

УДК 66.04

## РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРЕДПРИЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ГРАНУЛИРОВАННЫМ ШЛАМОМ

А.Н. Хуснудинов, соискатель

Научный руководитель: Л.А. Николаева, д.т.н., доцент, профессор

Казанский государственный энергетический университет

г. Казань

В последнее десятилетие продолжают возрастать нерешенные экологические вопросы и проблемы в различных отраслях промышленности. Одной из причин является незащищенность окружающей среды от отходов производственной деятельности. Так, на промышленных предприятиях образуется значительное количество вредных газовых выбросов и сточных вод. При этом масштабы загрязнения зависят от размеров предприятия, номенклатуры производимой продукции и потребляемого сырья. Особенно сильно влияют на загрязнение воздуха предприятия чёрной и цветной металлургии, химии и нефтехимии, строительной индустрии, энергетики и топливной промышленности.

Эти выбросы неблагоприятно влияют на экологическую обстановку в местах расположения промышленных предприятий, а также ухудшают санитарно-гигиенические условия труда. К токсичным массовым выбросам относятся оксиды азота, серы, сероводород, углекислый газ и многие другие.

Одной из экологических проблем предприятий химической и нефтехимической промышленности является очистка газовых выбросов от сероводорода ( $H_2S$ ). Он токсичен, входит в Перечень загрязняющих веществ, подлежащих государственному учету и нормированию (по приказу Минприроды России от 31.12.2010 № 579).

Согласно Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 и 2016 годах» в целом по городам средние из максимальных концентраций сероводорода, были выше ПДК в 1,3-2,2 раз. Зарегистрированными случаями высокого загрязнения атмосферного воздуха сероводорода в 2015 году подверглись более 0,33 млн, а в 2016 году более 1,6 млн. человек.

Современные методы очистки промышленных газов от сероводорода подразделяются, в соответствии с агрегатным состоянием поглотителя (сорбента), на сухие и мокрые способы. В качестве сухих поглотителей в промышленности широкое распространение получили гидрат оксида железа и активированный уголь, а в отдельных случаях – марганцевые руды [1,2].

Мокрые способы очистки газов от сероводорода подразделяются на окислительные, круговые и комбинированные. При окислительных процессах

применяют поглотители, окисляющие сероводород до элементарной серы. В комбинированных процессах очистки в качестве поглотителя применяется обычно раствор аммиака, образующий вместе с сероводородом при его каталитическом окислении, сульфат аммония. В круговых процессах применяют растворы щелочей, с которыми сероводород связывается в сульфиды, а затем отгоняется от поглотительного раствора в неизменном виде [3-5]. Общими недостатками абсорбционных методов является образование жидких стоков и громоздкость используемого оборудования.

Одним из эффективных способов очистки газовых выбросов является их адсорбция на микропористых сорбентах [6]. Такая технология обеспечивает содержание вредных веществ в уходящих газах на уровне нормативов удельных выбросов в атмосферу и исключает образование жидких стоков.

В работе 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 химводоподготовки КТЭЦ-1. Ежегодно десятки тысяч тонн шлама образуется на стадии предварительной очистки добавочной воды на тепловых электроцентралях и в котельных.

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

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама жидким натриевым стеклом, при последующем обжиге гранулы осыпаются; при большем соотношении происходит перерасход связующего. Образовавшиеся гранулы выдерживаются в печи при температуре 400°C в течение 3 часов [7,8]. Далее проводится охлаждение до комнатной температуры в эксикаторе.

Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа. Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоочистки, доступность, возможность регенерации, позволяют его использовать для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью [9,10].

Для исследования сорбционных свойств ГСМ 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 ГСМ.

Результаты исследования сорбционных свойств ГСМ по отношению к сероводороду показали, что адсорбционная емкость ГСМ реализуется в течение первых минут контакта и по истечению 16 минут процесс практически завершается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия. Адсорбционная емкость достигает 1,21 г/г по  $\text{H}_2\text{S}$ , что составляет 95% (масс.). На рис. 1 представлена зависимость сорбционной емкости ГСМ от времени.

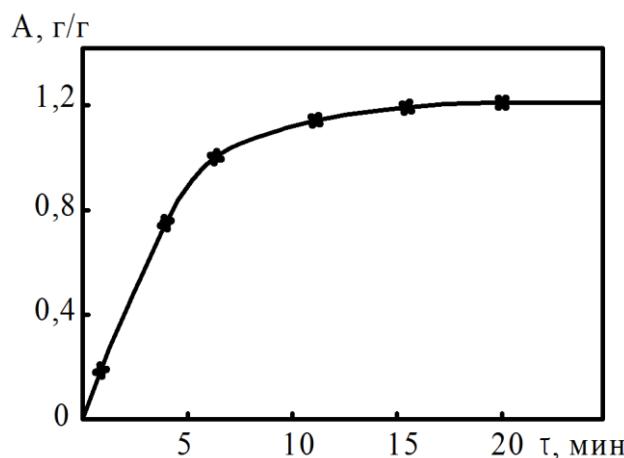


Рис. 1. Кинетическая зависимость процесса адсорбции сероводорода гранулированным сорбционным материалом.

Основные результаты исследований адсорбционных свойств ГСМ, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены с помощью изотермы адсорбции (рис. 2). Выпуклая форма изотермы адсорбции относится к типу I по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), соответствует изотерме Ленгмюра группы L-типа по классификации Смита и указывает на наличие в адсорбенте микропор [9].

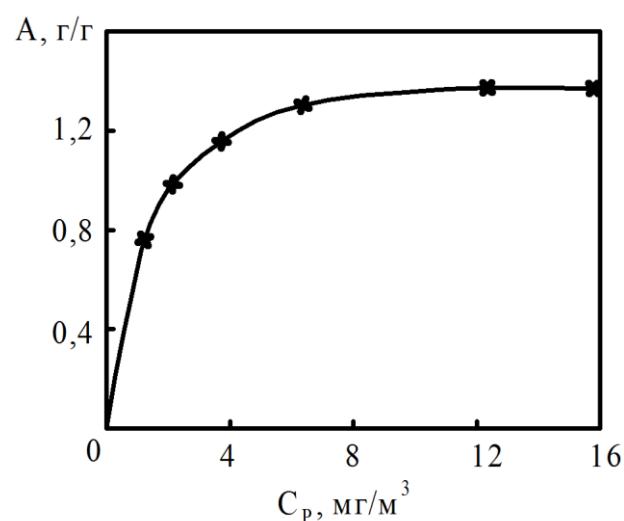


Рис. 2. Изотерма адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  гранулированным сорбционным материалом.

На базе проведенных исследований предложено усовершенствование существующей технологической схемы очистки газовых выбросов на открытом акционерном обществе «Казанский завод синтетического каучука» (КЗСК). Основными источниками выбросов сероводорода на КЗСК являются: производство полисульфидов, производство полимеров, производство тиокола и локальная очистка сточных вод [11].

Технология производства тиоколов оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как получение 1 тонны тиокола сопровождается образованием 4-5 тонн солей, содержащихся в 60 м<sup>3</sup> сточных вод, а также образованием газовых выбросов сероводорода концентрацией – 743 мг/м<sup>3</sup>. Приведенные ранее в статье недостатки абсорбционной очистки, такие как образование жидких стоков и громоздкость используемого оборудования, решается модернизацией технологической схемы очистки газовых выбросов. Предлагается в уже установленный корпус скруббера вместо колец Рашига загрузить сорбционный материал с неподвижным слоем - ГСМ. На рис. 3 представлена технологическая схема процесса производства тиокола с модернизацией очистки газовых выбросов от сероводорода в скруббере.

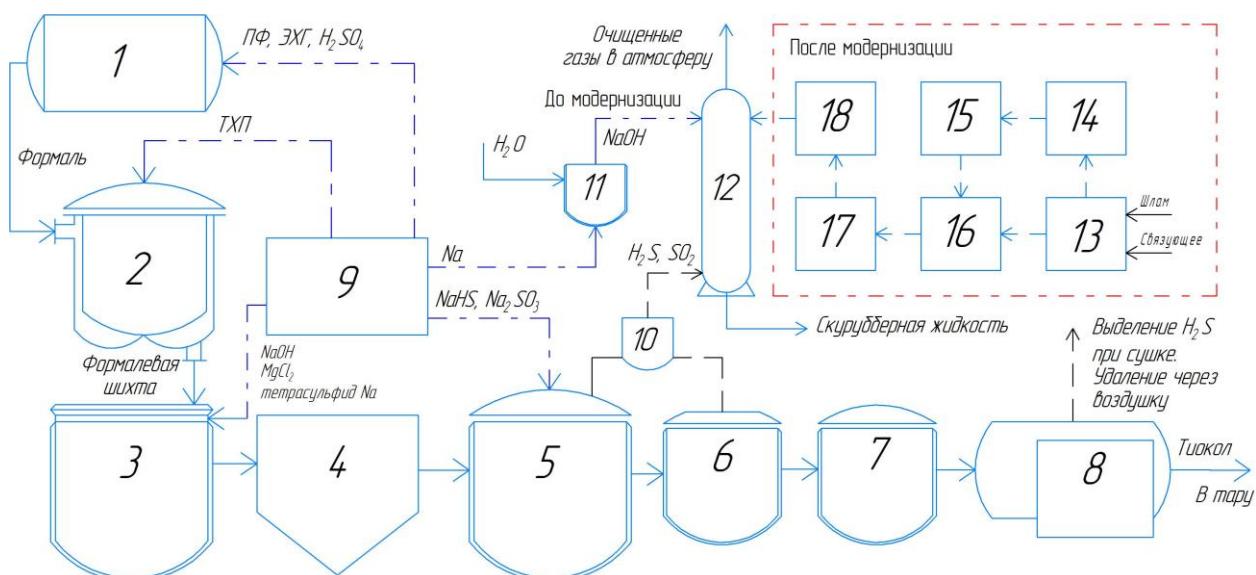


Рис.3 Технологическая схема процесса производства тиокола.

1 – реактор синтеза формалия, 2 – реактор получения шихты, 3 – реактор получения дисперсии (поликонденсация и десульфурирование), 4 – отстойник, 5 – реактор расщепления дисперсии, 6 – реактор коагуляции, 7 – аппарат осветления тиокола, 8 – аппарат конечной обработки продукта (центрифugирование, сушка, усреднение и фильтрация тиокола), 9 – склад реагентов, 10 – каплеотбойник, 11 – аппарат приготовления щелочи, 12 – скруббер, 13 – гранулятор-смеситель, 14 – муфельная печь, 15 – емкость для пропитки гранул, 16 – сушильная камера, 17 – бункер хранения готового сорбента, 18 – бункер подачи сорбента; ПФ – параформальдегид, ЭХГ – этиленхлоргидрин, ТХП – трихлорпропан.

На базе проведенных исследований произведен расчет экономического и экологического эффекта модернизации технологической схемы очистки газовых выбросов от сероводорода линии производства тиокола КЗСК. Общий предотвращенный экологический ущерб составит 240,722 тыс.руб/год.

### Список литературы

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ОООТИД "Альянс", 2004. 753 с.
2. Хуснутдинов А.Н. Ресурсосберегающая технология очистки промышленных газовых выбросов от сероводорода / А.Н. Хуснутдинов, Л.А. Николаева // сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018». 2018. С. 1239-1241.
3. Кормина Л.А. Проблемы защиты воздушного бассейна в коксохимической промышленности // Ползуновский вестник. 2013. №1. С.261-262.
4. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка дымовых газов котельной карбонатным шламом ТЭС / Л.А. Николаева, А.Н. Хуснутдинов // Мат. док-в XI НТК «Гидроэнергетика. Гидротехника. Новые разработки и технологии». 2017. С. 178.
5. Jacques F. Physical adsorption: experiment, theory and applications. Springer, 1997. 619 р.
6. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
7. 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.
8. Крылов И.О. Влияние термической обработки на сорбционные и катализитические свойства шунгитовых пород / И.О. Крылов, И.Г. Луговская, В.В. Коровушкин, Д.Б. Макеев // Экология и промышленность России. 2008. № 10. С. 24-27.
9. Николаева Л.А. Исследование процесса адсорбции оксидов азота из дымовых газов котельной / Л.А. Николаева, А.Н. Хуснутдинов // «Теплоэнергетика». 2018. №8. С. 96-100.
10. Николаева Л.А. Очистка газовых выбросов предприятий химической промышленности карбонатным шламом / Л.А. Николаева, А.Н. Хуснутдинов // «Экология и промышленность России». 2018. 22(8). С.14-18.
11. 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.