Лекція 10. Очистка промислових газів від діоксиду карбону

Література:

1**.**БанниковА.Г.**,**Рустамов А.К., Вакулин А.А. Охрана природы.- М.: Агропромиздат, 1985.- 287 с.

2. Белов С.В., Барбинов Ф.А., Козьяков А.Ф. и др. Охрана окружающей среды.- М.: Высшая школа, 1991.- 319 с.

3. Білявський Г.О., Фурдуй Р.С. Основи екології.- К.: Либідь, 2005.- 408с.

4. Корсак К.В., Плахоткін О.В. Основи сучасної еколгії.- К.: МАУП, 2004.- 340 с.

5. Лаптева А.А. Охрана и оптимизация окружающей среды.- К.: Лыбидь, 1990.- 256 с.

6. Надточій П.П., Мислива Т.М., Морозов В.В. та ін. Охорона та раціональне використання природних ресурсів і рекультивація земель.- Житомир, 2007.- 420 с.

7. Некос В.Ю. Основы общей экологии и неоэкологии.- Харьков: Прапор, 2001.- 256 с.

8. Сафронов Т.А. Екологічні основи природокористування.- Львів: Новий Світ-2000, 2004.- 248 с.

9. Сухарєв С.М., Чундак С.Ю., Сухарєв О.Ю. Технологія та охорона навколишнього середовища.- Львів: «Новий Світ-2000», 2005.- 255 с.

10. Ткачук К.Н. и др. Промышленная экология.- К.: УМКВО, 1992.- 270с.

***План***

*1. Загальні свідчення.*

*2. Абсорбція водою.*

*3. Поглинання розчинами етаноламінів.*

*4. Очистка холодним метанолом.*

*5. Очистка цеолітами.*

1. Загальні свідчення.

Діоксид карбону (СO2) - відносно малотоксичний газ. Він відіграє значну роль у підтриманні життєдіяльності на Землі (приймає участь у процесі фотосинтезу) та в значних кількостях (= 0,033%) міститься в атмосфері. Особливістю цього газу є те, що він поглинає до 18% теплового випромінювання Землі і викликає "парниковий ефект". Внаслідок швидкого збільшення споживання палива і пов'язаного з цим збільшення кількості викидів діоксиду карбону в атмосферу, на Землі виникла складна ситуація, яка змушує переглянути ставлення до впливу цього газу, який спочатку вважався нешкідливим. Для вловлювання діоксиду карбону із промислових галів набули поширення кілька методів.

**2. Абсорбція водою** є поширеним методом вловлювання діоксиду карбону з газів. Основними перевагами води як абсорбенту для видалення домішок із газової суміші є її доступність та дешевизна. Більше того, немає необхідності в регенерації абсорбенту та герметизації обладнання. Очистку проводять за схемою, яка представлена на рис. 1.



1 - колона високого тиску; 2 - турбіна; 3 - дегазатор.

*Рис. 1. Схема установки для очистки галів від діоксиду кафону водою.*

Основні переваги водної очистки газів від СО2:

*1) простота конструкції установки, відсутність теплообмінників та кип'ятильників;*

*2) відсутність витрат тепла;*

*3) дешевина розчинника (абсорбенту);*

*4) відсутність парів дорогого або токсичного розчинника, який може переходити в газову фазу.*

Основні недоліки процесу водної абсорбції:

*1) великі втрати газу при високому тиску внаслідок значного підвширння розчинності;*

*2) недостатньо висока ефективність поглинання СО2 (до 8 кг СО2 на 100 кг води);*

*3) значні витрати енергії на перекачування розчину;*

*4) недостатньо висока чистота виділеного СО2*

Для збільшення розчинності СO2 у воді, процес проводять при підвищеному тиску.

3. Поглинання розчинами етаноламінів.

Ефективнішим методом видалення діоксиду карбону з газів є поглинання розчинами етаноламінів. Етаноламінова очистка - найпоширеніший метод очистки промислових газів від діоксиду карбону (СO2) та сірководню (H2S).

Як поглинювачі використовують моно-, ди- та трнетаноламіни (МЕА, ДЕЛ,ТЕА). Реакції, на яких базується поглинання газоподібних домішків наведено нижче:

2 RNH2 + СO2 + Н2O = (RNH3)2СО3;

(RNH3)2СО3+ СO2 + Н2O = 2 RNH3HCО3;

2 RNH2 +СO2 = RNHCOОNH3R;

2 RNH2 +Н2S = (RNH3)2S;

(RNH3)2S+Н2S =2 RNH3HS.

Отже, поглинання діоксиду карбону та сірководню є не тільки процесом розчинення, але й утворення хімічних сполук (на основі кислотно-основної взаємодії). Проте ці сполуки за нормальних умов мають значний тиск насиченої пари. З підвищенням температури тиск парів цих сполук швидко зростає, тому нагріванням можна проводити десорбцію кислотних газів.

Як правило, в промисловості використовують розчини MEA, тому що ДЕА і TEA є нестійкими. Він дешевий, володіє високою реакційною здатністю, стабільністю, легко регенерується. На жаль, MEA вступає в незворотну реакцію з оксидом карбону (СО), який також часто присутній в газовій суміші. Крім того, MEA має відносно високий тиск пари.

Для зменшення корозії сталевого обладнання, концентрація амінів, як правило, не перевищує 15-30%. Іноді, щоб з газу видаляти одночасно СO2та Н2O, застосовують суміш діетиленгліколю (триетиленгліколю) та MEA, що вміщує до 5% води. Регенерацію насичених розчинів проводять при 115- 1250 С. При вищих температурах алканоламіни розкладаються з утворенням сполук, які викликають корозію апаратури. Витрати MEA коливаються залежно від умов експлуатації та складу очищувального газу в межах від 30 до 1000 г на 1000 м3 газу.

Алканоламінові методи недоцільно застосовувати для очищення газів (від сірководню), які містять значні кількості кисню. Це зумовлено тим, що проходить інтенсивне окислення сульфідів до тіосульфатів. Схема процесу звичайна для абсорбційних методів.

**4. Очистка газу холодним метанолом.** Процес називають "ректизол". Метанол разом з іншими органічними розчинниками є добрим поглинювачем діоксиду карбону. При зниженні температури абсорбенту та підвищенні тиску в системі поглишовальна здатність різко збільшується. Так, при температурі - 60°С та тиску 0,1 МПа розчинність діоксиду карбону в метанолі складає 75 см3/г, а із збільшенням парціального тиску до 0,4 МПа вона досягає 600 см3/г. Розчинення проходить із значним екзотермічним ефектом (16,55 кДж/моль). Метанол ефективно поглинає, окрім діоксиду карбону, сірководень та органічні сполуки сульфуру.

Технологічна схема процесу включає охолодження газу до мінус 35°С при прямому контакті з холодоагентом - 60%-вим водним розчином метанолу; очистку проводять в трьохсекцііїній колоні при температурі від мінус 35 до мінус 60°С та тиску 2,0-2,2 МПа. Десорбцію газів проводять послідовним зниженням тиску. Повна регенерація метанолу досягається його кип'ятінням.

Процес "ректизол" відрізняється високою економічністю (при значних концентраціях забруднювачів). Недоліком процесу є громіздкість обладнання. Процес доцільно застосовувати при очищенні газів з високим вмістом домішок, а також у тих випадках, коли газ повинен підлягати глибокому охолодженню.

**5. Очистка газів цеолітами.** Цеоліти є ефективними поглинювачами (адсорбентами) діоксиду карбону (та сірководню) із різних промисловихгазів. Молекули СО2 достатньо малі (d=0,31нм), що дозволяє їм проникати до внутрішньої структури більшості цеолітів. Молекули СO2 не мають дипольного моменту, але за рахунок полярності зв'язку С=O володіють квадрупольним моментом - 3,2x10-26 ел.ст.од. Внаслідок цього енергія адсорбції діоксиду карбону на цеолітах значно зростає за рахунок взаємодії квадруполь-катіон (який входить до складу цеоліту), а також донорно-акцепторної взаємодії з участю неподільних електронних пар атомів оксигену газу та вакантних орбіталей катіонів цеолітів. Катіони є специфічними активними центрами для молекул СО2.

Прикладом вдалого застосування цеолітів для одночасного видалення парів води та діоксиду карбону з очищувального газу є готування екзотермічної контрольної атмосфери (захисного інертного газу в металургійних процесах), яка одержується при згоранні природного газу в повітрі. В результаті спалювання метану одержують газову суміш, насичену парами води і яка містить до 12% СО2. В якості цеолітів використовують модифіковані цеоліти СаА. Цей тип цеолітів, поряд з високими рівноважними та кінетичними показниками, зберігає свою стабільність при багаторазовому використанні. Хоча ці установки не дуже продуктивні, проте для них характерна висока ефективність.

При одночасному поглинанні парів води та діоксиду карбону волога адсорбується в поверхневих шарах цеоліту, поступово витісняючи з наступних шарів адсорбований раніше діоксид карбону. У стадії десорбції досить швидко видаляється СО2. Виділення вологи починається тільки після нагрівання шару цеоліту до достатньо високої температури.