

# Выбросы галогенов на производстве и меры по предотвращению их сброса в атмосферу

О.Г. Сорока, О.Н. Новиков

[o22n04nov62@rambler.ru](mailto:o22n04nov62@rambler.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

**Галогены**, особенно **хлор**, широко используются в химической промышленности. При добыче и применении **галогенов** или их производных происходят выбросы этих веществ в атмосферу. Все **галогены** обладают резким запахом, вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительные количества **галогенов** могут привести к тяжелым отравлениям. Поэтому превышение ПДК **галогенов** в атмосфере недопустимо. Величины предельно допустимых концентраций **галогенов** приведены в таблице 1.

Таблица 1.

ПДК галогенов в атмосфере

Код вещества	Наименование вещества	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
0321	<b>Йод</b>	0,03
0349	<b>Хлор</b>	0,1
0342	<b>Фтор</b>	0,02
0307	<b>Бром</b>	2

Сами **галогены** быстро разрушают стальные, медные, алюминиевые конструкции, а фтор даже стекло. Защита технологического оборудования, путем улавливания **галогенов** и их соединений в технологических процессах а также защита от аварийных выбросов является необходимым элементом технологических комплексов в промышленности.

## Обзор существующих методов очистки воздуха от выбросов галогенов

Для очистки атмосферы от газообразных выбросов применяют:

1. **Абсорбционный метод** - процесс растворения газообразного компонента в жидком растворе.
2. **Адсорбционный метод**
3. **Термическое дожигание** - происходит обезвреживание газов путем термического окисления/восстановления различных вредных веществ.
4. **Термокаталитический метод** - с помощью этого метода можно освобождать газы от оксидов серы и азота, различных органических соединений и галогенов.
5. **Озонный метод** - применяется для обезвреживания дымовых газов от диоксида серы и дезодорации газовых выбросов.
6. **Биохимический метод** - основан, на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения промышленных предприятий.
7. **Плазмохимический метод** - основан на пропускании через высоковольтный разряд воздушной смеси с вредными примесями.
8. **Плазмокаталитический метод** - соединяет плазмохимический и каталитический методы

- 9. **Фотокаталитический метод** - основан на окислении органических соединений под действием УФ-излучения.
- 10. В настоящее время разработан проект системы для концевой очистки воздуха и газов от соединений фтора, хлора, свободных радикалов и изотопов на промышленных предприятиях с помощью мерсеризованной древесины (МД) и модернизированной мерсеризованной древесины (ММД). Особенность ММД - сочетание высокой удельной поверхности волокон с достаточной пропускной способностью по воздуху и газу, низким аэродинамическим сопротивлением.

Эти методы применяются в следующих отраслях:

#### 1. Алюминиевая промышленность

1.1. Использование дополнительного «санитарного» скруббера перед «выхлопной» трубой для доулавливания фтора и его соединений

1.2. Использование специальных катушек с ММД в вентиляционных трубопроводах и системах.

1.3. Использование фильтров в концевых системах.

#### 2. Атомная промышленность

2.1. Разработка схем защит вакуумных насосов и другого оборудования

2.2. Разработка схем защит от аварийных выбросов

2.3. Замена активированного угля на ядерных реакторах для доулавливания радиоактивного йода

#### 3. Химическая промышленность

3.1. Производство хладонов

3.2. Получение соляной кислоты

3.3. Получение поваренной соли и т.д.

3.4. Производство йода

4. Доочистка воздуха в вентиляционных системах промышленности от галогенов.

Опыт очистки воздуха от галогенов в промышленности

### **Йодная промышленность**

При получении реактивного **йода** марки «ч» по ГОСТ 4159-79 методом воздушной десорбции с адсорбцией водным раствором смеси кислот, получаемых при восстановлении йода диоксидом серы, и выделение **йода** из сорбента и очистке его методом плавки и дистилляции также происходят выбросы **галогенов** в воздух.

Для уменьшения выбросов в атмосферу в данном процессе предусмотрены следующие мероприятия:

-в местах, где возможно выделение паров **йода** есть местные отсосы. Операция дробления кристаллического **йода** проводится в шкафу, оборудованном местным отсосом.

-воздух местных отсосов и технологические сдувки со стадии кристаллизации **йода** перед выбросом в атмосферу оснащаются от паров **йода** в посадочном скруббере, орошаемом щелочно-сульфитным раствором. Степень очистки-99,8%.

-герметичность оборудования и трубопроводов, транспортирующих **хлор**, является одним из основных требований, обеспечивающих безопасность при эксплуатации.

-**хлорные** трубопроводы выполнены из бесшовных труб с минимальным количеством фланцевых соединений с уплотнительной поверхностью типа «выступ-впадина». Трубопроводы и арматура выбраны 1 класса герметичности.

-для периодической очистки трубопроводов и змеевиков испарителей от **хлора** предусмотрена продувка сухим сжатым воздухом

-абгазы продувок и передавливания **хлора**, сбросы от предохранительных клапанов, воздух местных отсосов от мест присоединения трубопроводов к контейнерам, воздух аварийной вентиляции из помещения испарительной и склада **хлора** перед выбросом в атмосферу очищаются от паров **хлора** в насадочной колонне, орошаемой щелочно-сульфитным раствором. Степень очистки-99,9%.

Источниками загрязнений атмосферного воздуха при извлечении **йода** являются:

-технологические выбросы от вентиляторов воздушной десорбции **йода**, содержащие пары **йода**;

-выбросы от систем общеобменной вентиляции из производственных помещений, содержащие пары **йода**, **хлора**;

-выбросы от систем местных отсосов производства йода, склада хлора, содержащие пары **йода**, **хлора**;

-воздух аварийной вентиляции со склада **хлора**;

### **Пример расчета удельных выбросов вредных веществ в атмосферу при йодном производстве на 30 т йода в год:**

#### **Выброс йода:**

- 1. выброс после вентиляторов со стадии абсорбции и восстановления **йода** в насадочных колоннах: 0,0564 г/сек(1708 кг/год), Суммарное количество выбросов: **Йода**0,1694 г/сек(5124 кг/год).
- 2. Выброс после вентиляторов со стадии очистки сдувок и воздуха местных отсосов в колонне : Количество выброса:**йод**-0,0011 г/сек-33 кг/год. До очистки I<sub>2</sub>-0,548 г/сек. Степень очистки- 99,8%. Объем воздуха 10000 м<sup>3</sup>/ч=2,78 м<sup>3</sup>/с.
- 3. Выброс с воздухом общеобменной вентиляции из помещения кристаллизации:**йод**-0,0047 г/сек-142,128 кг/год, Объем воздуха 15007 м<sup>3</sup>/с.
- 4. Выброс с воздухом общеобменной вентиляции из помещения плавки **йода**: **йод**-0,003 г/сек-90,..72 кг/год. Объем воздуха 10430 м<sup>3</sup>/ч=3 м<sup>3</sup>/с.

#### **Выброс хлора:**

1. Выброс после очистки сдувок, воздуха местных отсосов и аварийной вентиляции в колонне. Степень очистки 99,9%.

2. Количество паров **хлора** в сдувках. Секундное выделение хлора-10,73 г/сек. После очистки на выбросе: 0,0107 г/сек. Годовое количество- 4,957 кг/год. Количество паров хлора в местных отсосах. Источник - съемный участок трубопровода при смене контейнера. Секундное выделение хлора-0,0037 г/с. После очистки на выбросе-0,0000037 г/с. Годовое количество -0,42735 г/год. Выбрасываемое количество **хлора** после очистки -4,95743 кг/год. Количество

**хлора** в воздухе аварийной вентиляции со склада **хлора**. Количество испаряемого **хлора-86,67** г/сек. После очистки на выбросе-0,0867 г/с.

3. Количество **хлора** в воздухе аварийной вентиляции из помещения испарительной. Количество **хлора** на очистку-10,92 г/сек. После очистки на выбросе-0,01092 г/сек. Объем воздуха=0,26 м<sup>3</sup>/с.

## **Атомная промышленность**

В атомной промышленности есть задача очистки воздуха от радиоактивного **йода**.

Одним из оптимальных методов очистки технологических газов от радиоактивного **йода** является адсорбция **йода** с помощью твердого сорбента в виде окиси алюминия, импрегнированной азотнокислым серебром.

Метод разработан научным руководителем - Е.Г. Тихоновым, заместителем начальника цеха ФГУП ПО «Маяк» Озерский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО Московского инженерно-физического института (государственного университета), ФГУП ПО «Маяк».

**Процесс очистки технологических газов и аэрозолей** осуществляется по следующей технологической схеме: аппарат - растворитель РПСК-140 - дефлегматор - СОТАР - фильтр ФСГО500 - фильтры ФАС500Н(2) - паровой подогреватель - подогреватель газа горячим воздухом - адсорбционные колонны - холодильник - адсорбционная колонна - эжектор - большая труба.

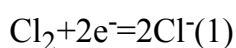
На узле газоочистки завода имеются и нерешенные проблемы, а именно, в настоящее время последняя пятая адсорбционная колонна 2-го типа находится в завершающей стадии своей работы. В связи с этим идет подготовка к введению в эксплуатацию шестой и седьмой колонн, которые по габаритам больше предыдущих. Их монтаж требует больших затрат как средств, так и времени (увеличение проемов, перенос трубопроводов, газоходов и т.д.), поэтому не может быть закончен до завершения работы пятой колонны.

В этой связи целесообразно: для обеспечения бесперебойной работы газоочистки регенерировать верхнюю часть адсорбционной колонны, т.к. серебросодержащие сорбенты, находящиеся в ней и используемые для улавливания **йода-129** из отходящих газов, частично отравляются хлором и фтором, которые присутствуют в этих газах в виде примесей.

Освобождение сорбента от нерадиоактивных галогенов создаст необходимые условия и возможности для перевода колонны в рабочее состояние.

## **Очистка воздушных выбросов от галогенов в мокром скруббере Альфа**

Модуль Альфа-9У, входящий в состав **унифицированного очистного комплекса Альфа**, обладает режимом очистки воздушных выбросов в режиме мокрого скруббера. Величина столба абсорбирующей жидкости и размер пузырьков воздушного выброса оптимально соответствуют задаче эффективной абсорбции. Отличительная особенность модуля - оснащение электродным блоком, что позволяет создать условия для электрохимической реакции с **галогенами**:



Степень и скорость очистки определяется подачей тока и напряжения на электродный блок. Преимуществом модуля является компактность (500 x 600 x 800 мм), эффективность, низкие эксплуатационные и капитальные затраты, исключение капельного уноса посредством специального узла улавливания. Преимущественная область применения - загазованные выбросы с высокой степенью загрязненности (5-100 ПДК).

При очистке воздушных выбросов с низкой степенью загрязненности (2-5 ПДК) применим

специальный сорбционный модуль с устройствами регенерации элюирующего раствора, селективным сорбентом. Особенность его работы - улавливание примесей галогенов с высокой эффективностью на малых концентрациях и больших объемных расходах.

### **Выводы:**

Главное достоинство применения ММД и МД для снижения **выбросов галогенов в атмосфере** - использование экологически чистого продукта наряду с невысокой стоимостью, но существует и недостаток, препятствующий реализации проекта - отсутствие конструкторской и технологической документации, ориентированной на серийное производство, заключений профильных НИИ и пакета предложений по инвестированию проекта. Кроме того, мерсеризованная целлюлоза не селективна, а объемная емкость ММД и МД невелика.

Следует также отметить и достоинства метода очистки технологических газов от радиоактивного **йода**, заключающиеся в простоте технологической схемы, высоком коэффициенте очистки, но существуют и недостатки - очень высокая стоимость сорбента и новых аппаратов при условии хранения насыщенного сорбента, и недостаточная селективность процесса.

Мероприятия, применяемые при получении реактивного **йода** марки «ч» по ГОСТ 4159-79 методом воздушной десорбции с адсорбцией водным раствором смеси кислот, являются эффективными и способствуют уменьшению концентрации галогенов в атмосфере, но даже при сравнительно высокой эффективности ввиду огромного объема воздушных выбросов, даже при малой концентрации масса выбросов слишком велика и наносит серьезный ущерб окружающей среде.

Модули Альфа преимущественно применяются для локальной очистки точечных источников загрязнения высокой концентрации галогенов и рассеянных источников с применением селективных процессов электрохимического восстановления и сорбции.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Большое значение при очистке атмосферы от выбросов галогенов имеет то, каким образом они образовались, т.е. играет роль, и сам технологический процесс, в ходе которого произошли эти выбросы. При прочих равных условиях нужно стремиться к максимальному сокращению выбросов **галогенов** в ходе самого технологического процесса, так как токсичность даже небольших концентраций их достаточно велика. При выбросе небольших концентраций **галогенов** возможна установка различных фильтров, но если концентрация галогенов значительна, то необходимо применить один из наиболее подходящих в этом случае выше перечисленных методов.

Skype novikov.oleg.nikolaevich

*Материалы, опубликованные на сайте защищены согласно закону об авторских правах Закон РФ от 9 июля 1993 г. N 5351-1 "Об авторском праве и смежных правах" (с изменениями от 19 июля 1995 г., 20 июля 2004 г.) и не могут быть использованы без разрешения автора.*