

A  
B49

На правах рукописи

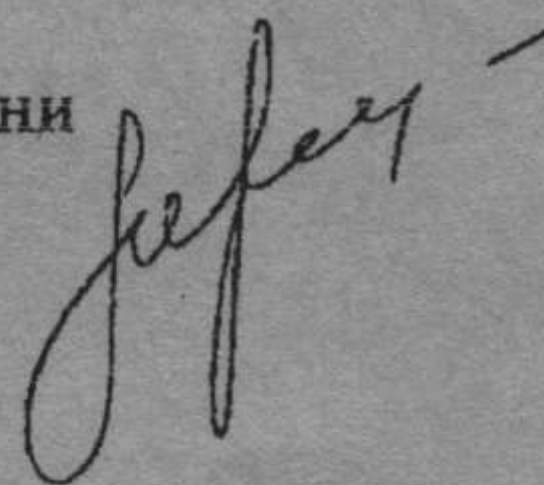
Винокурова Мария Вячеславовна

Оценка воздействия на качество окружающей среды  
серу- и фторсодержащих газов  
и разработка метода их санитарной очистки

Специальность: 11.00.11. Охрана окружающей среды и рациональное  
использование природных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Екатеринбург 2000



На правах рукописи

Винокурова Мария Вячеславовна

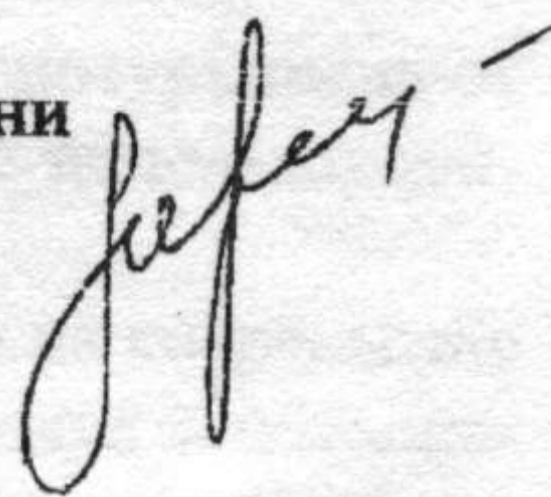
Оценка воздействия на качество окружающей среды  
серу- и фторсодержащих газов  
и разработка метода их санитарной очистки

Специальность: 11.00.11. Охрана окружающей среды и рациональное  
использование природных ресурсов



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Екатеринбург 2000



А  
В49

Диссертационная работа выполнена на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы Уральской государственной лесотехнической академии

Научный руководитель – кандидат химических наук, профессор,  
действительный член РЭА  
заслуженный эколог Российской  
Федерации Липунов И. Н.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,  
почетный член РАЕН, заслуженный  
деятель науки РФ Шаевич А.Б.

доктор технических наук, профессор,  
действительный член РАИИ,  
заслуженный деятель науки и техники РФ  
Ярошенко Ю. Г.

Ведущая организация НИИ «Энергоцветмет»

Защита диссертации состоится «25» мая 2000 г. в 14<sup>00</sup> часов в ауд. 1 – 401 на заседании диссертационного совета Д 063.35.02 в Уральской государственной лесотехнической академии по адресу: 620032, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГЛТА.

Автореферат разослан «19» апреля 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.т.н., доцент

Никулина Г.В.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность.

Охрана атмосферного воздуха приобретает особую важность в связи с тем, что его загрязнение действует не только непосредственно, но и является источником вторичного загрязнения поверхностных вод, почв и растительности. В законе РФ от 04.05.99 года № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» сказано, что «атмосферный воздух является жизненно важным компонентом окружающей природной среды, неотъемлемой частью среды обитания человека, растений и животных». Особенно остро проблема загрязнения окружающей природной среды специфическими соединениями стоит в Уральском старопромышленном регионе, в котором, в связи с чрезмерной концентрацией производства и последствиями предшествующего экстенсивного природопользования естественные экосистемы почти полностью замещены измененной в результате антропогенной деятельности средой. В малых городах Красноуральске и Полевском социально-экономические проблемы стоят на одном уровне со специфическими экологическими проблемами. В связи с чем появляется острая необходимость изучения хозяйственной деятельности человека в новых условиях среды обитания, воздействия техногенной среды на организм человека и разработки эффективных мероприятий, направленных на сокращение выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду. Большую опасность для окружающей среды и живого организма представляют оксид серы (IV) и фториды, являющиеся основными компонентами газовых выбросов соответствующих промышленных производств. В настоящее время основным способом борьбы с загрязнением атмосферы являются целевые мероприятия. Достигнута высокая эффективность пылеулавливания, позволяющая задерживать до 99% отходов пыли в выбросах в атмосферу. По газообразным соединениям подобной эффективности пока не достигнуто, в том числе и при санитарной очистке отходящих газов от  $SO_2$  и сопутствующих компонентов.

Целью диссертационной работы является изучение уровней загрязнения объектов окружающей среды малых городов старопромышленного Уральского региона таких, как Полевской и Красноуральск серу- и фторсодержащими выбросами и разработка эффективных методов предотвращения поступления загрязняющих веществ в окружающую среду.

Поставленная цель включала решение следующих конкретных задач:

1. Оценка существующего уровня загрязнения атмосферного воздуха серу- и фторсодержащими промышленными выбросами;
2. Оценка воздействия серу- и фторсодержащих выбросов на уровень загрязнения объектов окружающей среды гг. Полевской и Красноуральск;
3. Оценка рисков здоровью населения гг. Полевского и Красноуральска от воздействия серу- и фторсодержащих промышленных выбросов с использованием данных об уровнях заболеваемости населения;
4. Разработка природоохранных мероприятий, направленных на сокращение выбросов серу- и фторсодержащих соединений в атмосферный воздух и повышение эффективности санитарной очистки отходящих газов от  $SO_2$ .



**Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые на основе комплексных расчетов рассеивания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городов были получены данные об уровнях загрязнения объектов окружающей среды гг. Полевского и Краснотурьинска

2. Подтверждена адекватность математической модели при сопоставлении полученных расчетным путем максимально разовых и среднегодовых концентраций серу- и фторсодержащих соединений при сопоставлении с данными наземного мониторинга

3. На основе проведенных исследований установлены корреляционные зависимости между уровнем загрязнения атмосферного воздуха городов и состоянием здоровья населения с использованием зарубежных и отечественных методик.

4. Выявлены основные источники загрязнения окружающей среды серу- и фторсодержащими соединениями в указанных городах.

5. Разработана и внедрена технология санитарной очистки отходящих газов производства плавиковой кислоты на предприятии Акционерное общество «Полевской криолитовый завод» (АО «ПКЗ») и электролизного производства на предприятии Открытое акционерное общество «Богословский алюминиевый завод» (ОАО «БАЗ»).

Практическая значимость работы заключается в разработке методологии комплексных расчетов уровня загрязнения объектов окружающей среды в малых городах Уральского старопромышленного региона для оценки риска здоровью населения и оценки эффективности мероприятий, направленных на сокращение поступления серу- и фторсодержащих загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Комплексные расчеты уровней загрязнения объектов окружающей среды были использованы Екатеринбургским медицинским научным центром профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий Министерства здравоохранения Российской Федерации при оценке влияния выбросов на здоровье населения, предприятиями АО «ПКЗ» и ОАО «БАЗ», Государственным комитетом по охране окружающей среды Свердловской области и Областным центром Государственного и санитарно-эпидемиологического надзора в Свердловской области при принятии решений о возможности реконструкции указанных производств. Разработанная технология санитарной очистки отходящих газов производства плавиковой кислоты от  $SO_2$  на предприятии Акционерное общество «Полевской криолитовый завод» (АО «ПКЗ») защищена Свидетельством на полезную модель № 9760 по заявке № 98120006 от 02.11.98г. По результатам проведенных исследований выдано Техническое задание на проектирование второй ступени мокрой газоочистки отходящих газов электролизного производства алюминия на предприятии ОАО «БАЗ».

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Оценка состояния качества объектов окружающей среды городов Полевского и Краснотурьинска Уральского старопромышленного региона на основе комплексных расчетов загрязнения атмосферного воздуха.

2. Закономерности процесса сорбционной очистки отходящих газов от  $SO_2$  в присутствии сопутствующих компонентов производства плавиковой кислоты и электролизного производства алюминия.



3. Влияние условий регенерации (окисления и осаждения) на состав отработанных абсорбционных растворов.

4. Технология санитарной очистки от  $\text{SO}_2$  серу- и фторсодержащих газов в двухступенчатом аппарате ударно-инерционного действия (УИПК).

#### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации публиковались и докладывались на Первом всероссийском научном молодежном симпозиуме «Безопасность биосферы – 97» (Екатеринбург, 1997г.), Второй выставке и научно-технической конференции по переработке техногенных образований «Техноген-98» (Екатеринбург, 1998г.), научно-практической конференции «Охрана атмосферного воздуха: системы мониторинга и защиты» (Пенза, 1999г.) и на ежегодном научно-практическом семинаре на международной выставке «Уралэкология» (Екатеринбург, 1998-2000г.).

#### **Публикации.**

Основные результаты диссертации изложены в 8 публикациях, в том числе 2 статьи, 1 заявке на полезную модель.

#### **Объем и структура работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка литературы из 136 наименований, 11 приложений; изложена на 193 стр. текста, включая 38 табл. и 39 рис.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней представлены анализ основных источников и характера воздействия серу- и фторсодержащих газовых выбросов на природные компоненты и человека. Рассмотрены современные подходы в оценке риска здоровью человека в зоне техногенного влияния. Дан критический анализ известных технологических и технических методов снижения воздействия  $\text{SO}_2$  и  $\text{HF}$  на природные компоненты и человека. Во второй главе приведена характеристика основных объектов исследования городов Полевской (АО «ПКЗ») и Краснотурьинск (ОАО «БАЗ») и описание основных методов и методик оценки воздействия серу- и фторсодержащих газовых выбросов и проведения эксперимента по абсорбционному поглощению и анализу состава фаз. Объектами исследования являются источники техногенных образований – крупные промышленные предприятия городов Полевской и Краснотурьинск Свердловской области. Данный выбор объясняется сложной экологической ситуацией в районах размещения городов, отнесенных областным законодательством к городам с наиболее тяжелой экологической обстановкой, связанной с расположением на территории городов крупных градообразующих предприятий - криолитового завода (г.Полевской) и алюминиевого завода (г. Краснотурьинск), и вносящих существенный вклад в загрязнение природных объектов (атмосферного воздуха, поверхностных водоемов, почв и снежного покрова). Контроль за загрязнением атмосферного воздуха городов осуществляется на стационарных постах Уральского территориального управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды – три и два поста соответственно. На постах в атмосферном воздухе среди прочих определяются оксид серы (IV), фтористый водород, хорошо и плохо растворимые фториды, пыль, взвешенные вещества. Данные наблюдений



за 5 лет (1993-1997 годы) свидетельствуют о наличии значительных превышении максимально разовых и среднегодовых концентраций санитарно-гигиенических нормативов. Среднегодовые концентрации, характеризующие длительное воздействие оксида серы (IV) и фтористого водорода на здоровье человека и окружающую среду стабильно превышают среднегодовые нормативы в 4-5 раз. Максимально разовые концентрации по  $SO_2$  превышает в 1,7-6,8 раза в ряде проб, по фтористому водороду они превышали максимально разовый регламент в 1,9 - 4,9 раза в г. Краснотурьинске и до 6,2 раз в г. Полевском. Основными предприятиями, оказывающими влияние на уровень загрязнения атмосферного воздуха жилой застройки г. Полевского являются АО «Полевской криолитовый завод» (АО «ПКЗ»), ОАО «Северский трубный завод» (ОАО «СТЗ»), завод «ЖБИ», «Полевской металлофурнитурный завод», «Полевской машиностроительный завод» и др. Основными источниками загрязнения воздуха в городе являются ОАО «БАЗ» - около 65% всех выбросов и Богословская ТЭЦ - 30%. Остальное приходится на долю автотранспорта и предприятий местной промышленности.

Уровни загрязнения почв, снежного покрова, поверхностных и подземных вод, растительности в районе размещения АО «ПКЗ» и г. Краснотурьинска в районе размещения ОАО «БАЗ» отражают влияние ежегодно поступающих серу- и фторсодержащих промышленных выбросов и могут служить показателями эффективности проводимых на заводе мероприятий по их сокращению.

В работе оценен уровень воздействия газовых выбросов предприятий АО «ПКЗ» и ОАО «БАЗ» на состояние естественных лесных сообществ. В ближайших окрестностях электролизного производства ОАО «БАЗ» и производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ» наблюдается полная деградация естественных лесных сообществ: поражения растений проявляются в ряде симптомов, например, хлорозе, появлении некротических пятен по периферии листьев или хвои, неправильном развитии плодов и побегов, иногда - в характерных признаках угнетения роста - изменении формы вершин деревьев, в крайнем случае - усыхании (суховершинность, усыхание ветвей). Острое поражение хвои, как результат залповых выбросов, особенно часто встречается на деревьях, растущих в 0,5-4,0 км от производственных корпусов завода. Степень повреждения зависит от концентрации химических веществ в атмосфере, длительности их действия, вида и физического состояния растений. Нормализация состояния биогеоценозов отмечается на значительном удалении от производственных корпусов предприятий.

Строительство промышленных предприятий в черте города без учета воздействия загрязнений окружающей природной среды привело к глубоким нарушениям в природной среде вокруг городов, что безусловно оказывает влияние и на здоровье населения. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что среди взрослого населения городов Полевского и Краснотурьинска высокую распространенность в сравнении с региональными контрольными показателями получили такие экологически обусловленные заболевания как новообразования, болезни органов дыхания и болезни нервной системы и органов чувств. Среди подростков значительную распространенность по сравнению со средне региональными показателями получили болезни нервной системы и органов чувств (в 1,9-2,7 раза) и болезни мочеполовой системы (в 1,3 раза). Серьезную озабоченность вызывает ухудшающееся здоровье детского населения, являющегося



группой повышенного риска в связи с более высокой чувствительностью к вредному воздействию факторов окружающей среды в силу физиологических особенностей – более высокая, чем у взрослых дозовая нагрузка на вес тела при более низких способностях к детоксикации и выведению. По результатам проведенного анализа заболеваемости значительную распространенность (по сравнению с региональными контрольными показателями) приобретают также болезни нервной системы и органов чувств, органов дыхания и новообразования. Результаты оценки приведенных техногенных нагрузок в городах Полевском и Краснотурьинске Свердловской области и их окрестностей, наносимых предприятиями АО «ПКЗ» и ОАО «БАЗ», подтверждают наличие неблагоприятной экологической обстановки, дальнейшего ухудшения которой следует ожидать в будущем.

В третьей главе проведены результаты комплексного расчета рассеивания загрязняющих веществ и представлены результаты оценки воздействия серу- и фторсодержащих газовых выбросов на качество атмосферного воздуха и население городов. Проведение такой оценки по данным моделирования распределения загрязняющих веществ вызвано необходимостью выделения вклада производств плавиковой кислоты (АО «ПКЗ») и электролизного производства алюминия (ОАО «БАЗ») в общее загрязнение атмосферы городов. При проведении расчета рассеивания учитывался более полный объем информации по изменению метеословий на контролируемой территории; параметрам и типам источников выбросов одноименных загрязняющих веществ в городах; влияние рельефа местности и застройки территории. Отмечается, что по результатам анализа и сопоставления расчетных данных приземных концентраций с данными наземного мониторинга можно формировать определенные технические мероприятия, направленные на сокращение выбросов серу- и фторсодержащих соединений и минимизацию их воздействия. Уровень загрязнения атмосферного воздуха, создаваемый существующими выбросами производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ», определен по  $SO_2$ , HF, взвешенным веществам, а также по  $SO_2$  и HF с учетом эффекта суммации и по плохо растворимым фторидам и HF с учетом эффекта потенцирования. При выполнении моделирования распределения загрязнений в атмосфере была использована модель атмосферной диффузии, реализованная в программном продукте УПРЗА «Эколог» версия 2.20. Расчет рассеивания был проведен в точках городов, соответствующих плотности населения 1000 человек, в том числе в точках расположения постов наблюдения за уровнем загрязнения.

Для выявления вклада отдельных предприятий и источников выбросов в максимально-разовую концентрацию в каждой точке с использованием программы "Эколог" были определены источники, дающие вклад в концентрацию более 90%, и рассчитаны значения максимально-разовых концентраций от этих источников в каждой расчетной точке. В диссертационной работе установлена корреляция полученных данных моделирования уровня загрязнения атмосферного воздуха городов с данными наземного мониторинга. Накопление вредных веществ свидетельствует о зональном распределении серу- и фторсодержащих соединений.

Проведенная оценка воздействия серу- и фторсодержащих выбросов АО «ПКЗ» и ОАО «БАЗ» на качество окружающей среды обосновывает необходимость оздоровления окружающей среды в промышленных городах Полевской и Краснотурьинск, для обеспечения которой необходимо выполнение ряда техни-



ческих и санитарно-технических мероприятий по сокращению валовых выбросов серу- и фторсодержащих соединений:

- совершенствование технологических процессов с целью сокращения поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух (например, осуществление перевода производства алюминия на электролизеры с обожженными анодами; внедрение систем автоматизированного питания глиноземом и централизованной раздачи глинозема для ОАО «БАЗ» или для АО «ПКЗ» - шире использовать искусственный холод при производстве плавиковой кислоты для повышения эффективности абсорбции фтористого водорода и др.);

- обеспечение эффективной санитарной очистки промышленных выбросов (например, обеспечить щелочное орошение мокрых аппаратов газоочистки); - организация надлежащих санитарно-защитных зон промышленных предприятий (например, расселение жилых массивов, попавших в санитарно-защитную зону предприятия; озеленение газоустойчивыми породами растительности и др.).

Четвертая глава посвящена изучению механизма абсорбционного поглощения  $SO_2$  из серу- и фторсодержащих выбросов различными поглотителями; получению зависимостей равновесных концентраций  $SO_2$  в насыщенных сульфит-бисульфитных растворах различных поглотителей и парциальных давлений  $SO_2$  над растворами; разработке условий регенерации отработанных абсорбционных растворов.

Для санитарной очистки от  $SO_2$  многокомпонентных газовых выбросов производства плавиковой кислоты (табл. 1) предложен абсорбционный метод.

Таблица 1

Компонентный состав отходящих газов производства плавиковой кислоты

Компонентный состав	Концентрация, г/нм <sup>3</sup>
$SO_2$	20,0 – 90,0
HF	0,020 – 0,140
$CO_2$	80,0 – 130,0
CO	18,0 – 50,0
$H_2$	0,200 – 0,500
Сумма органических веществ по углероду	20,0 – 40,0

С целью выбора оптимальных условия проведения абсорбционного поглощения  $SO_2$  из отходящих газов были изучены зависимости эффективного поглощения  $SO_2$  из реальных газов от pH и температуры реакционной среды в условиях постоянно изменяющегося объема пропускаемого газа динамическим методом. Изучение абсорбционного поглощения  $SO_2$  проводилось в интервале изменения pH среды от 13,0 до 3,0-4,0 при температуре 30,40,50° С с использованием различных типов абсорбентов (вода, оборотная вода второго оборотного цикла с pH 10-12, известковая суспензия и содовые растворы с концентрацией 10, 20, 50 и 100 г/л). Для расчета применяемого оборудования и разработки оптимального технологического режима процесса санитарной очистки отходящих газов замерялась величина упругости паров  $SO_2$  над раствором поглотителя и получены зависимости упругости паров и концентрации  $SO_2$  от температуры (рис. 1-2).



В качестве щелочных абсорбентов в настоящей работе использовались известковый и содовый растворы. В процессе поглощения  $\text{SO}_2$  растворами солей щелочных и щелочно-земельных металлов соотношение концентрации ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{HSO}_3^-$  определяют упругость паров  $\text{SO}_2$  над абсорбентом и эффективность процесса очистки. Согласно полученным экспериментальным данным (рис.3,4) зависимость  $\lg P_{\text{SO}_2}$  от pH в присутствии сопутствующих примесей в отходящих печных газах описывается прямыми линиями с одинаковыми углами наклона при использовании в качестве абсорбента суспензии извести для всех исследованных температур:

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 1,7 \lg C_{\text{pSO}_2} + 0,0221T - \frac{2100}{T} - 0,725 \quad (5)$$

Дифференциальная теплота растворения  $\text{SO}_2$  из серу- и фторсодержащих газов в суспензии извести составляет 9,6 ккал/моль.

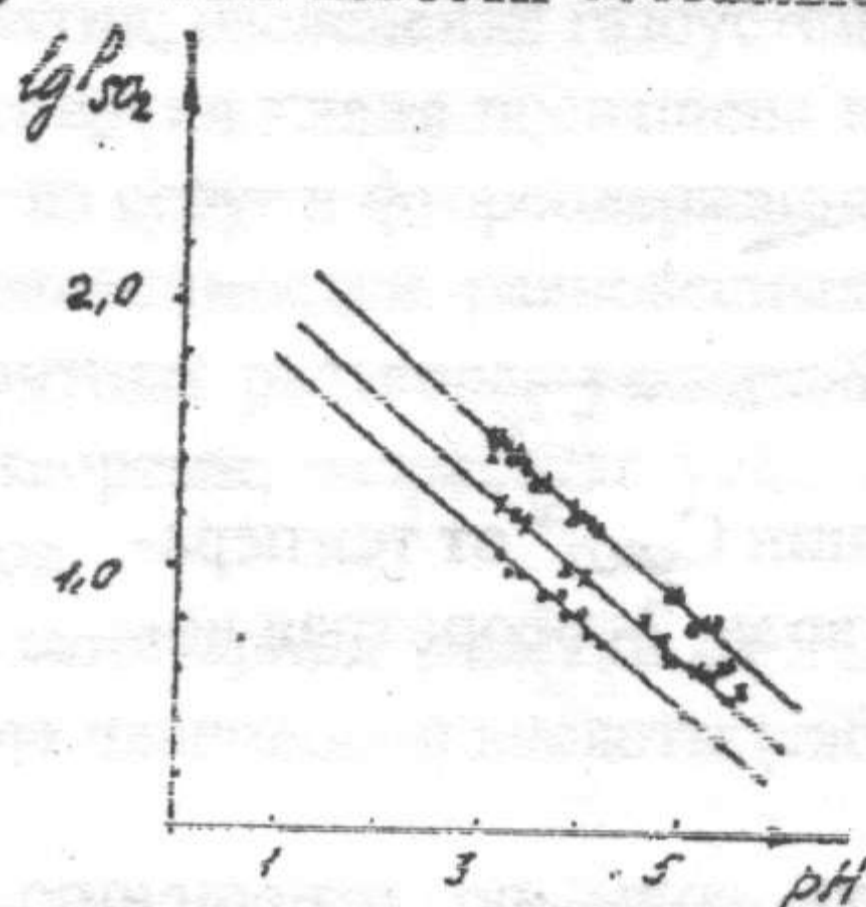


Рис.3. Зависимость парциального давления паров  $\text{SO}_2$  над насыщенным раствором от pH: pH: 1 – 303 К; 2 – 313 К; 3 – 323 К.

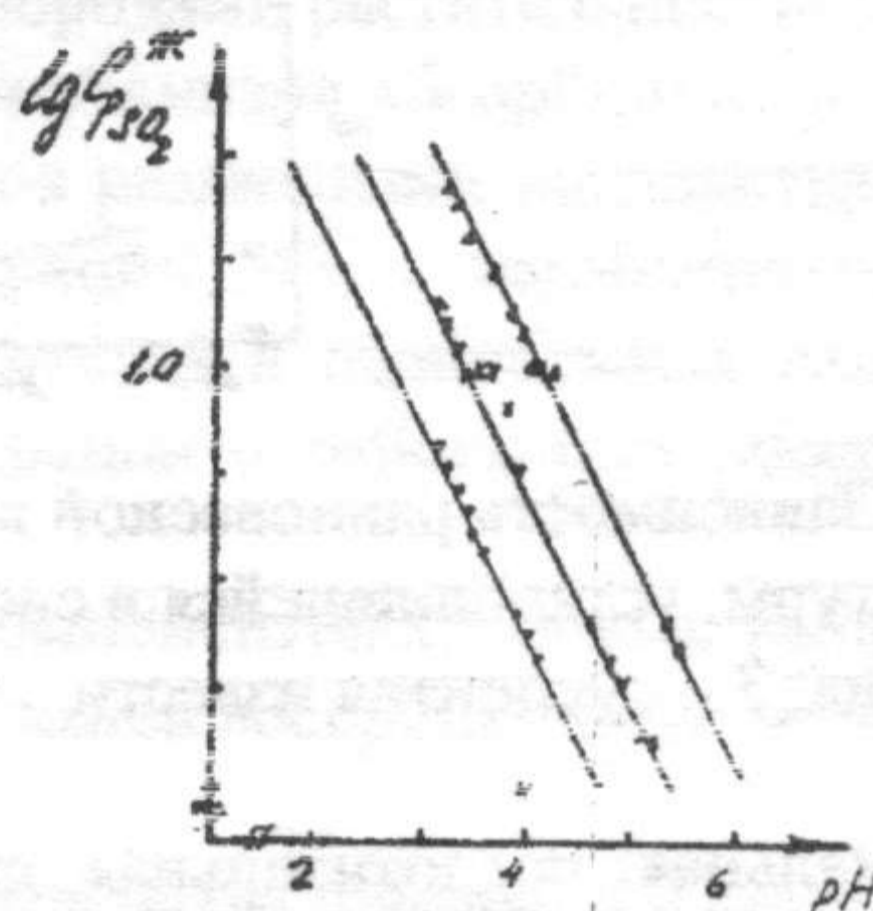


Рис.4. Зависимость равновесной концентрации  $C_{\text{pSO}_2}^*$  от pH: 1 – 303 К; 2 – 313 К; 3 – 323 К.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в присутствии фторид-ионов для обеспечения высокого коэффициента извлечения  $\text{SO}_2$  из отходящих газов суспензией извести необходимо поддерживать pH системы не ниже 7. При pH = 4-5 снижение эффективности абсорбции связано с возрастанием равновесного давления паров  $\text{SO}_2$  над раствором за счет уменьшения емкости сорбента. Считается, что в процессе абсорбции содовыми растворами равновесное давление паров  $\text{SO}_2$  над абсорбентом пренебрежимо мало, данные проведенных исследований для многокомпонентных систем свидетельствуют о необходимости контроля концентрации  $\text{SO}_2$  над поглотителем в условиях повышения экологических требований к уровню загрязнения атмосферного воздуха  $\text{SO}_2$ . Зависимость упругости паров и равновесной концентрации  $\text{SO}_2$  от температуры (рис.2,5-6) над насыщенным сульфит-бисульфитным раствором соответственно для различных концентраций исходного содового раствора описываются следующими эмпирическими выражениями:

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10 г/л

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 1,71 \lg C_{\text{pSO}_2} + 0,0251T - \frac{2200}{T} - 3,0891 \quad (6)$$



2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 20 \text{ г/л}$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 1,39 \lg C_{\text{pSO}_2} + 0,0204T - \frac{2200}{T} - 1,705 \quad (7)$$

3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 50 \text{ г/л}$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 1,293 \lg C_{\text{pSO}_2} + 0,0191T - \frac{2200}{T} - 1,733 \quad (8)$$

4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 100 \text{ г/л}$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 1,39 \lg C_{\text{pSO}_2} + 0,0204T - \frac{2200}{T} - 2,716 \quad (9)$$

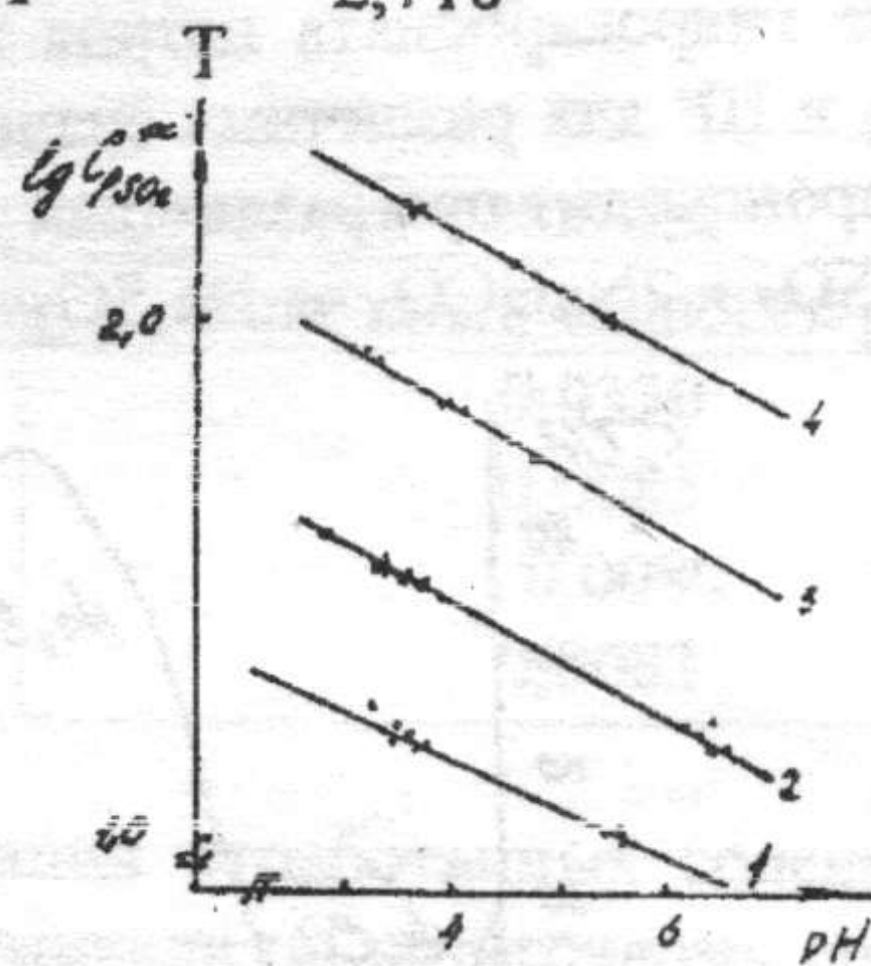
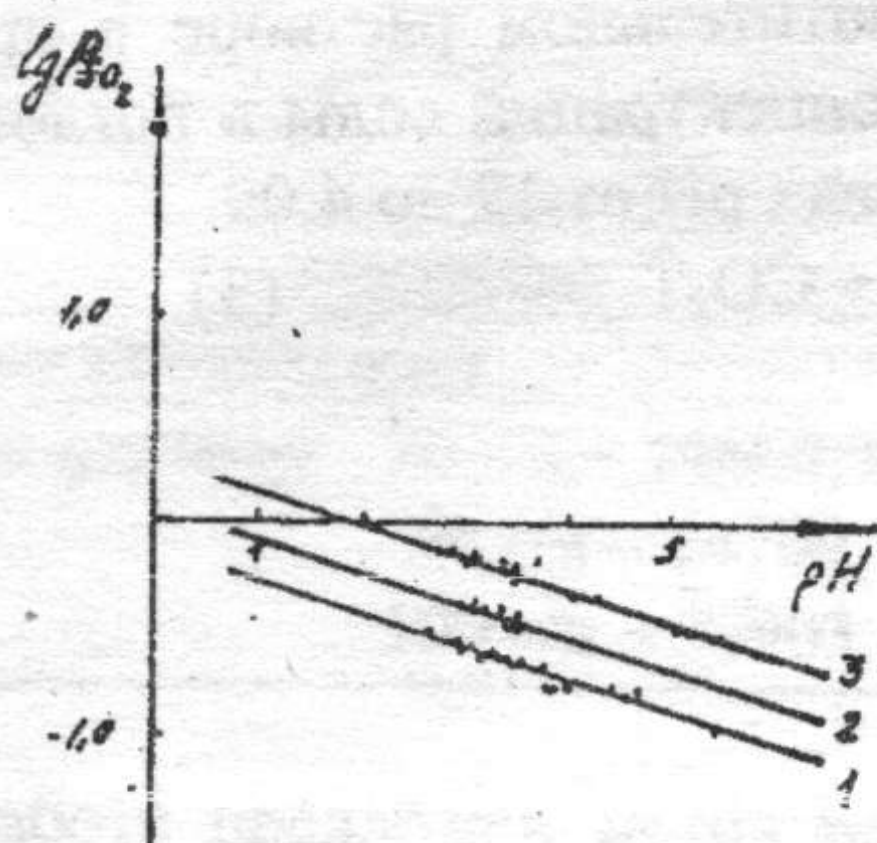


Рис.5. Зависимость парциального давления паров  $\text{SO}_2$  над насыщенный раствором от pH: 1- 303 К; 2- 313 К; 3- 320 К.

Рис.6. Зависимость равновесной концентрации  $C_{\text{pSO}_2}^*$  от pH в системе  $\text{SO}_2 - \text{HF} -$  содовый раствор: 1 - 10 г/л; 2-20 г/л; 3-50 г/л; 4-100 г/л.

Дифференциальная теплота растворения  $\text{SO}_2$  из серу- и фторсодержащих газов в содовых растворах составляет 10,05 ккал/моль. Результаты исследований состава газообразной и жидкой фаз показали, что удовлетворительная эффективность поглощения  $\text{SO}_2$  порядка 94 - 98 % наблюдается при pH поглотительного раствора в пределах 12,0 - 7,0 и сопровождается протеканием реакций с образованием преимущественно  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а в кислой среде -  $\text{NaHSO}_3$ .

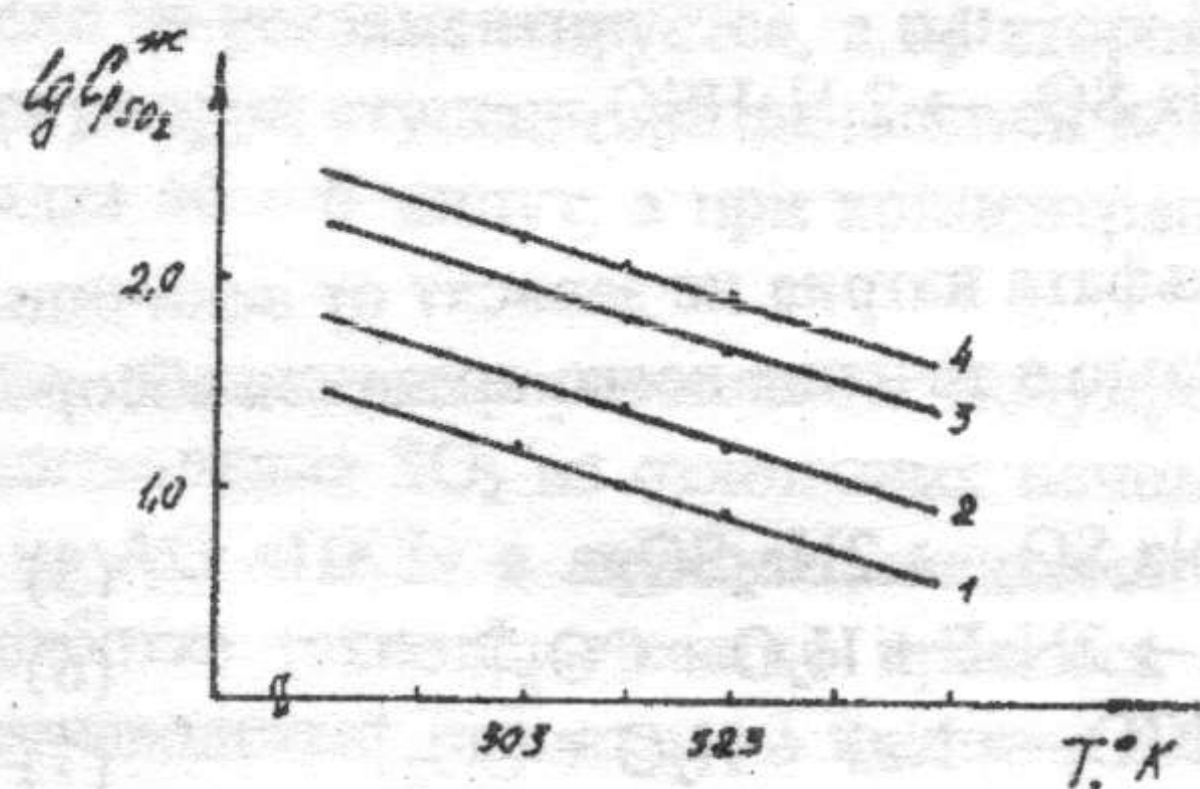
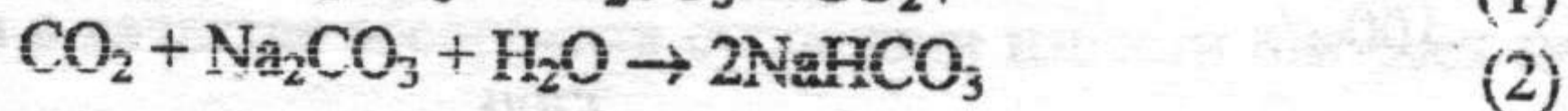
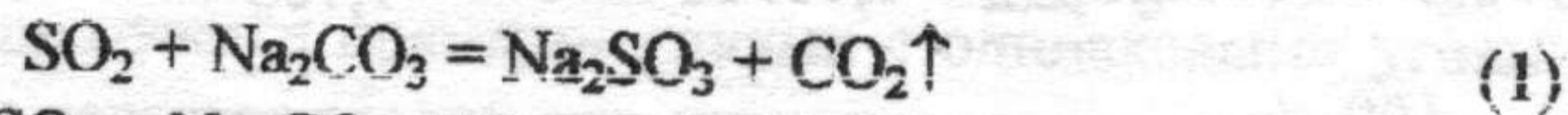


Рис.7. Зависимость равновесной концентрации  $C_{\text{pSO}_2}^*$  от температуры, установившейся в системе  $\text{SO}_2 - \text{HF} -$  содовый раствор: 1-10 г/л; 2-20 г/л; 3-50 г/л; 4-100 г/л.



Образование  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  незначительно (рис.8). При переходе в кислую область одновременно с изменением химического состава поглотительного раствора резко снижается эффективность абсорбционного поглощения  $\text{SO}_2$  до 50–30%. При pH 10,0 – 7,5 происходит образование сульфита и гидрокарбоната натрия независимо от концентрации исходного содового раствора:



Разрушение гидрокарбоната натрия в поглотительном растворе в процессе абсорбции  $\text{SO}_2$  и HF для различных значения концентраций соды в поглотительном растворе происходит при различных значениях pH от 12 до 4,0:

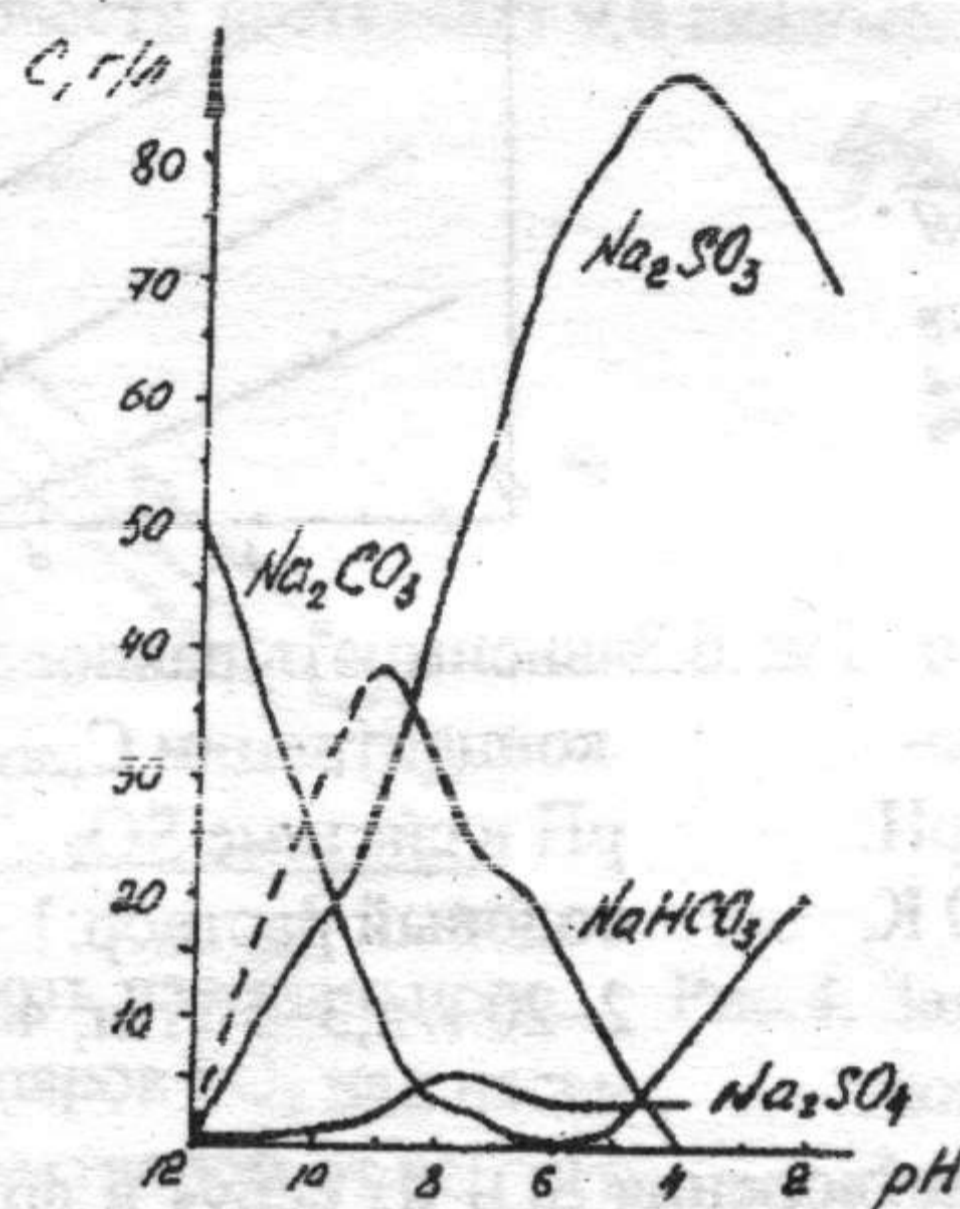
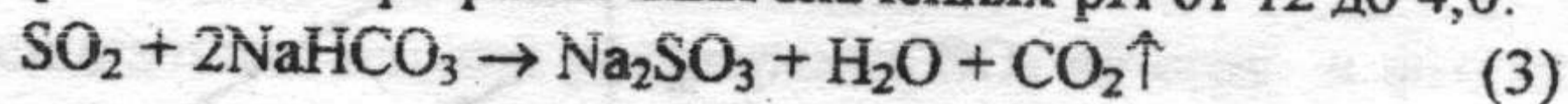
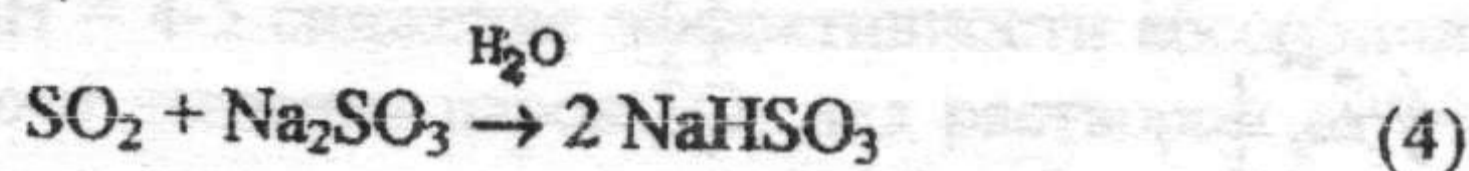
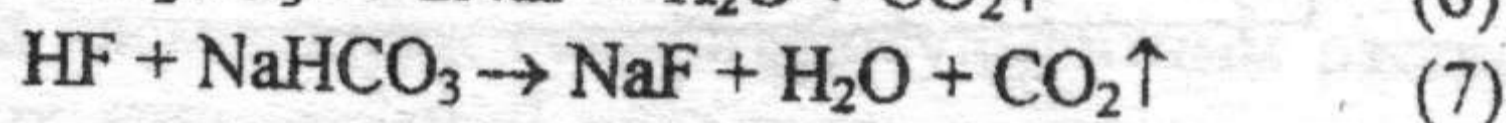
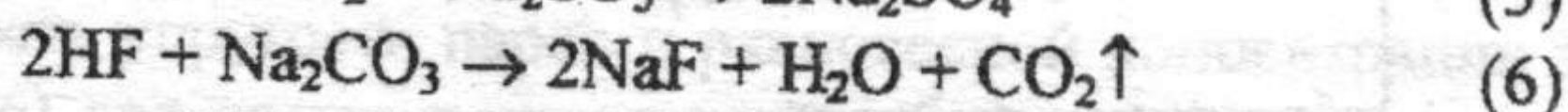
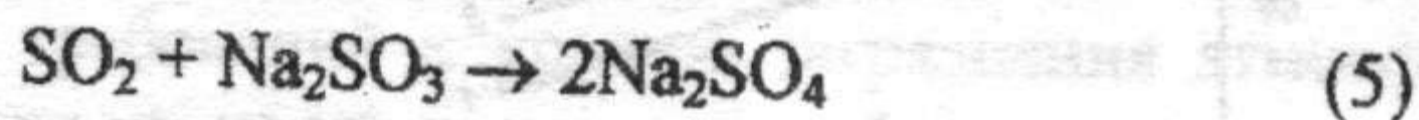


Рис. 8. Изменение состава отработанных растворов (исходное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 50 г/л) в зависимости от значений pH.

Дальнейшее снижение pH крайне нежелательно, хотя поглощение  $\text{SO}_2$  происходит с образованием бисульфита натрия:



Образование фторида и сульфата натрия не зависят от величины pH и протекают с одинаковой интенсивностью в течение всего процесса абсорбционного поглощения:



Так как в сложных химических системах не всегда очевидно параллельно или последовательно и в какой последовательности образуются те или иные продукты реакции, описание системы неполное и известна только зависимость изменения количества одного компонента от времени, то из кинетических данных оп-



ределяли только сумму констант скоростей реакций накопления серосодержащих соединений в отработанных растворах (табл. 2).

Значения констант скоростей реакций свидетельствуют о наличии мешающего влияния  $\text{CO}_2$ , поступающего вместе с отходящими газами и образующегося в результате протекания реакций (1) в абсорбционных системах с использованием содовых растворов в качестве поглотителя. В состоянии, соответствующем равновесному поглощению  $\text{SO}_2$  из реальных печных газов АО «ПКЗ», протекает реакция:

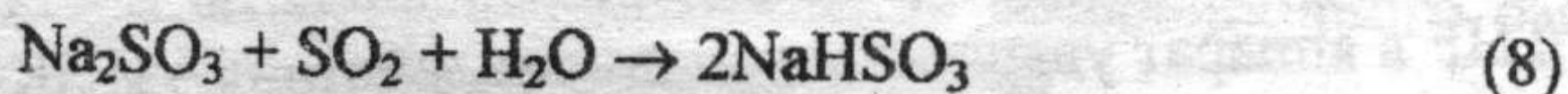


Таблица 2

Значение констант скоростей реакций

Абсорбент	Константа скорости реакции
Известковая суспензия	0,0330
Содовый раствор: 20 г/л – 14666,38	0,0085
50 г/л – 14709,13	0,0080
100 г/л – 30903,75	0,0083

В работе предложен метод регенерации отработанных солевых растворов, эффективность регенерации которых оценивали по остаточному содержанию соединений  $\text{SO}_3^{2-}$ . Выбор реагента – осадителя и разработку условий регенерации проводили на модельных растворах и реальных отработанных абсорбционных растворах АО «ПКЗ». Установлено, что в процессе абсорбции  $\text{SO}_2$  величину pH следует контролировать каждый час и при достижении значения 7,0 – 6,0 отработанные солевые растворы должны быть отправлены на регенерацию, которую проводят 15 % раствором суспензии извести в две ступени. На первой ступени проводится предварительная обработка раствором извести в 10 % избытке расчетного количества реагента до pH=8,0, при которой происходит нейтрализация свободного  $\text{SO}_2$  и переход бисульфита натрия в сульфит. На второй ступени полное осаждение серосодержащих соединений, сопровождающееся окислением кислородом воздуха, для чего в реакционный объем подается известковое молоко в соотношении 1: 1,3 до величины pH не ниже 10 – 11. Время реагентной обработки на первой ступени не регламентируется, а на второй ступени составляет порядка 30 – 40 мин. и на второй ступени при начальной концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  50 – 100 г/л составляет порядка 40 – 6 минут, а при концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  150 г/л 1,5 – 2 часа соответственно.

Пятая глава посвящена проведению полупромышленных испытаний абсорбционного поглощения  $\text{SO}_2$  из отходящих печных газов производства плавиковой кислоты на АО «ПКЗ» в двухсекционном аппарате ударно-инерционного действия и разработке технологического процесса очистки серу- и фторсодержащих газов производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ» от  $\text{SO}_2$ . Балансовые опыты абсорбционного поглощения  $\text{SO}_2$  из выбросных газов печного цеха ОА «ПКЗ» были проведены на полупромышленной установке с использованием опытного образца аппарата УИПК-Г-2С-40 производительностью по газу 40 тыс.м<sup>3</sup>/час, выбранного в связи с отсутствием в аппарате форсуночного орошения; наличием резкого поворота газового потока в отвод прямоугольного сече-



ния, являющегося хорошим возбудителем парновихревого эффекта (эффект острой кромки). Щелевидность канала при данных соотношениях ширины и высоты обуславливает минимальный коэффициент местного сопротивления и создание условий для активного взаимодействия фаз, благодаря наличию в потоке турбулентных пульсаций при прохождении многофазного потока в канале подобной конструкции.

Обедненные по фтористому водороду отходящие газы из основной технологической системы получения плавиковой кислоты поступают на доочистку от  $\text{SO}_2$  и  $\text{HF}$  в аппарат ударно-инерционного действия УИПК-Г-2С-40 (1) с прямыми каналами, комбинированный, двух секционный (рис.9).

Газовый поток вводится во входную камеру, где силой газожидкостного трения сдирает верхний слой жидкости в количестве необходимом для проведения массообменного процесса. Вместе с жидкостью газ поступает в контактный канал, где происходит дробление захваченной жидкости в капли и пену, в результате чего образуется большая поверхность контакта. Далее газ набегает на смоченную преграду и поступает в каплеуловитель. При эксплуатации УИПК очень важно поддерживать постоянный уровень жидкости. В первой секции аппарата ведется орошение водой Нижне-Железянского пруда г. Полевского. После абсорбции водой частично очищенный газ поступает во вторую секцию, а отработанная вода используется в качестве абсорбента в системе получения продукционной плавиковой кислоты. Во второй ступени аппарата идет абсорбция  $\text{SO}_2$  содовым раствором с концентрацией активного компонента 50 г/л. Шлам из аппарата удаляется постоянным сливом, как через выходной патрубок, так и через регулятор уровня.

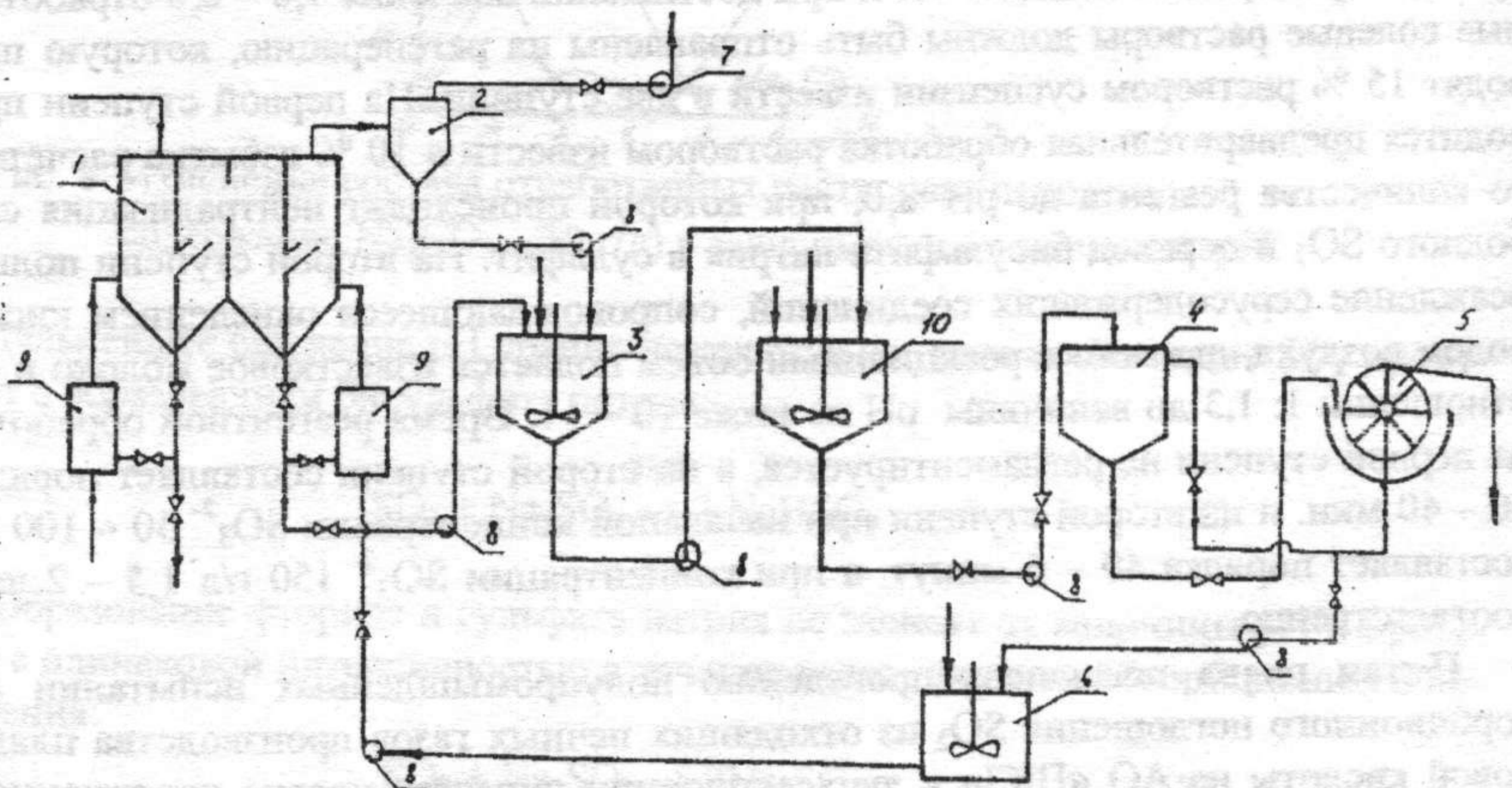


Рис. 9 – Технологическая схема очистки серо- и фторсодержащих газов от  $\text{SO}_2$ :

- 1 – абсорбер УИПК-Г-2С-40; 2 – каплеуловитель; 3, 10 – баки-сборники; 4 – отстойник; 5 – барабанный вакуум – фильтр; 6 – узел приготовления абсорбента; 7 – вентилятор; 8 – насосы; 9 – циркуляционный сборник.



Для предотвращения капельного уноса устанавливаются две ступени каплеуловителя (2) (например, лабиринтного типа). После этого очищенные газы вытяжным вентилятором (7) выбрасываются в атмосферу. Концентрация на выходе по  $\text{SO}_2$  не превышает  $5 \text{ г/м}^3$ , а  $\text{HF}$  –  $9 \text{ мг/м}^3$ .

Отработанные сульфит-бисульфитные растворы поступают на узел регенерации (рис.5.2), последовательно проходя бак-сборник с машалкой (3), отстойник (4), барабанный вакуум-фильтр (5). Слив из каплеуловителя, осветленная вода и фильтрат далее поступают в систему приготовления абсорбционного раствора, откуда насосом мощностью  $90 \text{ м}^3/\text{час}$  раствор подается на поглощение в абсорбер (1). Процесс десорбции (регенерации отработанных сорбционных растворов) изучался на укрупненной технологической лабораторной установке. Рекомендуемый в настоящей работе метод регенерации отработанного абсорбционного раствора сопровождается образованием осадка следующего состава:  $[\text{Ca}^{2+}] = 29\text{-}31 \text{ \% мас.}$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 64\text{-}54 \text{ \% мас.}$ ;  $[\text{F}] = 0,034\text{-}0,054 \text{ \% мас.}$ ;  $[\text{CaO}] = 0,41\text{-}0,43 \text{ \% мас.}$  Утилизация элюатов на стадии десорбции предлагаемой технологической схемы решена совместно со специалистами УГТУ-УПИ, которые разработали технологию получения гранулированного сульфата кальция, проект которой прошел Государственную экологическую экспертизу. Таким образом технологическая схема санитарной очистки серу- и фторсодержащих газов производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ» работает в режиме частичной рециркуляции.

#### Выводы.

1. Выполнена оценка серу- и фторсодержащих выбросов производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ» и электролизного производства на объекты окружающей среды и человека гг. Полевской и Краснотурьинска с использованием результатов комплексного расчета рассеивания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе указанных городов. Максимально разовые и средние годовые концентрации сопоставлены с данными наземного мониторинга и установлена корреляционная зависимость расчетных данных полученных по результатам моделирования с данными наземного мониторинга. Накопление вредных веществ свидетельствует о зональном распределении серу- и фторсодержащих соединений.

2. С целью снижения поступления в атмосферный воздух серу- и фторсодержащих выбросов предложен и разработан метод абсорбционного поглощения  $\text{SO}_2$  из многокомпонентных газовых выбросов, который защищен Свидетельством на полезную модель № 9760 от 16.05.99 г.

3. Изучен механизм абсорбционного поглощения и получены зависимости равновесной концентрации  $\text{SO}_2$  в растворе и парциального давления паров  $\text{SO}_2$  над сульфит-бисульфитными растворами для различных поглотителей и составов отходящих газов.

4. Разработаны условия регенерации отработанных содовых растворов совместным осаждением известью и окислением кислородом воздуха.

5. Произведены расчеты рассеивания, подтверждающие возможность сокращения выбросов серу- и фторсодержащих соединений от производства плавиковой кислоты АО «ПКЗ» после внедрения предлагаемой технологической схемы санитарной очистки.



6. Выдано техническое задание на проектирование второй ступени мокрой газоочистки отходящих газов электролизного производства ОАО «БАЗ».

7. Разработанная технологическая схема санитарной очистки серу-фторсодержащих газов использована на второй ступени системы газоочистки при разработке ОВОС проекта расширения шестой серии электролизного производства ОАО «БАЗ».

8. Представляется возможным использование в дальнейшем для решения аналогичных задач методического подхода, развитого в настоящей диссертации.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Винокурова М.В., Винокуров М.В. Регенерация отработанных растворов в процессах очистки газов от серосодержащих соединений. // Чистая вода России-97.- Материалы Международного симпозиума, Екатеринбург.- 1997.- С.115.

2. Винокурова М.В., Винокуров М.В., Липунов И.Н. Очистка дымовых и печных газов от  $SO_2$  двойным щелочным методом с регенерацией отработанных растворов. // Безопасность биосферы – 97.-Первый всероссийский научный молодежный симпозиум, Екатеринбург.-1997.-С.109.

3. Винокурова М.В., Винокуров М.В. Регенерация отработанных растворов в процессах очистки газов от серосодержащих соединений, как способ предотвращения техногенных отходов. // Научно-технической конференции по переработке техногенных образований «Техноген-98», Екатеринбург.- 1998.-С.65.

4. Винокурова М.В., Винокуров М.В., Липунов И.Н., Алимниева Т.А. Использование моделирования загрязнения атмосферы в оценке воздействия серосодержащих промышленных выбросов предприятий г. Полевского Свердловской области на качество атмосферного воздуха. // Охрана атмосферного воздуха: системы мониторинга и защиты. Сборник материалов Международной научно-практической конференции, Пенза. – 1999.- С.36-40.

5. Винокурова М.В., Гришков И.О., Винокуров М.В., Бородина В.В. Очистка дымовых и печных газов от  $SO_2$  двойным щелочным методом с регенерацией отработанных растворов с использованием аппарата ударно-инерционного действия с прямыми каналами (УИПК) // Экологические проблемы промышленных регионов.- Тезисы докладов научно-практического семинара, Екатеринбург.- 1999.- С.70-71.

6. Винокурова М.В., Винокуров М.В. Технологическая линия абсорбционной очистки дымовых и печных газов // Свидетельство на полезную модель № 9760.- Заявка № 98120006 от 02.11.98.

7. Винокурова М.В., Винокуров М.В., Липунов И.Н. Разработка метода абсорбционной очистки серу- и фторсодержащими газами. // Деп. № 688-ВОО от 20.03.00.

8. Лобов И.Е., Данильченко И.Н., Винокуров М.В., Винокурова М.В. Использование комплексных расчетов уровней загрязнения атмосферы для расчетов рисков здоровью населения оценки эффективности воздухоохраных мероприятий и возможности реконструкции промпредприятий. // Экологические проблемы промышленных регионов.- Тезисы докладов научно-практического семинара, Екатеринбург.- 2000. – С. 156.

Подписано в печать 19.05.2000г.

Формат 60x84 1/16

Плоская печать

Заказ № 427

Печ. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Адрес: 620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт -37, УГЛТА, отдел оперативной печати



Дифференциальная теплота растворения  $\text{SO}_2$  в присутствии фторсодержащих соединений, найденная экспериментально, составляет 7,66 ккал/моль и 8,02 ккал/моль при использовании в качестве поглотителя воды и оборотной воды соответственно.

Исследование зависимости  $\lg P_{\text{SO}_2}$  от pH поглотительного раствора при использовании в качестве поглотителя воды показывает отсутствие существенного влияния pH на протекание процесса абсорбции  $\text{SO}_2$ . Кислотность абсорбента резко изменяется при пропускании первых порций отходящих газов и далее колеблется в пределах 1,55–2,07.

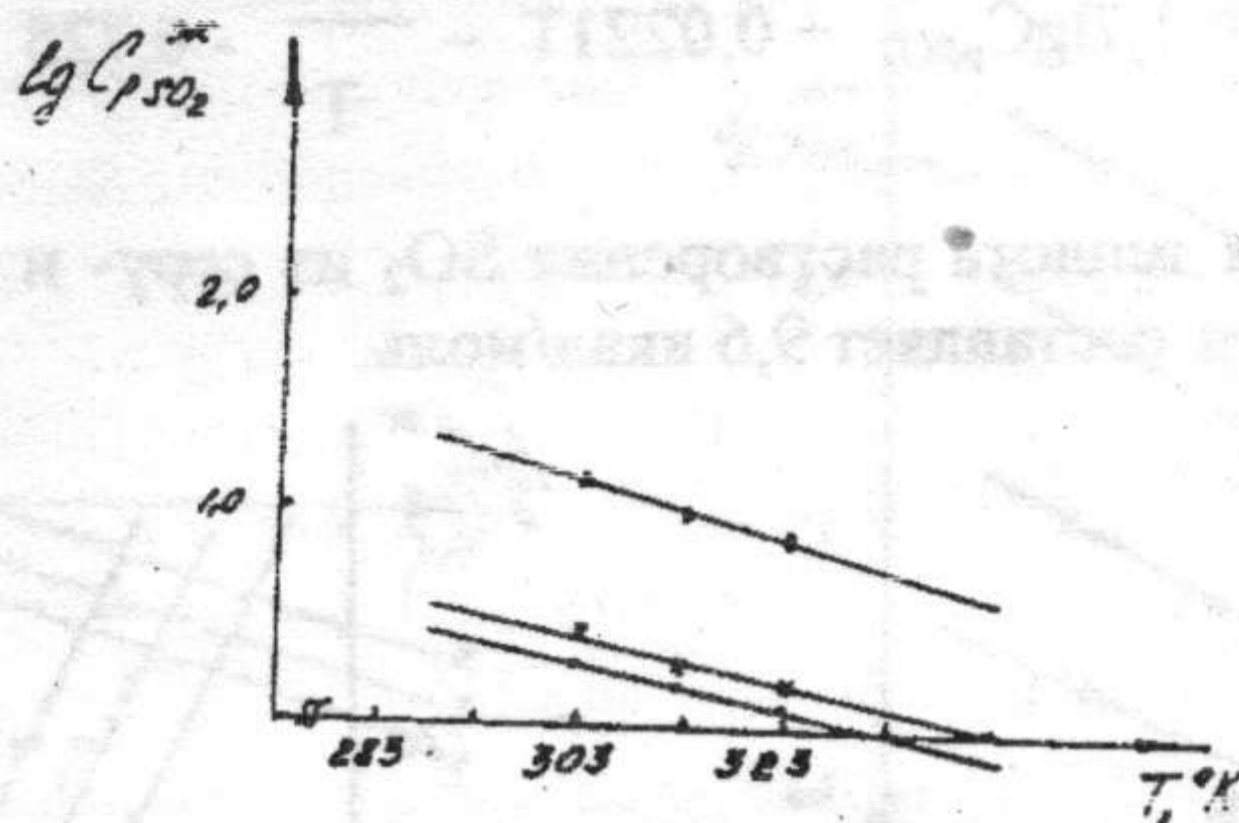


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации  $C_{p, \text{SO}_2}$  от температуры, установившейся в системе: 1 - вода; 2 - оборотная вода; 3 - суспензия извести

Максимальная поглотительная способность воды по отношению к  $\text{SO}_2$ , обусловленная физической и химической абсорбцией, составляет соответственно 6-9 г/л и 2-3 г/л, причем в первом случае при физической абсорбции процесс обратим на 70%, а при химической абсорбции - на 20%. Снижение поглотительной способности растворов по отношению к  $\text{SO}_2$  определяется накоплением в растворе серосодержащих соединений, и прежде всего  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ . При поглощении  $\text{SO}_2$  из отходящих газов печного цеха водой образуется 20-25% соединений  $\text{SO}_4^{2-}$  и 80-75% соединений  $\text{SO}_3^{2-}$ . Снижение влияния процесса сорбции-десорбции достигается добавлением щелочного агента.

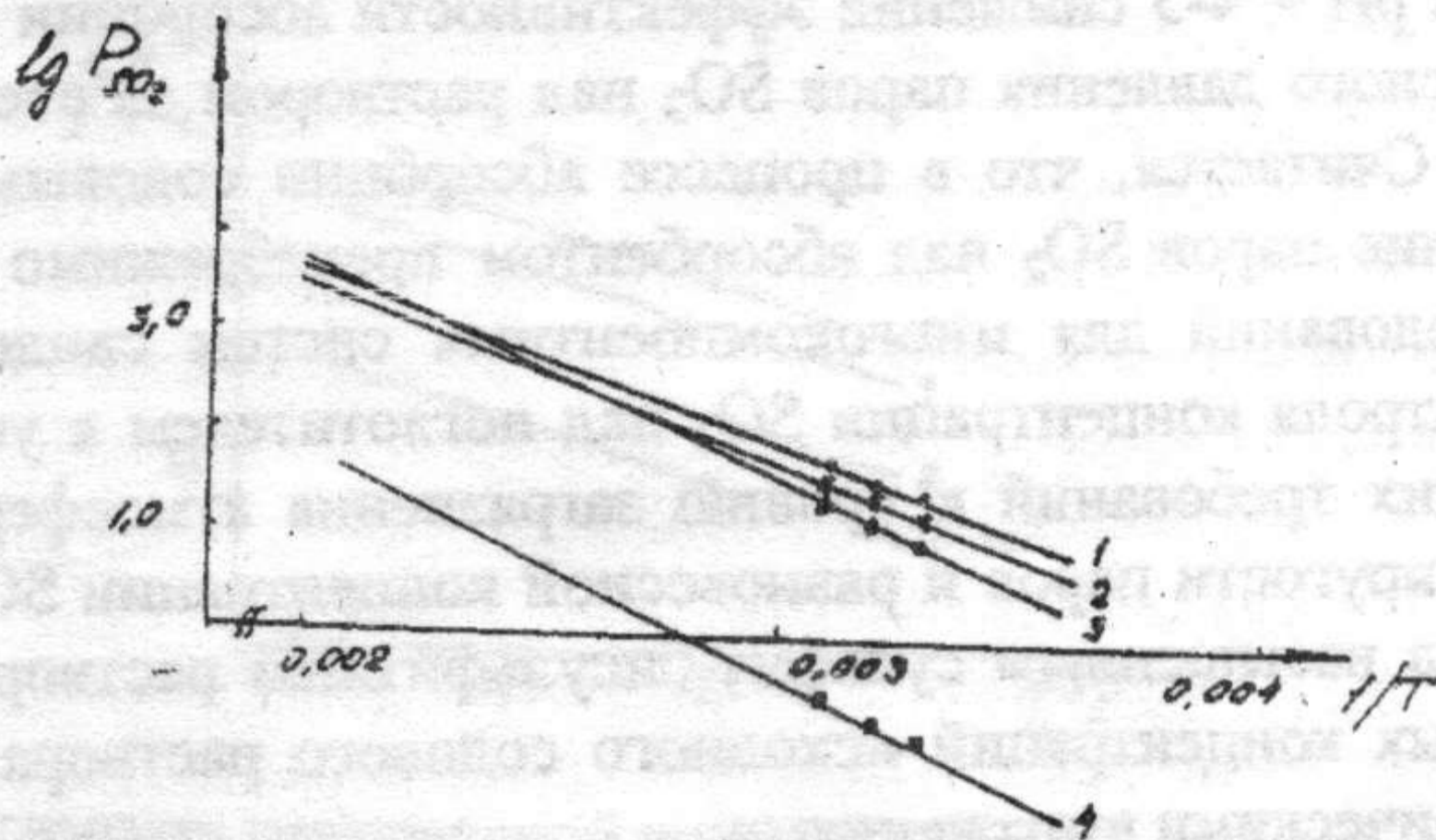


Рис. 2. Зависимость  $\lg P_{\text{SO}_2}$  от температуры для различных поглотителей: 1 - вода; 2 - оборотная вода; 3 - суспензия извести; 4 - раствор соды.