

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

О.Г. Сорока, О.Н. Новиков

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 ³
0321	Йод	0,03
0349	Хлор	0,1
0342	Фтор	0,02
0307	Бром	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. **Фотокатолитический 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 I₂-0,548 г/сек. Степень очистки- 99,8%. Объем воздуха 10000 м³/ч=2,78 м³/с.
- 3. Выброс с воздухом общеобменной вентиляции из помещения кристаллизации:**йод**-0,0047 г/сек-142,128 кг/год, Объем воздуха 15007 м³/с.
- 4. Выброс с воздухом общеобменной вентиляции из помещения плавки **йода**: **йод**-0,003 г/сек-90,..72 кг/год. Объем воздуха 10430 м³/ч=3 м³/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 м³/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.

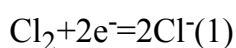
На узле газоочистки завода имеются и нерешенные проблемы, а именно, в настоящее время последняя пятая адсорбционная колонна 2-го типа находится в завершающей стадии своей работы. В связи с этим идет подготовка к введению в эксплуатацию шестой и седьмой колонн, которые по габаритам больше предыдущих. 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.