



УДК 669.015

А.Б. Адельшин – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра водоснабжения и водоотведения

М.Г. Зиганшин – кандидат технических наук, доцент
Кафедра теплогазоснабжения и вентиляции

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

КОМПЛЕКСНАЯ ОБРАБОТКА ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВЫБРОСОВ С ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМИ

АННОТАЦИЯ

В связи с началом выполнения Россией обязательств по Киотскому протоколу становится необходимостью совершенствовать системы очистки по веществам, разрушающим озоновый слой, парниковым газам, куда входят соединения галогенов. Их опасность заключается как в воздействии на организм человека, так и в глобальном воздействии на климат планеты. Наиболее надежным и универсальным методом обезвреживания хлорсодержащих соединений в мировой практике считается метод непосредственного сжигания. Однако термообработка галогенов ведет не к уничтожению парниковых газов, а к производству более токсичных веществ. Разработана и испытана система комплексного обезвреживания с удалением хлора из выбросов до пламенной зоны. Она состоит из узлов предварительной хемосорбционной обработки выбросов в фонтанирующем слое, конденсации образующихся хлоридов и сжигания неконденсирующихся органических соединений. Анализ продуктов сгорания позволил выявить оптимальные параметры обработки выбросов, соответствующие степени очистки по хлору не ниже 98%.

A.B. Adelshin – doctor of technical sciences, professor, head of the department
Water Supply and Water-Drainage department

M.G. Ziganshin – candidate of technical sciences, associate professor
Heating and Ventilation department

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

COMPLEX PROCESSING OF VENTILATING AND TECHNOLOGICAL EMISSIONS WITH CHLORINE-CONTAINING POLLUTANTS

ABSTRACT

In connection with the beginning of performance of Russia regarding the obligations on Kyoto Protocol it becomes necessity to improve the system of clearing on the substances destroying an ozone cloud, greenhouse gases and which contain the halogens. The danger of them consists both in influence on human organism, and in global influence on a planet climate. The most reliable and universal method of neutralization of chlorine-containing substances in world practice is a method of direct burning. However heat treatment of halogens leads not to destruction of hotbed gases, but to manufacture of more toxic substances. The system of complex neutralization by chlorine removal from emissions up to a flame area is developed and tested. It consists of units: i) preliminary chemisorptions processing of emissions in a spouted bed, ii) condensation of formed chlorides and iii) burning of not condensed organic connections. The analysis of combustion products allows revealing optimum parameters of processing of the emissions, corresponding level of clearing on chlorine not below 98 percent.

В связи с началом выполнения Россией в 2008 г. обязательств по Киотскому протоколу и Рамочной конвенции ООН об изменении климата (UN FCCC) и необходимостью сокращения выбросов парниковых газов, проблема совершенствования технологий обработки приточного воздуха и вентиляционных выбросов приобретает ряд новых характерных черт. Становится необходимостью оценивать совершенство систем очистки по веществам,

входящим в списки Монреальского протокола 1987 г. с изм. от 29.06.90 г. (разрушающим озоновый слой) и не регулируемым Монреальским протоколом (парниковые газы), куда входят соединения галогенов. Их опасность заключается как в воздействии на организм человека, так и в глобальном воздействии на климат планеты. С другой стороны, следствием необходимости выполнения обязательств по Киотскому протоколу должны стать



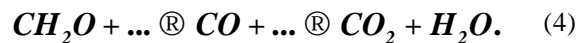
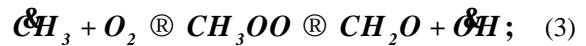
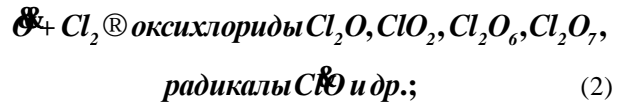
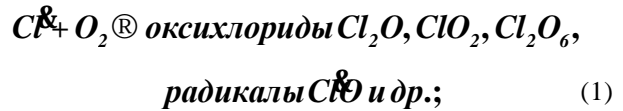
приоритетность и экономическая прибыльность такой сферы деятельности, как обработка вентиляционных и других производственных выбросов, содержащих парниковые газы с соединениями галогенов.

Обезвреживание выбросов, содержащих хлорсодержащие вещества, в настоящее время проводится методами конденсации, сорбции, каталитического сжигания и огневого обезвреживания. Методы конденсации и сорбции неприемлемы при концентрации хлорсодержащих загрязнителей в выбросах менее 1-2 г/м³. Метод каталитического сжигания сопряжен со сложностями подбора стойких и экономически приемлемых катализаторов. Наиболее надежным и универсальным методом обезвреживания хлорсодержащих соединений в мировой практике считается метод непосредственного сжигания.

Однако термообработка при обеспечении надлежащих параметров может быть радикальным средством обезвреживания чисто органических загрязнителей. Термообработка галогенов ведет не к уничтожению парниковых газов, а к производству более токсичных, вплоть до боевых отравляющих, веществ. Традиционные способы термообезвреживания выбросов, содержащих хлорсодержащие компоненты, включают их подачу в высокотемпературную зону печей различных конструкций, где они участвуют в процессе горения, и нейтрализацию продуктов сгорания. При этом не учитывается, что в пламени всегда может произойти и происходит синтез ряда новых высокотоксичных соединений, таких, как фосген и более токсичных, которые сначала необходимо идентифицировать, а затем улавливать и удалять специфичными методами из конечных продуктов обезвреживания.

Галогены ингибируют реакции взаимодействия углеводородов с кислородом в высокотемпературной зоне, связывая и уничтожая активные центры. Фтор и хлор, обладающие сильными окислительными свойствами, конкурируют с кислородом и между собой в термоокислительных реакциях углеводородных радикалов. Скорости реакций углеводородных радикалов с кислородом, фтором и хлором почти одинаковы. Поэтому при наличии галогенов в пламенах всегда образуются галогенизированные углеводороды. Некоторые специалисты в области химической технологии рассматривают углеводородное пламя в качестве генератора галогенпроизводных углеводородов, предлагая синтезировать их таким способом в промышленных масштабах. К примеру, добавляя хлор в зону горения метана, можно генерировать все его хлорзамещенные производные – хлористый метил CH_3Cl (фреон-40), метиленхлорид CH_2Cl_2 (фреон-30), хлороформ $CHCl_3$ (фреон-20),

четырёххлористый углерод CCl_4 (фреон-10). Параллельно в таком пламени идут и реакции окисления хлора и метана кислородом:



Промежуточные реагенты и продукты цепей элементарных реакций различных направлений также взаимодействуют между собой. Такие цепи могут завершиться образованием фосгена или более опасных соединений.

Схема генерирования фосгена метанокислородным пламенем при наличии хлора может быть следующей. На первой стадии атомы хлора, сталкиваясь со стабильными молекулами CO и CH_2O , образующимися в реакциях окисления метана 3, 4, взаимодействуют с ними и создают радикалы типа $CO\&$:



Затем радикалы $CO\&$ образуют с молекулярным хлором фосген и атомарный хлор:



Атомарный хлор дает начало новой цепи, вступая в реакции 5 или 6.

В настоящее время не существует надежных методов обезвреживания вентиляционных выбросов с такими загрязнителями, имеющими, как правило, концентрации компонентов менее 1 г/м³. Для надежности систем обработки хлорсодержащих вентиляционных выбросов необходимо предварительно, до термообработки, вывести хлорид-ион из системы. Это облегчает решение вопроса о применимости термического метода для обработки выбросов с галогенсодержащими компонентами, непосредственное сжигание которых принципиально недопустимо. Поэтому надлежащего обезвреживания воздуха, загрязненного галогенсодержащими веществами, можно достичь только комплексной обработкой. Технически оптимальным является сочетание сорбционного, конденсационного и термического методов обработки.



При ограничении области применения термоокислительной обработки с точки зрения образования CO_2 как парникового газа, необходим объективный подход, предполагающий в обязательном порядке учет степени опасности исходных загрязнителей. Образование CO_2 при термообработке не должно рассматриваться как производство парникового газа и недостаток способа обезвреживания также в тех случаях, когда загрязнители, поступающие на термообработку, физически обладают парниковым эффектом, т.е. их молекулы состоят из трех и более атомов.

К таким относятся практически все вещества, широко используемые в качестве растворителей. Характерно при этом, что энергоемкость многих технологических процессов, связанных с их применением, сопоставима с потерей тепловых ресурсов, содержащихся в отработанном воздухе. Теплота сгорания такого широко распространенного растворителя, как дихлорэтан, достаточно высока – 11500 кДж/кг, а его концентрация даже после конденсационной обработки (рекуперации) может достигать до 1 г/м³. Поэтому их утилизация представляет интерес с точки зрения энергосбережения. И все же основным при решении вопроса о необходимости затрат на очистку выбросов следует считать то, что концентрации токсичных компонентов обычно на 3 и более порядка превышают ПДК и оказывают негативное глобальное воздействие на окружающую среду.

Для ускоренного развития систем обработки воздуха, загрязненного такой разновидностью парниковых газов, как галогены, их следовало бы включать, несмотря на наличие или отсутствие CO_2 , в реестр стоков, а не источников парниковых газов, при условии, что галогены не подвергаются непосредственной термообработке.

В работе проведено опытное исследование процесса комплексной обработки вентиляционных выбросов с галогенсодержащими веществами, с целью нахождения параметров, обеспечивающих их максимальное обезвреживание, и разработки оптимального сочетания этих способов [1].

С этой целью разработана система комплексного обезвреживания с удалением хлора из выбросов до пламенной зоны. Ее суть заключается в предварительном разложении хлорсодержащих соединений и связывании хлора с железом в контактном аппарате с фонтанирующим слоем, с последующей конденсацией тяжелых паров хлоридов железа и подачей органического остатка на сжигание [2]. Предложенный способ защищен авторским свидетельством на изобретение и используется на КПО «ТАСМА» [3], на базе которого были проведены опытные исследования по комплексной обработке выбросов.

Для внедрения разработанной системы обработки выбросов на ПО «ТАСМА» был изготовлен узел предварительной адсорбционной обработки в фонтанирующем режиме полидисперсного адсорбента. Он представлял собой контактный аппарат цилиндрической конфигурации с диаметром цилиндрической части 200 мм. В контактный аппарат поступали вентиляционные выбросы с хлорсодержащими веществами. В качестве фонтанирующего реагента использованы оксиды железа, применяемые на предприятии для производства магнитной ленты со средним размером частиц 0,1 мм, а также отходы самой ленты. При контакте происходило разложение хлорсодержащих компонентов, образовывались органические соединения и летучие хлориды железа, которые в парообразном виде выводились из контактного аппарата и направлялись в узел конденсации. В последнем, при температуре около 0°С, производилась конденсация хлоридов железа. При этом достигалось улавливание хлорсодержащих соединений перед пламенной зоной. Неконденсирующиеся органические соединения в газообразном виде подавались из конденсатора в узел сжигания с горелкой по [4], работающей устойчиво с коэффициентом избытка воздуха $\alpha=1,05-3,5$. Тепло продуктов сгорания после горелочного устройства частично использовалось для подогрева конической части контактного аппарата.

В различных режимах фонтанирования расход отбросных газов поддерживался в пределах 0,0004 ~ 0,004 м³/с, температура изменялась от 200 до 400°С. В ходе испытаний анализировался состав твердой фазы из аппарата и жидкой фазы из конденсатора, определялось содержание хлора в продуктах сгорания по HCl. Анализ твердой фазы проводился методом ПМР в лаборатории РАН, жидкой и газообразной – стандартными методами химического анализа в химической лаборатории ПО «ТАСМА» [5]. Анализ твердой фазы показал содержание хлоридов двух- и трехвалентного железа в кристаллогидратном состоянии, а также значительное количество гидроперекисных соединений железа. Анализ проб конденсата показал, что в их составе содержится до 20% ионов трехвалентного железа, более 30% ионов хлора, около 10% ионов водорода при незначительном содержании (0... 0,4%) углерода. Анализ продуктов сгорания позволил выявить оптимальные температурные пределы обработки выбросов, соответствующие степени очистки по хлору не ниже 98%. Таким образом, разработанный и защищенный авторским свидетельством способ обработки выбросов с загрязнителями глобального действия успешно прошел испытания.



Литература

1. Зиганшин М.Г. Система термообезвреживания отбросных газов, содержащих пары хлорсодержащих растворителей. // Всесоюзная научно-практ. конференция «Человек-труд-экология»: Тезисы докладов. – Волгоград: ВолгИСИ, 1990. – С. 94-95.
2. Отчет по НИР. Инв. № 01860050341. Зиганшин М.Г. и др. Анализ способов обезвреживания хлорсодержащих компонентов отбросных газов / Тепломассообмен и гидромеханика элементов систем отопления, вентиляции, утилизации отходов.
3. Способ термического обезвреживания выбросов, содержащих хлорсодержащие компоненты. А.с. 1395899 (СССР), 15.05.88/ Патентообладатели: Зиганшин М.Г., Алещенко И.С., Павлов Л.В.// Изобретения: Бюл. №18, 1988.
4. Горелочное устройство. Патент РФ на изобретение №2216689, 20.11.2003/Патентообладатели: Зиганшин М.Г., Белов А.В., Александров Ю.Б. // Изобретения: Бюл. №32, 2003.
5. Зиганшин М.Г. Исследование процесса обезвреживания отбросных газов, содержащих хлорсодержащие компоненты. // Сб. докл. Респ. научно-техн. семинара «Мониторинг окружающей среды». – Казань: КИСИ, 1993. – С. 28-29.