

Михайлова Е. О., канд. техн. наук, доц.

Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, м. Харків, Україна

## МОЖЛИВІ СПОСОБИ ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВІД ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ В УМОВАХ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

В сучасних умовах глобалізації та загострення екологічних проблем пріоритетним завданням економіки будь-якої держави, зокрема і України, є підвищення рівня її екологічної безпеки. Головна мета екологічної безпеки, як невід'ємної складової національної безпеки, полягає в забезпеченні такого стану довкілля, при якому не відбувається погіршення якості умов життя і діяльності людини, не виникає небезпека для розвитку природних екологічних систем. Реалізація основних принципів екологічної безпеки відбувається шляхом здійснення широкого комплексу взаємопов'язаних екологічних, політичних, правових, організаційних, економічних, технічних та інших заходів.

Екологічний стан атмосферного повітря вважається одним із головних елементів, який визначає якість умов проживання людини, оскільки безпосередньо впливає на здоров'я не тільки нинішнього, але й наступних поколінь. Згідно даних [1] в Україні, незважаючи на певний спад виробництва, стабільно високим залишається забруднення повітряного середовища великих міст і промислових центрів. Це означає, що фактично близько 70 % населення країни проживає на територіях, де стан атмосфери не відповідає гігієнічним нормативам. Отже стан атмосферного повітря в Україні визначається як незадовільний, а у деяких регіонах (наприклад, Красноперекоськ, Одеса, Дніпродзержинськ та ін.) – вкрай загрозливий. Головними джерелами забруднення атмосферного повітря в країні від викидів стаціонарних джерел є підприємства паливно-енергетичного комплексу – 43,8 % від загального обсягу викидів, підприємства переробної – 30,4 % та видобувної промисловості – 17,5 %. До основних забруднюючих речовин відносять оксиди карбону, нітрогену, сульфур, аміак, феноли, формальдегід, бензапірен [2].

Якість атмосферного повітря залежить від реалізації державної екологічної політики, відповідних напрямів екологічного управління та контролю за джерелами забруднення. Державне регулювання викидів в атмосферу є важливою ланкою в системі екологічної безпеки держави. Регулювання повинно забезпечувати необхідну якість атмосферного повітря шляхом впливу на власників джерел забруднення та формування в них мотивації для прийняття відповідних управлінських та технічних рішень. Захист атмосферного повітря від забруднення задекларований як один з основних пріоритетів екологічної політики України на найближче десятиліття [3].

Одним із основних джерел забруднення атмосферного повітря є хімічна галузь, що належить до обробної промисловості. На долю виробництв хімічної продукції припадає лише 0,6 % від загального об'єму викидів переробної промисловості [2]. Але характерною особливістю газових відходів хімічної галузі є їх різноманітність та висока токсичність порівняно з іншими виробництвами.

До небезпечних об'єктів, що впливають на стан атмосферного повітря, належить виробництво кальцинованої соди і содопродуктів. Порівняно з іншими підприємствами хімічними галузі на содових заводах утворюються великі обсяги шкідливих газоподібних речовин, які, в основному, не відносяться до особливо токсичних (пил кальцинованої соди, оксид карбону (IV), аміак). Хоча, у викидах також присутні токсичні оксид карбону (II), оксиди нітрогену, оксид сульфур (IV) і невелика кількість сірководню [4]. Більшість шкідливих речовин уловлюється у самому виробництві шляхом вдосконалення роботи основного обладнання або встановлення додаткових очисних апаратів [5]. З точки зору підвищення екологічної безпеки содових підприємств необхідно максимально повно провести очищення газових викидів від усіх шкідливих компонентів.

Серед найбільш токсичних газів, що утворюються у виробництві кальцинованої соди, друге місце за об'ємами викидів після сульфур (IV) оксиду займають оксиди нітрогену ( $\text{NO}_x$ ). Головними джерелами викидів  $\text{NO}_x$  є теплоагрегати ТЕЦ та стадія вапалу карбонатної сировини. Загальна кількість цих забруднюючих речовин складає 0,8 кг на 1 тону продукту [6].

NO<sub>x</sub> – збірна назва оксидів нітрогену – NO і NO<sub>2</sub>, до яких встановлено санітарно-гігієнічні обмеження. Це пояснюється шкідливим впливом даних оксидів на здоров'я людини і стан довкілля. NO і NO<sub>2</sub> в атмосфері зустрічаються разом, тому найчастіше оцінюють їх сумісну дію. Під час згоряння палива приблизно 90 % об. оксидів нітрогену утворюється у формі нітрогену (II) оксиду – NO. Решта 10 % об. припадає на нітрогену (IV) оксид – NO<sub>2</sub>. Однак в ході хімічних реакцій в атмосфері значна частина NO перетворюється на NO<sub>2</sub> – набагато більш небезпечну речовину, що підтверджується значеннями санітарно-гігієнічних нормативів, наведених в таблиці (ДСП-201-97):

Таблиця – Нормативні санітарно-гігієнічні характеристики оксидів нітрогену

Речовина	Клас небезпеки	ГДК м.р., мг/м <sup>3</sup>	ГДК с.д., мг/м <sup>3</sup>
NO	3	0,4	0,06
NO <sub>2</sub>	2	0,085	0,04

Нітрогену (II) оксид є безбарвним газом, який не подразнює дихальні шляхи, і тому людина може його не відчувати. Але при вдиханні NO впливає на центральну нервову систему, а також викликає ураження крові за рахунок зв'язування гемоглобіну. Нітрогену (IV) оксид – це бурий газ з характерним неприємним запахом. Він значно дратує слизові оболонки дихальних шляхів, може призвести до серйозного отруєння, а також викликати сенсорні, функціональні та патологічні ефекти в організмі людини.

Оксиди нітрогену також мають значний негативний вплив на довкілля. Ці речовини відносяться до парникових газів непрямої дії, на які разом з N<sub>2</sub>O (парниковий газ прямої дії) припадає близько 6 % глобального потепління. NO<sub>x</sub> займають друге місце після сульфуру (IV) оксиду за вкладом в збільшення кислотності опадів. Окрім непрямого впливу (кислотні дощі), тривалий вплив NO<sub>2</sub> в концентрації 470-1880 мкг/м<sup>3</sup> може пригнічувати ріст деяких рослин. Значимість атмосферних ефектів оксидів нітрогену пов'язана з погіршенням видимості. Також NO<sub>2</sub> відіграє важливу роль в утворенні фотохімічного смогу.

Отже, знешкодження оксидів нітрогену, які погіршують стан здоров'я людини і природного середовища, є актуальною науково-практичною задачею, що потребує ефективного і своєчасного вирішення.

Загалом способи зниження викидів NO<sub>x</sub> в атмосферне повітря поділяються на первинні та вторинні [7]. До первинних належать заходи щодо оптимізації процесу горіння палива і конструкції обладнання, в результаті чого знижується концентрація NO<sub>x</sub> у вихлопних газах. Первинні заходи маловитратні і тому їх застосовують, перш за все, для забезпечення нормативних санітарно-гігієнічних вимог. Вторинні способи полягають в очищенні вихлопних газів від оксидів нітрогену перед їх викидом в атмосферу і потребують істотних додаткових витрат.

Аналіз механізму утворення оксидів нітрогену при спалюванні вихлопного палива вказує на те, що зменшити утворення NO<sub>x</sub> можна шляхом зниження температури горіння; зменшення часу перебування продуктів згоряння в області високих температур; створення зон реакцій з відновним середовищем (надлишок повітря < 1), де утворення NO<sub>x</sub> з азоту палива утруднено і відновлення оксидів нітрогену йде до молекулярного азоту. В цьому випадку проводять наступні первинні або режимно-технологічні заходи:

- використовують пальники з низьким викидом NO<sub>x</sub> (зниження NO<sub>x</sub> до 60 %);
- ступеневе спалювання палива (зниження NO<sub>x</sub> на 35-45 %);
- ступінчасту подачу повітря (зниження NO<sub>x</sub> до 50 %);
- рециркуляцію димових газів (зниження NO<sub>x</sub> до 33 %);
- впорскування води або водо-мазутних емульсій в ядро факелу (зниження NO<sub>x</sub> на 25-44 %);
- комбінацію первинних заходів (зниження NO<sub>x</sub> до 90 %).

До вторинних способів знешкодження оксидів нітрогену відносять каталітичні та некаталітичні (абсорбційні, адсорбційні) методи очищення викидних газів від токсичних домішок [8].

Найбільш ефективним способом знешкодження нітрозних газів є каталітичне відновлення NO<sub>x</sub>. Так, для денітрифікації газів, що утворюються під час згоряння палива,

розроблені каталітичні процеси високотемпературного і селективного низькотемпературного відновлення з використанням високоактивних каталізаторів.

Перший процес протікає в безкисневому середовищі при температурі 300-1000°C. Відновниками служать  $H_2$ , CO,  $CH_4$ , природний газ, нафтовий і коксовий газ, азотоводнева суміш. В результаті реакцій оксиди нітрогену відновлюються до  $N_2$ , також утворюється водяна пара і карбону (IV) оксид та виділяється велика кількість теплоти.

Ефективність процесу визначається активністю каталізатора, що використовується. Високу каталітичну активність мають каталізатори на основі Pt, Pd, Ru, Rh, менш активними є сполуки Mn, V, Cu, Fe, C, Co, Mo, Ni, W, Ag, Zr, Bi, Al, Si, Pb. Для здешевлення каталізатора та збільшення поверхні його контакту з газом, що очищується, активний компонент наносять на кераміку, оксид алюмінію або силікагель.

Відповідно до каталізаторів очищення газів висувають дуже жорсткі вимоги щодо високої активності і вибіркості каталітичної дії, термостабільності, стійкості до дії отрути, високої механічної міцності, великої теплопровідності. Каталізатори повинні бути потенційно безпечними, а їх виробництво не повинно привносити додаткове забруднення в навколишнє природне середовище.

Перевагами процесу високотемпературного відновлення є простота хімічних перетворень, висока ступінь очищення (залишковий вміст  $NO_x$  не перевищує 0,005 % об.), відсутність необхідності в додатковій теплообмінній апаратурі. До недоліків методу треба віднести високу вартість і дефіцитність каталізаторів, що використовуються; обмеження щодо вмісту у викидних газах  $NO_x$  (не більше 0,5 % об.), кисню (не більше 4-5 % об.) та сполук сульфуру (повна відсутність), які виступають каталітичною отрутою; значні витрати газів-відновників на взаємодію з киснем; висока температура процесу, що потребує використання певних матеріалів для виготовлення обладнання.

Процес селективного низькотемпературного каталітичного відновлення оксидів нітрогену вигідно відрізняється від високотемпературного тим, що протікає вибірково: відновник, найчастіше аміак, реагує переважно з  $NO_x$  і практично не взаємодіє з киснем, що знаходиться у викидних газах. У зв'язку з цим аміак витрачається у кількостях еквівалентних вмісту оксидів нітрогену, або перевищує стехіометрію на 10-5 % з метою більш повного протікання реакцій. В ході реакцій утворюється тільки азот і вода та виділяється невелика кількість теплоти. Отже процес відновлення здійснюється при порівняно низьких температурах (180-360 °C).

Але недоліки процесу полягають також у високій вартості каталізатора, яка складає близько 30 % від витрат на очищення, та низької ефективності при високих концентраціях оксидів нітрогену у викидних газах.

Певне розповсюдження отримали адсорбційні методи знешкодження  $NO_x$  у газових викидах. Як адсорбенти використовують активоване вугілля, кокс, складні сорбенти на основі лужних або лужноземельних металів на носіях ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MgO), солі амонію, торфолужні або вуглелужні суміші, цеоліти, полімерні сорбенти на основі стиролу, дивінілбензолу, трибутилфосфату. Процеси протікають, як правило, при порівняно низьких температурах, що складають 80-130 °C. Ступінь очищення становить 70-90 %.

Загальними перевагами адсорбційних методів є простота і достатня ефективність процесу. Але суттєві недоліки обмежують їх широке використання, а саме: циклічність процесу (адсорбція – десорбція), яку проводять при підвищених температурах, та необхідність подальшого знешкодження газів, виділених при десорбції; поглинання адсорбентом пилу, який швидко забиває його пори і не видаляється при десорбції. При промиванні адсорбенту водою утворюються стоки розведеної нітратної кислоти, забруднені різними домішками, в тому числі і важкими металами. Адсорбційні методи можна застосовувати для очищення невеликих об'ємів низькоконцентрованих по  $NO_x$  газів (не більше 1 %).

Знешкодження оксидів нітрогену різними рідинними поглиначами (абсорбентами) є одним з найпоширеніших в промисловості способів. Доступність і розповсюдженість методів абсорбційної очистки значною мірою визначається тим, що на відміну від більшості сухих способів (каталітичні методи, адсорбція), вони не залежать від концентрацій  $NO_x$  в газах, що очищуються, і не вимагають застосування високих температур. Але проблема усіх абсорбційних процесів пов'язана з низькою хімічною активністю та розчинністю нітрогену (II)

оксиду. Залежно від способу вирішення цієї проблеми проводять наступну класифікацію абсорбційних методів очищення газів від оксидів нітрогену:

1) окисно-абсорбційні методи – окиснення NO проводиться в газовій фазі перед стадією абсорбції з використанням таких окисників, як  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $Cl_2O$ , повітря, пари  $HNO_3$  і т.п.;

2) абсорбційно-окисні методи – окисник дозується в сорбційний розчин; як окисники використовують  $KBrO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  і т.п.;

3) абсорбційно-відновні методи – використовуються сорбенти, що мають відновні властивості: до першої групи належать солі металів у хелатній формі, які здатні утворювати нітрозильні комплекси (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Sn, V та ін.), до другої – сполуки, що відновлюють  $NO_x$  до молекулярного азоту ( $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2CO$ ,  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$  та ін.);

4) окисно-абсорбційно-відновні методи – проводиться попереднє окиснення NO в газовій фазі до оптимального співвідношення  $NO / NO_2 = 1$ , а далі використовуються відновники, які входять до складу сорбційного розчину.

При організації технології очищення газів від  $NO_x$  в перших двох групах методів поглиначами виступають лужні розчини:  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $MgCO_3$  та ін. Основними кінцевими продуктами є нітрити та нітрати. Ці процеси, як правило, відносяться до абсорбції без регенерації сорбенту, істотним недоліком яких є утворення відпрацьованих абсорбційних розчинів, що вимагають подальшої переробки.

Третя і четверта групи методів належать до абсорбції з регенерацією сорбенту, при умові його циркуляції по замкнутому контуру та виводі з системи продуктів абсорбції. Це більш перспективні способи, так як дозволяють або знешкодити оксиди нітрогену, або їх утилізувати у вигляді товарних продуктів, наприклад, добрив для сільського господарства, не створюючи масових стоків.

Загалом, абсорбційні методи дозволяють досягти високого ступеня очищення, який сягає 95% і вище, однак, обмеження їх застосування в деяких випадках пояснюється складністю організації рідинних і газових потоків, громіздкістю апаратурного оформлення, певною енергоємністю.

Для вибору оптимального способу знешкодження оксидів нітрогену в газових викидах виробництва кальцинованої соди необхідно врахувати не тільки переваги та недоліки наведених вище методів, але і особливості утворення  $NO_x$  в циклі виробництва. Насамперед, це стосується технологічних параметрів газових потоків:

- концентрації і співвідношення  $NO$  і  $NO_2$ ;
- температури і об'ємів викидних газів;
- наявності сторонніх домішок в газовому потоці ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ , пил, волога).

Також треба визначити потенційну можливість організації комплексного очищення газових викидах від усіх шкідливих домішок, що утворюються у виробництві кальцинованої соди на стадіях випалу карбонатної сировини і карбонізації амонізованого розсолу, а також в теплоагрегатах ТЕЦ [4]. Економічна доцільність обраного способу залежатимуть від вартості відповідних матеріалів і реагентів, необхідних для його здійснення, та можливості використання речовин, які утворюються або виробляються на самому содовому заводі. Наявність необхідного обладнання в умовах діючого виробництва також впливатимуть на вибір способу очищення.

Отже, розробка ефективних способів зниження вмісту шкідливих компонентів у газових викидах виробництва кальцинованої соди дозволить впровадити маловідходні комбіновані технології в умовах діючих підприємств, що сприятиме підвищенню їх екологічної безпеки та конкурентоспроможності.

## Література

1. Обиход Г. О., Омельченко А. А., Бойко В. В. Екологічна безпека атмосферного повітря України: просторова структуризація. Вісник Приазовського державного технічного університету. 2016. Вип. 31, Т. 1. С. 160-167.
2. Сайт Сталій розвиток для України. – Режим доступу : <http://www.sd4ua.org/golovni-temi-stalogo-rozvitku/zabrudnennya-atmosfernogo-povitrya/>.
3. Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року». Відомості Верховної Ради України. 2011. № 26, Ст. 218. С. 1284.

4. Михайлова Є. О. Проблема газових викидів виробництва кальцинованої соди. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018 (Харків, 16-18 травня 2018 р.). Харків, 2018. Ч. II. С. 271.
5. Грубнік А. О., Манойло Є. В., Моїсєєв В. Ф., Васильєв М. І., Давидов Д. В. Очищення та утилізація газових викидів виробництва кальцинованої соди. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». 2017. № 53(1274). С. 65-71.
6. Шапорєв В. П., Цейтлін М. А., Райко В. Ф., Гурець Л. Л., Пляцук Д. Л., Шестопалов О. В., Філенко О. М., Васькин Р. А. Сучасні напрями підвищення екологічної безпеки виробництва соди : монографія. Суми : Сумський державний університет, 2014. 246 с.
7. Ткаченко С. Й., Боднар Л. А. Екологічні аспекти виробництва енергії. Вінниця : ВНТУ, 2014. 80 с.
8. Родионов А. И., Клушин В. Н., Торочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды. Москва : Химия, 1989. 512 с.