АДсорбЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМ СОрбЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ**

### **4.1 Факторы, влияющие на величину предотвращенного экологического ущерба**

К основным факторам, влияющим на величину предотвращенного на территории субъектов Российской Федерации экологического ущерба, согласно Распоряжения Правительства РФ №84-р от 28.01.2018 «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года», относятся следующие: загрязняющие вещества, не поступившие (предотвращенные, недопущенные к сбросу) в водные объекты в результате природоохранной деятельности; загрязняющие вещества, не поступившие (предотвращенные, недопущенные к выбросу) в атмосферный воздух в результате природоохранной деятельности; использованные, обезвреженные отходы производства и потребления, не поступившие на размещение, а также снижение объемов размещенных отходов; уменьшение загрязненности земель химическими веществами; уменьшение площадей деградированных земель и территорий.

### **4.2 Расчет предотвращенного экологического ущерба**

Расчет предотвращенного экологического ущерба [190] производится на основе проведенной модернизации схемы очистки газовых выбросов от сероводорода линии производства тиокола ОАО «КЗСК». Модернизация предполагает снижение экологической нагрузки на окружающую среду за счет использования карбонатного шлама – отхода производства Казанской ТЭЦ-1 и исключения жидких стоков при абсорбционной очистке в скруббере щелочным раствором. Отработанный раствор щелочи (скрубберная жидкость) сбрасывается через канализацию (химический состав скрубберной жидкости: NaOH – 5 %, SO<sub>2</sub> – 1 %, H<sub>2</sub>S – 2 %, H<sub>2</sub>O – 92 %; сброс составляет 11,2 т/год). Опыты показали, что степень очистки ГВ от H<sub>2</sub>S в адсорбере соответствует степени очистке в скруббере и составляет 97 %, при исключении сброса отработанной жидкости в канализацию.

Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения вод представляет собой оценку в денежной форме возможных (расчетных) отрицательных последствий водным ресурсам, которые в рассматриваемый период времени удалось избежать (предотвратить) в результате проведения

комплекса организационно-экономических, контрольно-аналитических и технологических мероприятий по охране водной среды и водного фонда территорий.

Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную т) приведенной массы загрязняющих веществ.

Под ущербом от загрязнения земельных ресурсов понимается ухудшение и разрушение почв и земель под воздействием антропогенных (техногенных) факторов, выражающиеся в количественном и качественном ухудшении состава и свойств почвы, снижении природохозяйственной значимости сельхозугодий.

Очистка ГВ на КЗСК от  $H_2S$  осуществляется с использованием ГРСМ на основе карбонатного шлама, который является отходом производства и занимает природные площади для складирования.

Общий предотвращенный экологический ущерб определяется суммированием следующих показателей: ущерб от деградации почв и земель карбонатным шламом ( $Y_{\text{пр}}^{\text{П}}$ ) и ущерб от загрязнения водной среды скрубберной жидкостью ( $Y_{\text{пр}}^{\text{В}}$ ):

$$Y_{\text{пр}} = Y_{\text{пр}}^{\text{П}} + Y_{\text{пр}}^{\text{В}}. \quad (4.1)$$

Величина предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель на рассматриваемой территории за отчетный период времени, тыс. руб./год, рассчитана по формуле:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{П}} = H_{\text{с}} \cdot S \cdot K_{\text{э}} \cdot K_{\text{п}}, \quad (4.2)$$

где  $H_{\text{с}}$  – норматив стоимости земель (по данным Министерства экологии Республики Татарстан – 206 тыс. руб./га) [178],  $S$  – площадь почв и земель, сохраненных от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га (по данным Казанской ТЭЦ-1, шлам, используемый для производства ГРСМ, занимает 0,0112 га);  $K_{\text{э}}$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории, равный 1,9;  $K_{\text{п}}$  – коэффициент для особо охраняемых территорий, равный 1.

В результате вычислений получим:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{П}} = 206 \cdot 0,0112 \cdot 1,9 \cdot 1 = 4,38 \text{ тыс. руб./год.}$$

Величина предотвращенного экологического ущерба от деградации почв и земель составила 4,38 тыс. руб./год.

При внедрении адсорбционной очистки исключаются жидкие стоки. Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды ( $Y_{\text{пр}}^{\text{В}}$ ) проведена на основе региональных показателей удельного ущерба, тыс. руб./год, рассчитана по формуле:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{В}} = \sum Y_{\text{уд}rj}^{\text{В}} \cdot \Delta M_r^{\text{В}} \cdot K_{\text{э}}^{\text{В}} \cdot J_{\text{д}}, \quad (4.3)$$

где  $Y_{\text{уд}rj}^{\text{В}}$  – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для  $j$ -го водного объекта в рассматриваемом  $r$ -том регионе, руб./усл. т. Для Республики Татарстан – 7612,1 руб./усл. т [191-194];  $\Delta M_r^{\text{В}}$  – приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих водоохранных мероприятий в  $r$ -том регионе в течение расчетного периода, т/год;  $K_{\text{э}}^{\text{В}}$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек, для Республики Татарстан  $K_{\text{э}}^{\text{В}} = 1,3$ ;  $J_{\text{д}}$  – индекс-дефлятор по отраслям промышленности,  $J_{\text{д}} = 5,89$ .

$$Y_{\text{пр}}^{\text{В}} = 7612,1 \cdot 11,2 \cdot 1,3 \cdot 5,89 = 652,801 \text{ тыс. руб./год.}$$

Величина предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды составила 652,801 тыс. руб./год.

Тогда общий предотвращенный экологический ущерб от деградации почв и земель карбонатным шламом и ущерб от загрязнения водной среды скрубберной жидкостью составит:

$$Y_{\text{пр}} = 652,801 + 4,38 = 657,181 \text{ тыс. руб./год.}$$

Таким образом, предотвращенный экологический эффект при внедрении адсорбционной технологии очистки газовых выбросов ГРСМ на ОАО «Казанский завод синтетического каучука» составит 657,181 тыс. руб./год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научно обосновано применение карбонатного шлама и модифицированного сорбционного материала на его основе для очистки газовых выбросов линии производства тиокола ОАО «Казанский завод синтетического каучука» от сероводорода для минимизации их антропогенного воздействия на окружающую среду.

Определены условия изготовления гранул на основе карбонатного шлама для очистки газовых выбросов от сероводорода (термообработанные при 400 °С в течение 180 мин гранулы диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим, высушенные до постоянной массы). Проведены лабораторные исследования по использованию гранулированного сорбционного материала для очистки газа от сероводорода. Эффективность очистки газа от  $\text{H}_2\text{S}$  гранулированным сорбционным материалом составила более 97 %.

Разработан проект модернизации существующей технологической схемы производства тиокола в части очистки газовых выбросов от сероводорода при замене керамических насадок – колец Рашига в скруббере и преобразование его в адсорбер. Модернизированная схема также включает схему производства гранулированного сорбционного материала: смеситель-гранулятор, муфельную печь, бункеры охлаждения, хранения и подачи готового сорбента. А также схему восстановления сорбционных свойств (регенерации) ГРСМ с возвратом выделенной серы в процесс производства тетрасульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ), используемого при поликонденсации формалевой шихты, линии производства тиокола. Оборудование и аппараты, составляющие схему регенерации ГРСМ от сероводорода, заимствуются от модернизированной абсорбционной щелочной очистки либо используются из уже имеющихся на предприятии.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Семенова, Т. А. Очистка технологических газов / Т. А. Семенова, И. Л. Лейтес. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1977. – 488 с.
2. Балабеков, О. С. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты / О. С. Балабеков, Л. Ш. Балтабаев. – Москва : Химия, 1991. – 256 с.
3. Кузнецов, И. Е. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий / И. Е. Кузнецов, Т. М. Троицкая. – Москва : Химия, 1979. – 340 с.
4. Агаев, Г. Р. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г. Р. Агаев, В. И. Настека, З. Д. Сеидов. – Москва : Недра, 1996. – 300 с.
5. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.
6. Айвазов, Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: учебное пособие / Б. В. Айвазов. – Москва : Высшая Школа, 1973. – 208 с.
7. Вальдберг, А. Ю. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Защита атмосферы / А. Ю. Вальдберг, Н. Е. Николайкина. – Москва : Высшее образование, 2008. – 240 с.
8. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебник. В 2 кн. / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов. – Москва : Университетская книга; Логос; Физ-маткнига, 2006.
9. Толочко, А. И. Очистка технологических газов в черной металлургии / А. И. Толочко, В. И. Филипов, О. В. Филипьев. – Москва : Металлургия, 1982. – 277 с.
10. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – Москва : Химия, 1984. – 592 с.
11. Jacques, F. Physical adsorption : experiment, theory and applications / F. Jacques. – Springer, 1997. – 619 p.
12. Хуснутдинов, А. Н. Очистка газовых выбросов на промышленных предприятиях / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // Международная научно-практическая конференция «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды». Сборник докладов. – Алушта : БГТУ, 2018. – Ч. 2. – С. 252–256.
13. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород / И. О. Крылов, И. Г. Луговская, В. В. Коровушкин, Д. Б. Макеев // Экология и промышленность России. – 2008. – № 10. – С. 24–27.

14. Романков, П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Санкт-Петербург : Химия, 1990. – 384 с.
15. Кемпбел, Д. М. Очистка и переработка природных газов / Д. М. Кемпбел : Перевод с английского. – Москва : Недра, 1977. – 349 с.
16. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы: учебное пособие / Ю. И. Шумяцкий. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 164 с.
17. Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович. – Москва : Техносфера, 2007. – 656 с.
18. Основные процессы и аппараты химических производств : учебное пособие: в 2 ч. / С. А. Бабенко, А. С. Богма, Г. М. Измайлов [и др.]. – Томск : ТПУ, 2000. – 148 с.
19. Коган, В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган. – Санкт-Петербург : Химия, 1997. – 592 с.
20. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. 3-е изд. перераб. и доп. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
21. Dabrowski, A. Adsorption on new and modified in organic sorbents / A. Dabrowski, V. A. Tertykh. – Elsevier, 1996. – 926 p.
22. Мазур, И. И. Инженерная экология : справочное пособие / И. И. Мазур, О. И. Молдованов, В. Н. Шишов; Под редакцией И. И. Мазира. – Москва : Высшая школа, 1996. – 655 с.
23. Лукин, В. Д. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности / В. Д. Лукин, М. И. Курочкина. – Санкт-Петербург : Химия, 1980. – 232 с.
24. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник / под ред. А. С. Тимониной. – Т. 2. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
25. Чуракаев, А. М. Газоперерабатывающие заводы. Технологические процессы и установки / А. М. Чуракаев. – Санкт-Петербург : Химия, 1971. – 236 с.
26. Коуль, А. П. Очистка газа / А. П. Коуль, Ф. С. Розенфельд. – Пер. с англ. – Москва : Недра, 1968. – 392 с.
27. Альперт, Л. З. Основы проектирования химических установок / Л. З. Альперт. – Москва : Высшая школа, 1989. – 304 с.
28. Медведев, В. Т. Инженерная экология / В. Т. Медведев. – Москва : Гардарики, 2002. – 687 с.
29. Рунвальд, В. Р. Технология газовой серы / В. Р. Рунвальд. – Москва : Химия, 1992. – 272 с.
30. Adsorption : progress in fundamental and application research : selected reports at the 4 th pacific basic conference on absorption science and technology. /World scientific Publishing company incorporated, 2007. – 281 p.

31. Очистка газов от кислых компонентов / И. М. Мухаметгалиев, Е. И. Черкасова, Л. И. Муллахметова, Е. Е. Ласковенкова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 54–60.
32. Ветошкин, А. Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Москва : Высшая школа, 2008. – 639 с.
33. Гафаров, Н. А. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Н. А. Гафаров, А. А. Гончаров, В. М. Кушнаренко. – Москва : Недра, 1998. – 436 с.
34. Существующие методы и технические средства очистки воздуха от сероводорода / А. Г. Возмилов, Н. И. Смолин, Л. Н. Андреев, Б. В. Жеребцов // Современная техника и технологии. – 2013. – № 9 (25). – С. 53–60.
35. Волков, В. П. Сорбционные процессы действующих производств / В. П. Волков. – Москва : ИД: «Руда и Металлы», 2014. – 166 с.
36. Иванов, С. И. Организация экологического мониторинга окружающей среды в ООО «Оренбурггазпром» / С. И. Иванов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – № 12. – С. 3–5.
37. Воеводкин, Д. А. Рациональное использование вторичных ресурсов в экономике нефтегазового хозяйства / Д. А. Воеводкин, В. А. Скрипниченко // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. – 2013. – № 4. – С. 13–17.
38. Прямое каталитическое окисление сероводорода / Е. В. Конюшенко, А. В. Бакаев, Ф. Р. Исмагилов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 3. – С. 50–53.
39. Голицын, А. Н. Промышленная экология и мониторинг загрязнения природной среды: учебник / А. Н. Голицын. – Москва : Оникс, 2007. – 336 с.
40. Лукин, В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Санкт-Петербург : Химия, 1983. – 216 с.
41. Ветров, В. А. Природопользование и ядерная энергетика в России / В. А. Ветров, С. В. Казаков. – Москва : Атомэнергоиздат, 2010. – 415 с.
42. Harold, G. Extraction of sulfur / G. Harold, J. Paskall, A. Sames. – Amsterdam : Bovar Western Research, 1985. – 484 p.
43. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – Москва : Альянс, 2004. – 753 с.
44. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – Москва : Химия, 1976. – 656 с.
45. Николаев, В. В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа / В. В. Николаев, Н. В. Бусыгина, И. Г. Бусыгин. – Москва : Недра, 1998. – 184 с.

46. Catalyst Handbook. Ed. By M. V. Twigg. – 2 edition. – Wolf Publishing Ltd, 1989. – 608 p.
47. Lee, C. H. Processing of the third pacific basin conference on adsorption science and technology / C. H. Lee. – World Scientific, 2003. – 649 p.
48. Jacques, F. Physical adsorption: experiment, theory and applications / F. Jacques. – Springer, 1997. – 619 p.
49. Yampolsky, Y. F. B. Membrane Gas Separation / Y. F. B. Yampolsky. – West Sussex, UK : J. Wiley and Sons, 2010. – 402 p.
50. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань : Издательство Казанского университета, 2007. – 500 с.
51. Родионов, А. И. Техника защиты окружающей среды : учебник / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. – Москва : Химия, 1989. – 512 с.
52. Motoyuki, S. Adsorption engineering. / S. Motoyuki. – Kodansha, 1990. – 295 p.
53. Henriette, N. Economics of carbon dioxide capture and utilization – a supply and demand perspective / N. Henriette. – Environmental Science and Pollution Research, 2016. – № 23. – P. 22226–22241.
54. Demonstration of Hitachi's CO<sub>2</sub> Capture System for Flue Gas from Power plants / K. Terufumi, I. Yoshiro, S. Kengo, M. Nobuyoshi. – Energy Procedia, 2013. – № 37. – P. 1797–1803.
55. Буров, В. Д. Тепловые электрические станции: учебник / В. Д. Буров. – Москва : Издательский дом МЭИ, 2009. – 466 с.
56. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций / А. И. Абрамов, Д. П. Елизаров, А. Н. Ремезов [и др.]. – Москва : Издательство МЭИ, 2001. – 378 с.
57. ГОСТ 17.2.3.02-78. Нормативы предельно допустимых или временно согласованных выбросов вредных веществ в атмосферу промышленными предприятиями. – Москва : Издательство стандартов, 1978. – 164 с.
58. Новые подходы к технологии использования твердого топлива в электроэнергетике / А. Ф. Дьяков, А. А. Мадоян, В. И. Доброхотов [и др.]. – Теплоэнергетика, 1998. – № 2. – С. 14–18.
59. Muller, R. Fluidized Bed Combustion and Coal Gasification for the Combined Cycle Process in Europe. – State, Efficiency, Development Aims. Tenth International Conference on Power Stations. – Paper № 20. – Liege. Belgium. – September 25–29. – 1989.
60. Joyce, I. The Development of Integrated Coal-Gasification Combined Cycle. – Seminar in Arnheim. Siemens Druck. – 1990. – P. 60–64.



61. Исхаков, А. Р. Эффективность абсорбции в полых распыливающих аппаратах / А. Р. Исхаков, А. Г. Лаптев. – Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 18. – С. 77–79.

62. Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie V. Der überschüssige Rauchgasgips ein Substitutionsrohstoff für Naturgips. – Energie. 1984. – № 6. – P. 40–48.

63. Taeufert, U. Verwertungskonzept für Reststoffe aus Kohlenkraftwerken // VGB-Kraftwerkstechnik. 1988. – № 11. – P. 1172–1179.

64. Müller, R. Kohleumwandlungsverfahren. Anwendung im kombinierten Gas – und dampfturbinen Prozessen / R. Müller // Energiewirtschaftliche Tagesfragen. 1987. – № 3. – P. 238–244.

65. Лаптев, А. Г. Повышение энергоэффективности установок и импортозамещение в нефтегазохимическом комплексе / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров. – Фундаментальные исследования. – 2015. – № 4. – С. 100–106.

66. Сигал, И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И. Я. Сигал. – Ленинград : Недра, 1988. – 312 с.

67. Technische Vereinigung der Grobkraftwerkbetreiber. V.  $\text{NO}_x$  – Bildung und  $\text{NO}_x$  – Minderung bei Dampferzeugern für fossile Brennstoffe. Handbuch: VGB, 1986. – 333 p.

68. Зверева, Э. Р. Очистка дымовых газов тепловых электрических станций при сжигании мазутов / Э. Р. Зверева, Т. М. Фарахов, А. Р. Исхаков. – Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 1. – С. 30–32.

69. Патент № 111456 Российская Федерация, МПК В01Д 53/18(2006.01), В01Ж 19/30(2006.01). Насадочный абсорбер для очистки дымовых газов : № 2011129008/05 : заявлено 12.07.2011 : опубликовано 20.12.2011 / Зверева Э. Р., Фарахов Т. М., Исхаков А. Р. ; заявитель КГЭУ, Инжехим – 9 с.

70. Горюнов И. Т. Публичная библиотека в системе непрерывного библиотечно-информационного образования: специальность 05.14.14. «Анализ, разработка и выбор оптимальных мероприятий по повышению экологической эффективности эксплуатации крупной энергосистемы»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Горюнов И. Т.; АО «Мосэнерго» – Москва, 1998. – 20 с.

71. Серен, С. Э. Применение технологии DENOX компании «Хальдор Топсе АО» на российских электростанциях // Материалы Международной научно-практической конференции «Экология энергетики 2000». – Москва : Издательство МЭИ, 2000. – С. 106–109.

72. Юрков, Д. А. Результаты одноступенчатого и трехступенчатого сжигания мазута и газа на котле БКЗ-420ПГМ / Д. А. Юрков. – Электрические станции, 1999. – № 12. – С. 6–11.

73. Кормилицын, В. И. Комплексная экосовместимая технология сжигания водомазутной эмульсии и природного газа с добавками сбросных вод / В. И. Кормилицын, М. Г. Лысков, А. А. Румпинский. – Теплоэнергетика, 1996. – № 6. – С. 13–17.
74. Преснов, Г. В. Опыт внедрения технологии сжигания мазута на предприятия Мосэнерго фирмой ИНТРЭК / Г. В. Преснов, Б. Б. Булгаков, А. Б. Булгаков // Электрические станции, 1997. – Спец. выпуск. – С. 70–72.
75. О применении водомазутной эмульсии для сжигания в котельных установках / Б. Б. Булгаков, А. Б. Булгаков, Р. П. Булкин [и др.] // Энергетическое строительство, 1995. – № 6. – С. 48–50.
76. Опыт освоения водомазутных топливных эмульсий на тепловых электростанциях / Б. Б. Булгаков, А. Б. Булгаков, Р. П. Булкин [и др.] // Энергетик, 1998. – № 4. – С. 7–9.
77. Воликов, А. Н. Уничтожение замазученных вод отопительных котельных путем сжигания в воде водомазутных эмульсий / А. Н. Воликов // Промышленная энергетика, 1999. – № 10. – С. 48–50.
78. Горюнов, И. Т. Северная ТЭЦ: реализация новейших научных, технических и экологических решений / И. Т. Горюнов, Н. М. Сандлер, И. В. Долинин // Электрические станции, 1997. – № 7. – С. 65–69.
79. Hein, D. DENOX-Katalysatoren fur unterschiedliche Feuerungsarten und Brennstoffe-Entwicklung, Erprobung, Einsatz. DECHEMA-Monographien. Band 111 «Katalyse». 1989. – P. 1042–1044.
80. Лаптев, А. Г. Башаров М. М. Эффективность тепломассообмена и разделения гетерогенных сред в аппаратах нефтегазохимического комплекса / А. Г. Лаптев, М. М. Башаров. – Казань : Центр инновационных технологий, 2016. – 344 с.
81. Николаева, Л. А. Исследование процессов сорбции оксидов азота и серы из дымовых газов ТЭС шламом химводоочистки / Л. А. Николаева // Теплоэнергетика, 2013. – № 4. – С. 16–20.
82. Патент № 120371 Российская Федерация, МПК В01Д 53/04(2006.01). Адсорбер для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы : № 2012114181/05 : заявлено 10.04.2012 : опубликовано 20.09.2012 / Николаева Л.А. ; заявитель КГЭУ. – 9 с.
83. Зиганшин, М. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, В. Н. Посохин. – Москва : Экспресс, 1998. – 505 с.
84. Еремкин, А. И. Уточнение эффективной высоты выброса и определение санитарно-гигиенической, экологической и технической эффективности его очистки / А. И. Еремкин, А. М. Зиганшин, М. Г. Зиганшин // Журнал экологии и промышленной безопасности, 2007. – № 5 (35). – С. 65–68.

85. Adamczyk, J. Changes in heat transfer coefficients in Poland and their impact on energy demand an environmental and economic assessment / J. Adamczyk, R. Dylewski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier, 2017. – Vol. 78(C).

86. Страус, В. Промышленная очистка газов / В. Страус : перевод с английского. – Москва : Химия, 1961. – 616 с.

87. Молчанов, С. А. Новые адсорбенты для осушки и очистки природного газа / С. А. Молчанов, А. И. Шкоряпкин // Газовая промышленность, 2002. – № 6. – С. 78–85.

88. Берлянд, М. Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы / М. Е. Берлянд. – Л. В. : Гидрометиздат, 1985. – 272 с.

89. Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – 3-е издание, испр. и доп. – Москва : Агар, 2003. – 320 с.

90. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин. – Москва : Высшая школа, 1976. – 374 с.

91. Сборник методик по расчету выбросов в атмосферу загрязняющих веществ различными производствами. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. – 183 с.

92. Jozsef, T. Adsorption: Theory, Modelin and analysis / T. Jozsef. – CRC Pres, 2002. – 904 p.

93. Кормина, Л. А. Проблемы защиты воздушного бассейна в коксохимической промышленности / Л. А. Кормина // Ползуновский вестник, 2013. – № 1. – С. 261–262.

94. Толмачев, А. М. Адсорбция газов, паров и растворов : монография. – Москва : Граница, 2012. – 241 с.

95. Авгуль, Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. – Москва : Химия, 1975. – 384 с.

96. Классен, П. В. Гранулирование / П. В. Классен, И. Г. Гришаев, И. П. Шомин. – Москва : Химия, 1991. – 240 с.

97. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. Перевед. с англ. – 2-е изд. – Москва : Мир, 1984. – 306 с.

98. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск : Издательство Иркутского университета, 1995. – 304 с.

99. ГОСТ 3956-76. Силикагель технический. Технические условия = Silica gel technical. Specifications: межгосударственный стандарт: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 января 1976 г. № 212 : взамен ГОСТ 3956-54 и ГОСТ 5.2286-75 : дата введения 1977-01-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 13 с.



100. Хуснутдинов, А. Н. Очистка газовых выбросов предприятий химической промышленности карбонатным шламом / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // Экология и промышленность России. – 2018. – № 22 (8). – С. 14–18.
101. Колышкин, Д. А. Активные угли. Свойства и методы испытаний: справочник / Д. А. Колышкина. – Ленинград : Химия, 1972. – 56 с.
102. Комаров, В. С. Адсорбенты : получение, структура, свойства / В. С. Комаров. – Минск : Беларуская наука. 2009. – 256 с.
103. Колышкин, Д. А. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова. – Ленинград : Химия, 1972. – 56 с.
104. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. Перевед. с нем. – Ленинград : Химия, 1984. – 216 с.
105. Кауш, О. Активные угли / О. Кауш – Ленинград : Государственное химико-техническое издательство, 1933. – 300 с.
106. Дубинин, М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей: учебное пособие / М. М. Дубинин. – Москва : Издательство ВАХЗ, 1965. – 72 с.
107. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев : Наукова думка, 1973. – 200 с.
108. Соколов, В. А. Молекулярные сита и их применение / В. А. Соколов, Н. С. Торочешников, Н. В. Кельцев. – Москва : Химия, 1964. – 156 с.
109. Бурсиан, Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан. – Л. : Химия, 1985. – 192 с.
110. Жданов, С. П. Хвощев, С. С., Самулевич, Н. Н. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. – Москва : Химия, 1981. – 261 с.
111. Пигузова, Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова. – Москва : Химия, 1974. – 176 с.
112. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров : учебное пособие / Е. Н. Серпионова. – Москва : Высшая школа, 1969. – 415 с.
113. Лаптев, А. Г. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах / А. Г. Лаптев, М. И. Фарахов. – Казань : КГЭУ, 2006. – 342 с.
114. Зиганшин, М. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, А. М. Зиганшин. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 544 с.



115. Лаптев, А. Г. Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей / А. Г. Лаптев, А. М. Конахин, Н. Г. Минеев. – Казань : КГЭУ, 2007. – 426 с.
116. Бородай, Е. Н. Новые возможности утилизации шламов химической водоподготовки на ТЭС / Е. Н. Бородай, Л. А. Николаева, А. Г. Лаптев // Вода : химия и экология, 2009. – № 3. – С. 2–5.
117. Николаева, Л. А. Ресурсосберегающие технологии утилизации шлама водоподготовки на ТЭС / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2012. – 136 с.
118. Николаева, Л. А. Экологические аспекты утилизации твердых промышленных отходов / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова. – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2015. – 120 с.
119. Собгайда, Н. А. Сорбционные свойства фильтров изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н. А. Собгайда, Ю. А. Макарова, Л. Н. Олышанская // Вестник ХНАД, 2011. – № 52. – С. 115–119.
120. Переработка отходов производства и потребления : справочник / Под ред. Б. Б. Бобовича. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2000. – 496 с.
121. Конык, О. А. Технологии переработки твердых отходов : учебное пособие / О. А. Конык, А. В. Кузванова. – 2-е изд., доп. И перераб. – Сыктывкар : Сыктывкарский лесной институт, 2018. – 207 с.
122. Казакова, Е. Г. Очистка и рекуперация промышленных выбросов целлюлозно-бумажной промышленности : учебное пособие / Е. Г. Казакова, Н. А. Корычев, Т. Л. Леканова. – Сыктывкар : СЛИ, 2013. – 192 с.
123. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами : монография. – А. М. Касимов, В. Т. Семенов, Н. Г. Щербань. [и др.]. – Харьков : ХНАГХ, 2008. – 510 с.
124. Патент № EP20040291577 Франция, МПК Process of eliminating sulphur compounds from a gas by direct oxidation, заявлено 06/22/2004, опубликовано 01/12/2005 / Chapat J., Nedez C., Ray J. – 10 p.
125. Адеева, Л. Н. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности / Л. Н. Адеева; В. Ф. Борбат // Вестник Омского университета, 2009. – № 2. – С. 141–151.
126. Технологические расчеты установок переработки нефти / М. А. Таранов, А. М. Ахметшина, Р. А. Фасхутдинов [и др.] – Москва: Химия, 1987. – 352 с.
127. Motoyuki, S. Adsorption engineering / S. Motoyuki. – Kodansha, 1990. – 295 p.



128. Fiche toxicologique / N. Bonnard, M. T. Brondeau, T. Clavel [et al.], 1996. – № 41. INRS.
129. Chang, B. Pyrolysis kinetics of ZnAl LDHs and its calcined products for H S removal / B. Chang, M. Wu, J. Mi // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 132 Iss. 1 2018. – P. 581–589.
130. Li, Y. Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution / Y. Li, A. Meas, S. Sha [et al.]. // *Bioresource Technology* Vol. 261, 2018 – P. 257–264.
131. Chen, M.-J. Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes / M.-J. Chen, D.-Y. Wang, J. Wen [et al.]. // *Bioresource Technology*, Vol. 272 2019. – P. 92–98.
132. Юсфин, Ю. С. Промышленность и окружающая среда / Ю. С. Юсфин, Л. И. Леонтьев, П. И. Черноусов. – Москва : ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
133. Макаров, А. Б. Техногенные месторождения минерального сырья / А. Б. Макаров // *Соросовский образовательный журнал*, 2000. – Том 6. – № 8. – С. 76–80.
134. Трубецкой, К. Н. Научное обоснование экологической доктрины России / К. Н. Трубецкой, Ю. П. Галченко, Л. И. Бурцев // *Горный журнал*, 2005. – № 4. – С. 5–8.
135. Волынкина, Е. П. Развитие концепции управления отходами и разработка методологии её реализации на металлургическом предприятии: специальность 05.16.07 «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов» диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Волынкина Екатерина Петровна; Московский государственный институт стали и сплавов. – Новокузнецк, 2007. – 404 с.
136. Верчеба, А. А. Техногенные месторождения, способы их формирования и переработки : учебное пособие / А. А. Верчеба, С. В. Маркелов. – Москва : Издательство Московского государственного геологоразведательного Университета, 2003. – 66 с.
137. Антоненко, Л. К. Проблемы переработки и захоронения отходов горно-металлургического производства / Л. К. Антоненко, В. Г. Зотеев // *Горный журнал*, 1999. – № 2. – С. 70–72.
138. Мальченко, Ю. И. Системный подход к определению основных задач проблемы комплексного использования отходов горнорудного производства / Ю. И. Мальченко, В. Н. Уманец, А. З. Толумбаев. // *Комплексное использование минерального сырья*, 1985. – № 12. – С. 58–62.



139. Трубецкой, К. Н. Классификация техногенных месторождений и основные факторы их комплексного освоения / К. Н. Трубецкой, В. Н. Уманец, М. Б. Никитин // Комплексное использование минерального сырья, 1987. – № 12. – С. 18–23.

140. Лотош, В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург : УрГУПС, 2002. – 238 с.

141. Васильченко, З. А. Применение критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды : методическое пособие. / З. А. Васильченко, В. И. Ковалева, А. В. Ляшенко. – Москва : ФГУ «ЦЭКА», 2003. – 38 с.

142. Хуснутдинов, А. Н. Очистка газовых выбросов предприятий химической промышленности карбонатным шламом / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // XXI Аспирантско-магистерский научный семинар, посвященный «Дню энергетика» : материалы докладов. – Казань : КГЭУ, 2017. – С. 102.

143. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом : специальность 03.02.08 Экология (по отраслям) : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Николаева Лариса Андреевна; Казанский государственный энергетический университет. – Казань, 2016. – 267 с.

144. Состояние проблемы обращения с промышленными отходами на предприятиях Республики Башкортостан / З. Ф. Акбалина, Н. С. Минигаимов, Л. Н. Белан [и др.] // Уральский экологический вестник, 2015. № 1. – С. 41–44.

145. Сучков, В. П. Способ утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ и отхода аккумуляторной кислоты / В. П. Сучков, А. А. Зюзин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 9 (597). – С. 30–32.

146. Романовский, В. И. Проблемы утилизации отходов водоподготовки и очистки сточных вод в Беларуси / В. И. Романовский, А. А. Федоренчик, А. Д. Гуринович // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2011. – № 2 (68). – С. 66–69.

147. Малахов, В. М. Тепловое загрязнение окружающей среды промышленными предприятиями / В. М. Малахов, В. Н. Сенич // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 1997. – № 44. – С. 3–69.

148. ГОСТ Р 51641–2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия : государственный стандарт российской





федерации : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 11 сентября 2000 г. № 219-ст : дата введения 2001-07-01 / разработан и внесен Институтом водохозяйственной сертификации «УРАЛТЕСТ». – Москва : Стандартинформ, 2000. – 14 с.

149. ГОСТ 16190–70. Адсорбенты. Метод определения насыпной плотности : государственный стандарт союза ССР : утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР от 15 июля 1970 г. № 1092 : дата введения 1971-07-01. – Москва : Издательство стандартов, 1970. – 7 с.

150. ГОСТ 5180–2015. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия : межгосударственный стандарт: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 ноября 2015 г. № 1694-ст : взамен 5180–84 : дата введения 2016-04-01 / разработан ОАО «Производственный и научно-исследовательский институт по инженерным изысканиям в строительстве», внесен Техническим комитетом по стандартизации ТК465 «Строительство». – Москва : Стандартинформ, 2016. – 19 с.

151. ГОСТ 12597–67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе : государственный стандарт союза ССР : утвержден и введен в действие Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР 03.02.67 № 274 : дата введения 1967-07-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1970. – 7 с.

152. Толмачев, А. М. Описание адсорбционных равновесий / А. М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – № 9. – С. 5–32.

153. Киселев, А. В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / А. В. Киселев, В. П. Древинг. – Москва : Издательство МГУ, 1973. – 448 с.

154. Никитина, Ю. С. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ю. С. Никитина, Р. С. Петрова. – Москва : Изд-во НГУ, 1990. – 318 с.

155. Максимова, В. Ф. Очистка и рекуперация промышленных выбросов : учебник / под ред. В. Ф. Максимова, И. В. Вольфа. – Москва : Лесная промышленность, 1989. – 416 с.

156. Очистка промышленных выбросов и утилизация отходов : межвуз. сб. науч. тр. ( под ред. А. Ф. Туболкина). – Ленинград : ЛТИ, 1985. – 158 с.





157. Хуснутдинов, А. Н. Ресурсосберегающая технология очистки промышленных газовых выбросов от сероводорода / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // Научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» : сб. статей. – Севастополь : СевГУ, 2018. – С. 1239–1241.

158. Хуснутдинов, А. Н. Адсорбционная очистка дымовых газов котельной карбонатным шламом ТЭС / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // XI Международная научно-техническая конференции «Гидроэнергетика. Гидротехника. Новые разработки и технологии» : материалы докладов. – Санкт-Петербург : СПбПУ, 2017. – С. 178.

159. Патент № 117420 Российская Федерация : МПК С 02 F 1/28, С 02 F 1/24, С 02 F 9/02, С 02 F 103/02. Система очистки сточных вод от нефтепродуктов № 2012100491/05, заявление 10.01.2012; опубликован 27.06.2012. / Николаева Л. А., Бородай Е. Н.; заявитель и патентообладатель : ФГБОУ ВПО «КГЭУ». – 10 с.

160. Семакина, О. К. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства / О. К. Семакина, Ю. С. Якушева, А. А. Шевченко // Фундаментальные исследования, 2013. – № 8–3. – С. 720–725.

161. Бекиров, Т. М. Технология обработки газа и конденсата / Т. М. Бекиров, Г. А. Ланчаков. – Москва : Недра-Бизнесцентр, 1999. – 596 с.

162. Дудина, С. Н. Модифицирование адсорбентов на основе природных глинистых материалов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия : Естественные науки, 2013. – № 24, Т. 25. – С. 131–134.

163. Гранулирование золошлаковых отходов ТЭЦ методом окатывания / О. А. Чудинова, М. В. Сыромятникова, В. З. Пойлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнологии, 2009. – Т. 10. – С. 78–84.

164. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород / И. О. Крылов, И. Г. Луговская, В. В. Коровушкин, Д. Б. Макеев // Экология и промышленность России, 2008. – № 10. – С. 24–27.

165. Терехова, М. В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М. В. Терехова, С. М. Русакова // Известия МГТУ «МАМИ», 2013. – № 3. – Т. 1. – С. 147–151.

166. Николаева, Л. А. Исследование процессов сорбции оксидов азота и серы из дымовых газов ТЭС шламом химводоочистки / Л. А. Николаева // Теплоэнергетика, 2013. – № 4. – С. 16–19.



167. Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids // Journal of the American Chemical Society, 1916. – № 38. – PP. 2221.

168. Зеленцов, В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе «оксигидроксид алюминия – фтор» / В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко // Электронная обработка материалов, 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 65–73.

169. Freundlich, H.M.F. Over the Adsorption in Solution // Journal of Physics Chemical, 1906. – A57. – 385 p.

170. Brunauer, S., Emmett, P. H. Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society, 1938. – № 60. – 62 p.

171. Redlich, O., Peterson, D. L. A Useful Adsorption Isotherm / O Redlich, D. L. Peterson // Journal of the American Chemical Society, 1959. – Vol. 63, – №. 6. – pp. 1024–1028.

172. Allen, S. J. Comparison of Optimized Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu / S. J. Allen, Q. Gan, R. Matthews // Bioresource Technology, 2003. – № 88. – p. 143. – 152.

173. Тимофеев, Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – Москва : Издательство Академии наук, 1962. – 250 с.

174. Резниченко, С. В. Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозов. – Москва : Техинформ, 2012. – 744 с.

175. Хуснутдинов, А. Н. Очистка газовых выбросов промышленных предприятий от сероводорода карбонатным шламом / А. Н. Хуснутдинов, Л. А. Николаева // XXV Международная научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика»: тезисы докладов. – Москва : МЭИ, 2019. – С. 461.

176. Габбазов, И. З. Перспективы внедрения высокоэффективных регулярных насадок в процессах производства СК / И. З. Габбазов, С. В. Рачковский // Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т. 16 : № 18. – С. 234–236.

177. Хуснутдинов, А. Н. Решение экологических проблем промышленных предприятий при очистке газовых выбросов гранулированным шламом / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов // Вода : химия и экология. – 2019. – № 2. – С. 83–89.

178. Хуснутдинов, А. Н. Очистка коксового газа от сероводорода гранулированным карбонатным шламом / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2019. – № 2 (34). – С. 81–91.



179. Методика определения предотвращённого экологического ущерба: – Москва : Комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – 60 с.

180. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды: М.: Экономика, 1986. – 90 с.

181. Сборник цен на проектные работы для строительства. Москва : Минхиммаш СССР, 1990. – 15 с.

182. Филиппов, П. Г. Экономическая эффективность природоохранных мероприятий / П. Г. Филиппов // II Газовая промышленность, 2000. – № 6. – С. 47–50.

183. Волков, О. И. Экономика предприятия: учебник / О. И. Волков. – Москва : ИНФРА, 1997. – 176 с.

184. Семенов, В. М. Экономика предприятия: учебное пособие / В. М. Семенов. – Москва : Центр экономики и маркетинга, 1996. – 184 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. Анализ проблем очистки газовых выбросов промышленных предприятий .....	4
1.1. Методы очистки газовых выбросов предприятий химической промышленности .....	4
1.2. Методы очистки газовых выбросов тепловых электростанций...	19
1.3. Адсорбционный метод очистки газовых выбросов .....	26
1.4. Конструкции промышленных адсорберов .....	39
1.5. Отход производства для очистки газовых выбросов от сернистых соединений .....	46
Глава 2. Экспериментальные исследования гранулированного сорбционного материала для очистки газовых выбросов от сероводорода .....	51
2.1. Характеристика предприятия ОАО «Казанский завод синтетического каучука» .....	51
2.2. Изготовление гранулированного сорбционного материала на основе карбонатного шлама .....	53
2.3. Описание экспериментальной установки .....	56
2.4. Исследование сорбционных свойств ГРСМ .....	57
Глава 3. Модернизация схемы очистки газовых выбросов от сероводорода линии производства тиокола ОАО «Казанский завод синтетического каучука» и результаты расчета адсорбера .....	67
3.1. Описание технологической схемы производства тиокола с существующей очисткой газовых выбросов .....	67
3.2. Расчет адсорбера периодического действия .....	74
3.3. Модернизация схемы очистки газовых выбросов технологии производства тиокола ОАО «Казанский завод синтетического каучука» .....	77
Глава 4. Расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении адсорбционной технологии очистки газовых выбросов гранулированным сорбционным материалом .....	84
4.1. Факторы, влияющие на величину предотвращенного экологического ущерба .....	84
4.2. Расчет предотвращенного экологического ущерба .....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	87
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	88



*Научное издание*

**Николаева** Лариса Андреевна,  
**Хуснутдинов** Азат Назипович

**ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКЕ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

Монография

Кафедра технологии в энергетике и нефтепереработке КГЭУ

Редактор *С. Н. Чемоданова*  
Компьютерная верстка *Т. И. Лунченковой*

Подписано в печать 23.12.2021. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 6,0. Уч.-изд. л. 4,41. Тираж 500 экз. Заказ № 5240

Редакционно-издательский отдел,  
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51

