



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46191 (13) U
(51) МПК (2009)
B04C 5/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) АМІАЧНО-СУЛЬФАТНИЙ СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ

1

(21) u200906552
(22) 22.06.2009
(24) 10.12.2009
(46) 10.12.2009, Бюл.№ 23, 2009 р.
(72) ВЛАСІК ВІКТОР ФЕДОРОВИЧ
(73) ВЛАСІК ВІКТОР ФЕДОРОВИЧ
(57) Аміачно-сульфатний спосіб очищення газів різного походження, що включає послідовне використання технологій кондиціонування їх водою,

2

денітрифікації газоподібним аміаком та десульфуризації водними розчинами амонійних сполук, який **відрізняється** тим, що основний і додатковий газоподібний аміак для денітрифікації газів та їх десульфуризації отримують у внутрішньому регенераційному технологічному контурі шляхом дегазації водних розчинів його летючих та нелетючих сполук.

Корисна модель відноситься до техніки комплексного очищення потоків газів різного походження від твердих, туманних, крапельних рідинних, газоподібних забруднювачів аміаком та водними розчинами його сполук і може бути використаний в установках для очищення димових газів, що виходять з котельних агрегатів в яких спалюється органічне паливо, мартенівських печей тощо.

Відомий [Власик В.Ф. Экологизация топливосжигающих установок. // Энергетика та електрифікація. - №1. - 2009. - С.10-16.] аміачно-циклічний спосіб очищення димових газів, що виходять з котельних агрегатів в яких спалюється тверде паливо. По цьому способу димові гази спочатку очищують від твердих включень в електрофільтрі. Після цього їх кондиціонують водою - очищують від ще не уловлених твердих включень та розчинних в воді газоподібних забруднювачів (SO_3 , NO_2 та ін.), охолоджують та звожують. Кондиційований потік димових газів в спеціальному порожнистому абсорбері зрошують рідким сорбентом - рециркулюючими водними розчинами амонію сульфату та гідросульфату ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3) робочих концентрацій та співвідношень. Краплини розпиленого в об'ємі абсорбера сорбенту, шляхом коагуляції, вимивають з потоку димових газів ще не уловлені тверді включення та абсорбують сірки двоокис (SO_2). Насичені сірки двоокисом водні розчини амонію сульфату та гідросульфату після абсорбера направляють в спеціальні випаровувачі-дегазатори для регенерації (видалення уловленого з потоку димових газів SO_2). Випарений концентрований та вологий сірки двоокис висушують

та зріджують - він є основним товарним продуктом аміачно-циклічного способу очищення димових газів. Регенований сорбент фільтрують та знову направляють на абсорбер - технологічний контур замикається. Практичним використанням аміачно-циклічного способу очищення димових газів від SO_2 підтверджено характерність технології, яка полягає в неухильному накопиченні в рециркулюючому сорбенті його забруднювачів (баласту) - амонію сульфату ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), амонію тіосульфату ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$), кристалів сірки (S) та ін. Для очищення сорбенту від баласту використовують додаткові технології та технологічні лінії, що реалізують ці технології. Витрачений на виробництво баласту, технологічні та інші втрати аміак постійно компенсують "свіжим" аміаком із його сховищ. Сховища поповнюються за рахунок зовнішніх поставок [Мадоян А.А., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. - Техника, 1992. - С.117-131].

Недоліками аміачно-циклічного способу очищення димових газів від SO_2 є вразливий вплив на навколишнє середовище установки, що його реалізує, її економічна збитковість, складність технологій, громіздке технологічне обладнання та необхідності:

- використання газоподібного аміаку (NH_3 , 2-й клас небезпеки, граничний рівень концентрації в повітрі - 20мг/м^3) як сировину для приготування водних розчинів сорбенту SO_2 та компенсації його втрат;

- постійного поповнення сховищ аміаку його великими зовнішніми поставками;

- проведення робіт з газоподібним та рідким сірки двоокисом (SO_2 , 2-й клас небезпеки, грани-

(19) UA (11) 46191 (13) U

чний рівень концентрації в повітрі - 1 мг/м^3 , по H_2SO_4);

- необхідність використання додаткових технологій та технологічних ліній для очищення сорбенту від баласту.

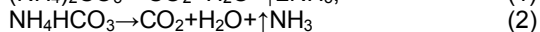
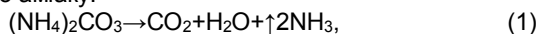
Крім того, рівень очищення потоків димових газів від окисів азоту, по цьому способу, дуже малий - на практиці уловлюється тільки NO_2 (~2% від всієї кількості окисів азоту).

Відомий спосіб комплексного очищення газів в якому, як сировина для приготування рідкого сорбенту, також використовується газоподібний аміак - [патент України №21848 А., Бюл. №2 від 30.04.1998 р.]. По цьому способу немає необхідності в попередньому очищенні потоку димових газів в електрофільтрі. В першому, по руху газу від котельного агрегату, тепломасообмінному скрубери [патент України №69527А., Бюл. №9 від 15.09.2004 р.] його кондиціонують водою, яка впорскується через його форсунки для зрошення потоку димових газів - очищають одночасно від усіх твердих включень, краплин або туману рідин, газів, що розчинюються у воді, охолоджують, зволожують (або підсушують). Потік димового газу після першого тепломасообмінного скрубера направляють по з'єднуючому газоходу в такий же, як і перший, другий тепломасообмінний скрубери. По цьому способу, за рахунок реагування аміаку з окисами азоту (NO_x), сірки (SO_x) та водою, потік димового газу денітрифікують та десульфурізують і в газо-газових, і в газорідних фазах. Спосіб використано в тепломасообмінному скрубери, який був споруджений за котельним агрегатом ГМ-50 в котельній Горлівського коксохімічного заводу. Очищувався потік димового газу від спалювання коксового газу, який не був очищений від включень газоподібного аміаку. Потужність потоку димового газу дорівнювала $\sim 5000\text{ м}^3$ за годину, ступінь (глибина) очищення від SO_x ~90%, від NO_x ~60%. Як напівфабрикат, одержували рідкі суміші амонійних солей, які, після додаткового оброблення, використовувались для приготування рідких комплексних добрив.

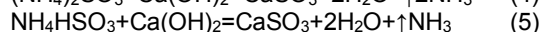
Недоліками способу є:

- не циклічність технологічного процесу;
- необхідність виконувати роботи з газоподібним аміаком;
- необхідність постійного наповнення сховищ аміаку великими зовнішніми поставками.

Відомий спосіб одержання газоподібного (вільного) аміаку шляхом дегазації водних розчинів його летючих ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 та ін.) та нелетючих ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 та ін.) сполук. В установках по цьому способу водні розчини летючих та не летючих сполук аміаку нагрівають до $100\text{--}105^\circ\text{C}$. При цих температурах летючі сполуки самостійно розкладаються з виділенням вільного аміаку:



Із нелетючих сполук аміаку вільний аміак дегазують за допомогою вапняного молока - водного розчину вапна ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). При цьому реалізуються основні технологічні реакції:



Витрати негашеного вапна (з вмістом діючого лугу 70-80%) залежать від співвідношення в оброблюваних розчинах летючих та нелетючих сполук аміаку і знаходяться в інтервалі 0,5-2,5кг на 1кг 100%-го аміаку. Як вихідний продукт технології дегазації аміаку, отримують водно-гіпсову емульсію - суміші води, кальцію сульфату та сульфіту (останній на повітрі окислюється до сульфату). Втрати аміаку з водно-гіпсовою емульсією після аміачно-вапнякової колони (реактора) досягають 50 г/м^3 . [Гомельский А.З. Аппаратчики коксохимических производств. - Металлургиздат, 1953. - С.65, 90-101.]

Задачею корисної моделі є підвищення екологічності та економічності способу комплексного очищення газів по патенту України № 21848 А.

Поставлена задача досягається аміачно-сульфатним способом очищення газів різного походження в якому послідовно реалізуються технології кондиціонування їх водою, денітрифікації газоподібним аміаком і десульфурізації водними розчинами амонійних сполук, причому і основний, і додатковий аміак для денітрифікації та десульфурізації газів отримують у внутрішньому регенераційному технологічному контурі шляхом дегазації водних розчинів його летючих та не летючих сполук.

Сутність аміачно-сульфатного способу очищення газів пояснюється наведеною нижче принциповою технологічною схемою очищення газів (стор.9), що виходять з котельного агрегату в якому спалюється тверде органічне паливо - кам'яне вугілля.

Спонуканий димососом потік димових газів від котельного агрегату направляється по його газоходу в ЦТМС-кондиціонер - циклонний тепломасообмінний скрубери по патенту України №34511 [бюл. №15 від 11.08.2008]. В ЦТМС-кондиціонері його кондиціонують освітленою (відстояною) на сховищі золи водою, яка впорскується через його форсунки для зрошення потоку димових газів. Водно-золову пульпу після ЦТМС-кондиціонера відводять на сховище золи для освітлення води. По з'єднуючому газоходу потік димового газу направляють в такий же, як і ЦТМС-кондиціонер, ЦТМС-абсорбери заповнений, до заданого рівня, водними розчинами сполук аміаку. В ЦТМС-абсорбери цей потік зрошують рециркулюючими водними розчинами сполук аміаку, що впорскуються через свої форсунки для зрошення потоку димових газів. Водні розчини сполук аміаку одержують в ємності, яка має пристрій для розмішування (мішалку). В цю ємність подають освітлену на сховищі золи воду і (із бункера-сховища) амонію сульфат - побічний продукт виробництва коксу із кам'яного вугілля. Газоподібний аміак одержують в аміачно-вапняному реакторі. В нього, по спеціальному трубопроводу, із рециркуляційного контуру ЦТМС-абсорбера подають частину первинного водного розчину амонію сульфату. В реакторі ця частина первинного водного розчину амонію сульфату змішується з вапняним молоком та паром від котельного агрегату. Отримана в реакторі паро-

аміачна суміш по трубопроводу паро-аміачної суміші надходить на розташований в газозоді, який з'єднує два послідовно розташованих ЦТМС, пристрій для її рівномірного розподілення по потоку димових газів - здійснюються денітрифікація потоку димових газів в газовій фазі. Збитковий газоподібний аміак абсорбується рециркулюючим в ЦТМС - абсорбері водним розчином амонію сульфату. Одночасно, водний розчин амонію сульфату абсорбує з потоку димових газів і окиси - сірки, азоту, вуглецю, другі забруднювачі. В рециркуляційному контурі ЦТМС - абсорбера утворюються суміші нелетючих та летючих сполук аміаку - водні розчини амонію сульфату, сульфіту, гідросульфіту, карбонату $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, гідрокарбонату $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, та ін.

Як варіант, паро-аміачну суміш із реактора спочатку направляють на теплообмінник (на приведеній схемі умовно не показаний) для підігрівання очищеного димового газу теплом конденсації водяних парів паро-аміачної суміші. Конденсат направляють в ЦТМС-абсорбер, повертають в реактор, використовують в своєму виробництві та ін. Вологий газоподібний аміак направляють в згаданий пристрій для його рівномірного розподілення по потоку димових газів - реалізується наведена вище технологія денітрифікації та десульфурізації потоку димового газу.

На вузол приготування вапняного молока насосом подають освітлену на сховищі золи воду та, спеціальним живильним пристроєм, вапно із бункера його зберігання. На аміачно-вапновий реактор подають водний розчин вапна - вапняне молоко із вузла його приготування. Водно-гіпсову емульсію, що виходить із реактора, направляють на блок гідроциклонів (або центрифуг) для виділення нерозчинних у воді твердих включень кальцію сульфату, сульфіту та ін. Воду, після гідроциклонів, відводять в проміжну ємність рециркуляційного контуру аміачно-вапнового реактора. В цю ємність направляють, також, дренажі рециркуляційних контурів, додаткову освітлену воду та ін. Воду з проміжної ємності направляють на вузол приготування вапняного молока - технологічний контур замикається. Основний вихідний продукт одночасних денітрифікації та десульфурізації димових газів газоподібним аміаком - волога суміш кальцію сульфату та сульфіту з домішками пиле-золових частинок.

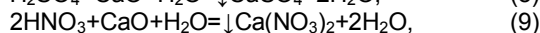
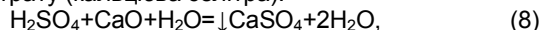
Робота аміачно-сульфатного способу очищення газів пояснюється наведеною на кресленні принциповою технологічною схемою.

На ЦТМС-кондиціонер 1 насосом 2 подають освітлену на сховищі золи (умовно не показане) воду для зрошення потоку димового газу. По газозоду 3 від котельного агрегату (умовно не показаний) в ЦТМС-кондиціонер 1 надходить потік димового газу для кондиціонування. Потік димового газу кондиціонують краплинами води, що утворюються форсунками для її розпилювання - очищують від твердих включень, крапель або туману рідин, розчинних в воді забруднюючих газів, охолоджують та звожують (або підсушують). Коагульовані краплинами води тверді забруднювачі димових газів (суміш пилу та золових частинок)

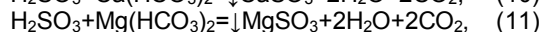
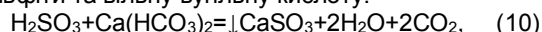
містять в собі ряд цінних, для очищення димових газів, елементів - окиси кальцію, магнію та інш. Теплом димових газів вода, що зрошує їх в ЦТМС-кондиціонері 1, підігрівається. Добре розчинні в теплій воді сірки трьохокис (SO_3) та азоту двоокис (NO_2) утворюють відповідні кислоти - сірчану та азотну.



Останні вступають в реакції зі згаданими окисами та утворюють погано розчинні в воді сполуки, наприклад, кальцію сульфату (гіпсу) та кальцію нітрату (кальцієва селітра):



Вода, що зрошує потік димового газу в ЦТМС-кондиціонері 1, частково абсорбує вуглецю двоокиси. Як результат, з кальцію та магнію окисами утворюються гідрокарбонати - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Цією ж водою із потоку димових газів абсорбується і сірки двоокис, утворюючи сірчисту кислоту. Вступаючи в реакції з гідрокарбонатами, сірчиста кислота утворює погано розчинні в воді їх сульфати та вільну вугільну кислоту:

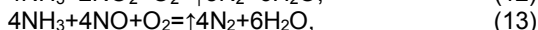
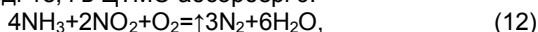


При температурі води, що зрошує потік димових газів в ЦТМС-кондиціонері 1, $\sim 50^\circ\text{C}$, початковий карбонатний жорсткості $\sim 4,5\text{мг-екв/л}$ та вмісту в димових газах $\sim 0,25\%$ SO_2 (вагових), загальна розчинність сірки двоокису сягає значення $\sim 0,48\text{кг/м}^3$. Для того, щоб зв'язати всі абсорбовані в ЦТМС-кондиціонері 1 забруднювачі димових газів (SO_3 , SO_2 , NO_2 та інш.), необхідних мікроелементів, які знаходяться в пило-золових частинках димових газів, недостатньо. Крім того, водно-золова пульпа, що відводиться з ЦТМС-кондиціонера 1 насосом 4, має в собі і другі уловлені забруднювачі - хлориди, солі важких металів і т.п. Тому, цю водно-золову пульпу доцільно додатково нейтралізувати - наприклад, змішати з водою багерних насосів, якими на сховище золи направляються золо-шлакові продукти від спалювання твердого палива. Цим використовується додатковий ресурс для нейтралізації кислотних компонентів (за рахунок лужних компонентів золо-шлаків) - поліпшуються умови для відстоювання пульпи, забезпечується умови надійного постачання відстоюної води для забезпечення безперебійної роботи газоочисної установки, в якій реалізується аміачно-сульфатний спосіб очищення газів.

Освітлену на сховищі золи воду насосом 2 подають в ємність 5, яка має пристрій для розмішування вмісту (мішалку). Одночасно, живильним пристроєм 6 із бункера 7 в ємність 5 подають сполуки аміаку, наприклад, кристалічний амонію сульфат. Водним розчином амонію сульфату із ємності 5 насосом 8 наповнюють, до заданого рівня, ЦТМС-абсорбер 9. Насосом 10 рециркуляційного контуру ЦТМС-абсорбера 9 уже накопичений водний розчин амонію сульфату подають на форсунки для його розпилення (умовно не показані) та зрошують потік димового газу, який очищують. Частину водного розчину амонію сульфату із рецирку-

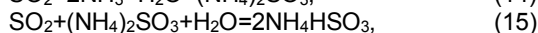
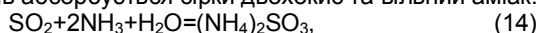
ляційного контуру ЦТМС-абсорбера 9 по трубопроводу 11 відводять в аміачно-вапняний реактор 12. Одночасно, із вузла приготування вапняного молока 13 насосом 14 по трубопроводу вапняного молока 15 на аміачно-вапняний реактор 12 подають його необхідну кількість і, по паропроводу 16, пар від котельного агрегату. Водні розчини кальцію окису та відведеного із рециркуляційного технологічного контуру ЦТМС-абсорбера 9 амонію сульфату реагують з виділенням вільного аміаку та утворенням кальцію сульфату і сульфіту. Парова фаза з вмістом вільного аміаку із реактора 12 по трубопроводу паро-аміачної суміші 17 надходить на розташований в газопроводі 18, який з'єднує два ЦТМС, пристрій для її рівномірного розподілення по потоку димових газів.

Денітрифікація потоку димових газів здійснюється газоподібним аміаком і в з'єднуючому газопроводі 18, і в ЦТМС-абсорбері 9:

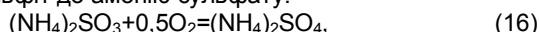


Із приведених реакцій видно, що процеси денітрифікації потоку димових газів проходять за умов технологічних втрат аміаку. Крім того, при реалізації способу є і другі постійні втрати аміаку - з водно-гіпсовою емульсією, що виводиться із технологічного циклу, з сорбентом, що протікає, та інш. Всі втрати аміаку компенсують за рахунок постійного поповнення рециркуляційного контуру ЦТМС-абсорбера 9 додатковою кількістю водних розчинів сполук аміаку (амонію сульфату, сульфіту, гідросульфіту, їх сумішами та інш.) із ємності 5.

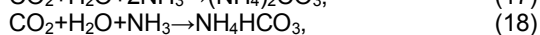
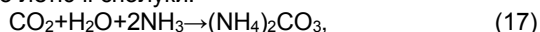
Якщо початковим рециркулюючим сорбентом ЦТМС-абсорбера 9 є водний розчин тільки амонію сульфату, то він збагачується, в першу чергу, нелетучими сполуками аміаку - із потоку димових газів абсорбується сірки двоокис та вільний аміак:



Початковим рециркулюючим водним розчином амонію сульфату рециркуляційного контуру ЦТМС - абсорбера 9 із потоку димових газів додатково абсорбується також і кисень, який окислює амонію сульфат до амонію сульфату:



В другу чергу (по кількості), водні розчини амонію сульфату абсорбують із потоку димових газів вуглецю двоокис утворюючи вільну вугільну кислоту. Остання з газоподібним аміаком утворює його летючі сполуки:



Сполуки по реакціям (14-18), разом з початковим водним розчином амонію сульфату, продовжують надходити по трубопроводу 11 в реактор 12. В реактор 12 від котельного агрегату по трубопроводу 16 продовжує надходити пар (підтримується заданий рівень температур) та вапняне молоко. Цим забезпечуються умови для безперервної дегазації аміаку по реакціям (1-5). Паро-аміачна суміш надходить в розташований в газопроводі, який з'єднує два ЦТМС, пристрій для її рівномірного розподілення по потоку димових газів - концентрації та співвідношення аміачних сполук в рециркуляційному технологічному контурі

ЦТМС-абсорбера 9 змінюються та досягають заданих робочих значень.

Кондиційований, денітрифікований та десульфурізований (очищений від твердих та газоподібних забруднювачів) потік димового газу димососом 19 відводять в атмосферу.

Воду, що містить кальцію сульфат-сульфітні включення (водно-гіпсова емульсія), із реактора 12 насосом 20 через охолоджувач 21 подають на пристрої для видалення твердих включень 22 - на гідроциклони або центрифуги. Виділену тверду фазу відправляють в її приймач 23, а очищену воду - в проміжну ємність води 24 рециркуляційного контуру аміачно-вапняного реактора 12. Із проміжної ємності води 24 насосом 25 її подають в вузол приготування вапняного молока 13 - цей технологічний контур замикається. Видалена із рециркуляційного контуру реактора 12 волога суміш кальцію сульфату та сульфіту вміщує в собі воду рециркуляційного контуру (10-15% по масі). Зменшення води рециркуляційного контуру аміачно-вапняного реактора 12 поповнюють освітленою водою від насоса 2. На вузол приготування вапняного молока 13 живильним пристроєм 26 із бункера вапна 27 постійно подають його необхідну кількість. Кінцевий продукт одночасної денітрифікації та десульфурізації потоку димових газів аміаком використовують як напівфабрикат або доопрацьовують до товарного продукту - напівводного гіпсу (наведеній принциповій технологічній схемі аміачно-сульфатного способу очищення газів відповідні технологічні лінії не показані - вони вже розроблені та широко використовуються в промисловості).

На наведеній принциповій технологічній схемі аміачно-сульфатного способу очищення газів показано, як рециркуляційний технологічний контур ЦТМС - абсорбера 9 та рециркуляційний технологічний контур аміачно-вапняного реактора 12 утворюють внутрішній рециркуляційний контур 28 аміачно-сульфатного способу очищення газів.

Таким чином, аміачно-сульфатний спосіб комплексного очищення потоків газів складається із чотирьох основних технологій та реалізуючих їх чотирьох технологічних контурів:

- ЦТМС-кондиціонера - для здійснення процесів кондиціонування газів, які, в подальшому, очищаються від окисів азоту (NO_x) та сірки (SO_x): (1, 2, 3, 4);

- ЦТМС-абсорбера - для відновлення азоту окисів NO_x до N_2 , часткового їх уловлювання із димових газів та, практично повного, уловлювання із них сірки окисів SO_x : (5, 6, 7, 8, 9, 10);

- реактора аміачно-вапняного - для виробництва із уловлених забруднювачів напівфабрикатів із яких, в подальшому, виробляють товарну продукцію: (12, 13, 14, 15, 16, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27);

- регенераційного 28 - для безперервного отримання та використання газоподібного аміаку: (9, 10, 11, 12, 17, 18).

Аміачно-сульфатний спосіб очищення газів може мати додаткові технології та технологічні контури для їх реалізації - підігрівання очищеного потоку газу теплом конденсації парової фази паро-

аміачної суміші, доопрацювання одержаних сумішей кальцію сульфату і сульфіту до двох водного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та його подальше доопрацювання до товарного напівводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), виробництва мінеральних добрив та інш.

Основним витратним продуктом для очистки газів аміачно-сульфатним способом є вода оборотного технологічного контуру.

Основним витратним продуктом для одержання газоподібного аміаку для цілей денітрифікації та десульфурізації газів аміачно-сульфатним способом є амонію сульфат.

Основними витратними продуктами для здійснення процесів дегазації амонійних сполук в аміачно-сульфатному способі очищення газів є кальцію оксид та водяний пар.

Основним товарним продуктом денітрифікації та десульфурізації газів аміачно-сульфатним способом є кальцію сульфат.

Таким чином, при реалізації аміачно-сульфатного способу очищення газів:

- забезпечується екологічність установки - очищення газів виконується при їх тиску нижчому, чим атмосферний, відсутні роботи з токсичними продуктами (NH_3 , SO_x , NO_x та інш.);

- забезпечуються умови для комплексного очищення газів при використанні нетоксичних та широко вживаних в промисловості витратних продуктів - води, вапна, амонію сульфату;

- вихідними товарними продуктами є нетоксичні гіпс, мінеральні добрива та інш.

- забезпечується рентабельність установки шляхом спрощення технології, зменшення капітальних, експлуатаційних витрат та екологічних платежів, отримання доходів за рахунок продажу технологічних відходів як товарних напівфабрикатів і/або товарної продукції.

