

УДК 661.487.1; 332.142.6; 66.074.43

Жидкостные способы очистки выбросных газов, содержащих фтороводород

А.В. Шкуропатов, О.Б. Громов, А.В. Волоснев

**АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
OIBGromov@bochvar.ru**

Рассмотрены основные типы абсорберов по обезвреживанию выбросных фторсодержащих газов. Показано, что абсорбционные методы являются промежуточным звеном в процессах загрязнения окружающей среды из-за образования вторичных токсичных стоков, требующих перевода в твердое состояние. При этом выброс HF в атмосферу приводит к его неизбежной миграции к земле. Вследствие высокой коррозионной активности растворов, содержащих фтор-ион, необходимо применение специальных конструкционных материалов. Показано, что обезвреживание UF_6 , HF, ClF_3 и других фторидных газов завода по разделению изотопов урана абсорбцией нецелесообразно вследствие их высокой химической активности при контакте с водой. Достоинством очистки фторсодержащих газов адсорбционными способами является получение концентрированных по фтору продуктов и возможность регенерации адсорбентов, а также использование обычных конструкционных материалов.

Ключевые слова: абсорбция, фторсодержащие газы, токсичные отходы, химическая активность, фтороводород, уран

Liquid-based methods of treating emission gases, containing hydrogen fluoride

A.V. Shkuropatov, O.B. Gromov, A.V. Volosnev

**JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
OIBGromov@bochvar.ru**

The main types of absorbers for neutralization of fluorine-containing emitted gases are considered. It is shown that absorption methods are an intermediate link in the processes of environmental pollution due to the formation of secondary toxic effluents requiring transformation into solid state. At the same time, the emission of HF into the atmosphere leads to its inevitable migration to the soil. Due to the high corrosive activity of solutions containing fluorine ions, it is necessary to use special structural materials. It has been shown that neutralization of UF_6 , HF, ClF_3 at al. fluoride gases from the uranium isotope separation plant by absorption is inappropriate due to their high chemical activity in contact with water. The advantage of purification of fluoride-containing gases by adsorption methods is obtaining fluorine-concentrated products and the possibility of adsorbent regeneration, as well as the use of conventional construction materials.

Keywords: absorption, fluorinated gases, toxic waste, chemical activity, hydrogen fluoride, uranium

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие опасных и вредных примесей в промышленных газовых выбросах, в частности в выбросах предприятий атомной промышленности, приводит к множеству методов очистки, применяемых аппаратов и химических реагентов.

Все способы очистки газов определяются в первую очередь их физико-химическими свойствами - агрегатное состояние, дисперсность, химический состав, - и другими факторами. Методы очистки подразделяются на жидкостные и «сухие», т.е. не использующие воду и растворенные в ней различные соединения, а также

органические жидкости. Из-за разнообразия применяемых абсорберов, различных режимов их работы (нагрузка по газу и жидкости, состав газовой фазы и др. факторы) точное количественное сравнение эффективности работы различных абсорберов в промышленных условиях практически неосуществимо [1-5].

Целями настоящей работы являются, во-первых, критический обзор жидкостных методов очистки промышленных фторсодержащих газов, выявление их достоинств и недостатков; во-вторых, обоснование вторичных недостатков этих методов преимущественно в отношении фторсодержащих газов и, в-третьих, доказательство практического запрета на применение жидкостей, как правило воды и водных растворов веществ, в условиях заводов по разделению изотопов урана.

ТИПЫ АБСОРБЕРОВ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

За последние 20 – 25 лет из абсорбционных схем постепенно вытесняются скрубберы Дойля, механические абсорберы, насадочные колонны из-за их сложности конструирования, высокой материалоемкости и сложности автоматизации. Однако следует отметить, что, наряду с достоинствами аппарата, такими как очистка до 99,6%, низкий расход воды, небольшая стоимость и простота обслуживания, основной недостаток барботажного абсорбера заключается в работе при перепаде давления, что не позволяет использовать скруббер Дойля в установках с применением давления ниже атмосферного (рис. 1), а также на открытых площадках при температуре ниже температуры кристаллизации воды.

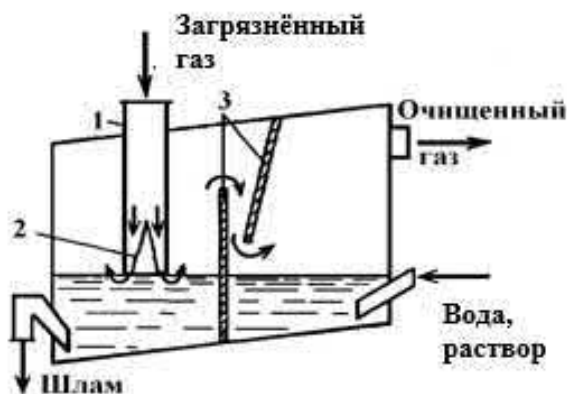


Рис. 1. Скруббер Дойля: 1 – входной патрубок, 2 – распределитель потока газа, 3 – каплеотбойник

Более широкое распространение получают полые распылительные аппараты, пенные абсорберы, а также скрубберы Вентури (рис. 2), пленочные и механические абсорберы.

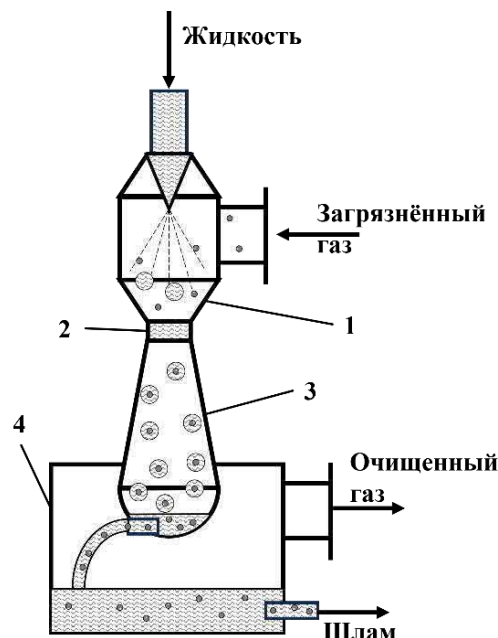


Рис. 2. Скоростной абсорбер Вентури:
1 – конфузор; 2 – горловина; 3 – диффузор;
4 – сепаратор

Степень очистки отходящих газов суперфосфатного производства от HF и SiF₄ в скрубберах Вентури достигает 94,5 – 97,8% [6]. Недостатки: малая площадь поверхности контакта фаз и высокое гидравлическое сопротивление. В случае превышения содержания HF в выбросе первого аппарата применяют очистку в несколько ступеней, что, несомненно, ведёт к увеличению материальных и экономических расходов, но не гарантирует полного обезвреживания выбросных газов от вредных веществ.

Полые распылительные абсорберы отличаются низкой стоимостью, простотой конструкции, обладают низким гидравлическим сопротивлением. Направление факелов распыла жидкости через форсунки может быть различным (сверху вниз, снизу вверх, вниз под углом). Наибольшую эффективность обеспечивает расположение форсунок в несколько ярусов (рис. 3). Основные недостатки: в полых распылительных абсорберах скорость газа нельзя значительно увеличить, так как это вызывает унос большей части жидкости; приходится увеличивать геометрические размеры аппарата, что ведёт к низкой эффективности аппарата при скорости газа более 1 м/с, а также увеличивает энергоёмкость.

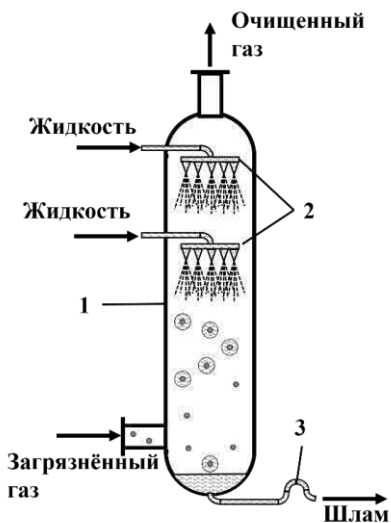


Рис. 3. Распылительная колонна:
1 – корпус, 2 – форсунки, 3 – гидрозатвор

Механические разбрызгивающие абсорберы характеризуются компактностью, эффективностью (рис. 4). Такие аппараты применяют в случаях, когда использование других типов абсорберов нецелесообразно. Недостатки механических абсорберов - в сложной конструкции, наличии вращающихся частей и значительном расходе энергии.

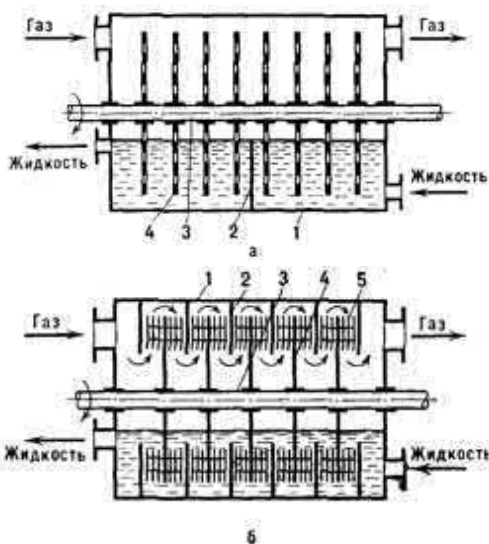


Рис. 4. Механический абсорбер:
1 – корпус, 2 – сегментные разделительные перегородки, 3 – вал, 4, 5 – вращающиеся разбрызгиватели: диски и лопасти соответственно

Принцип работы заключается в контакте газа с доставляемой под его поток жидкостью, которая с поглощённым вредным компонентом пере-

мещается в основную массу жидкости, где происходит резкое снижение концентрации вредного вещества. Однако их часто применяют в производстве экстракционной фосфорной кислоты для удаления HF комбинацией из полого и скоростного прямооточного абсорбера Вентури.

Основным недостатком плёночного абсорбера является малая площадь поверхности контакта фаз и неравномерность распределения абсорбтива по трубам, что ведёт к небольшой производительности аппарата (рис. 5).

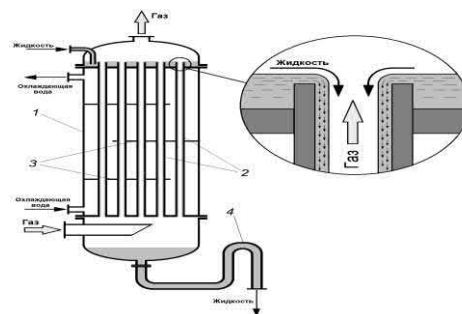


Рис. 5. Трубчатый плёночный абсорбер: 1 – корпус; 2 – трубки; 3 – сегментные перегородки; 4 – гидрозатвор

Абсорбционные колонны с решётчатыми тарелками представляют собой цилиндрическую полую башню, в верхней части которой имеются брызгоуловители, предназначенные для возврата в аппарат захватываемого газом аэрозоля. Аппарат гуммирован и футерован углеграфитовой плиткой. Внутри абсорбера установлены контактные устройства (тарелки провального типа), с помощью которых достигается необходимая степень контакта фаз при очистке фторсодержащих газов (рис. 6).

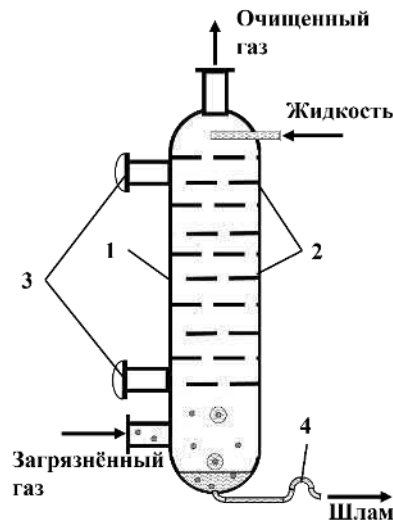


Рис. 6. Абсорбционная колонна с решётчатыми тарелками: 1 – корпус; 2 – тарелки; 3 – люки для обслуживания; 4 – гидрозатвор

Общая степень очистки газа от фтор-иона составляет от 95 до 98%. Очищенный газ протягивается вверх за счет разрежения, создаваемого вентилятором, и далее, через выхлопной газоход и трубу высотой до 180 м и диаметром до 3 м, поступает в атмосферу на рассеивание. Однако аппарат обладает высоким гидравлическим сопротивлением, что ведёт к большому расходу энергии, в том числе для транспортировки газа, и невозможностью работы при низких расходах газа.

Несмотря на постепенное вытеснение насадочных колонн из-за их сложности конструирования и управления процессами, насадочные абсорберы зарекомендовали себя с хорошей стороны по степени обезвреживания вредных выбросных компонентов газов (рис. 7).

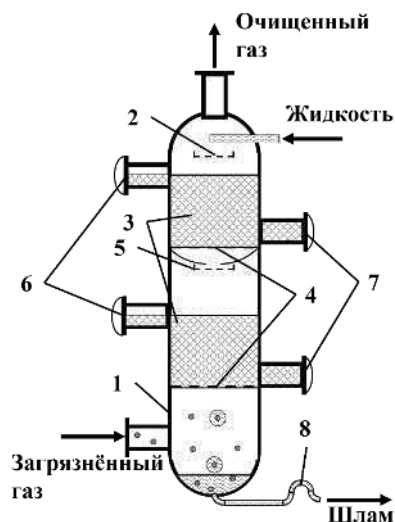


Рис. 7. Насадочная пленочная колонна:
1 – корпус; 2 – распределительная тарелка; 3 – сегменты насадки; 4 – опорные решётки; 5 – перераспределительные тарелки; 6 – люки для загрузки насадки; 7 – люки для выгрузки насадки; 8 – гидрозатвор

Насадочные абсорберы представляют собой колонны, заполненные специальными устройствами сложной формы для увеличения поверхности насадки, например седло Брейля, кольцо Рашига, кольцо Палля, розетка Теллера и др. Такие устройства, изготовленные из полимерных, керамических или металлических материалов, обладают высокой удельной поверхностью и небольшим гидравлическим сопротивлением. За счёт высокой площади поверхности насадки в насадочных абсорберах обеспечивается лучший контакт газа с орошаемой жидкостью. Конструктивно насадочный абсорбер для очистки газов, состоящий из нескольких функциональных узлов, довольно сложен по конструкции, и

поэтому управление и автоматизация процесса в нём представляет сложную инженерную задачу. Необходимо отметить, что насадочные колонны для очистки плохо показывают себя из-за забивки насадки пылью. Перед насадочной колонной необходим пылеуловитель: циклон, скруббер Вентури, рукавный фильтр или электрофильтр. Однако сухой циклон не столь эффективен для задерживания пыли, размер которой менее 10 мкм. Данная информация также подтверждается производителем абсорбционных аппаратов, Приволжским заводом газоочистного оборудования [7]. Кроме того, в аппарате сложно предусмотреть отвод тепла при экзотермических процессах, свойственных для реакций с фтороводородом.

Вариантом насадочной колонны является аппарат со взвешенной насадкой (рис. 8).

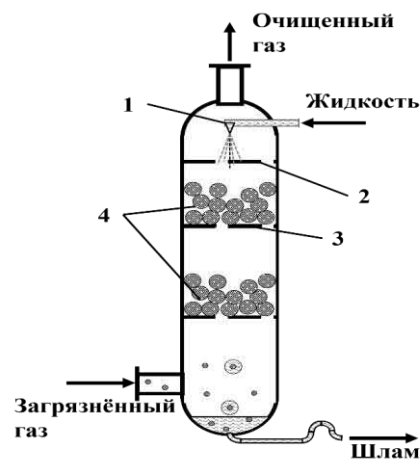


Рис. 8. Схема абсорбера со взвешенной насадкой:
1 – ороситель; 2 – ограничительная решетка; 3 – опорные решетки; 4 – шаровая насадка

Перспективны пенные аппараты, показывающие неплохие результаты при абсорбции фтороводорода (рис. 9).

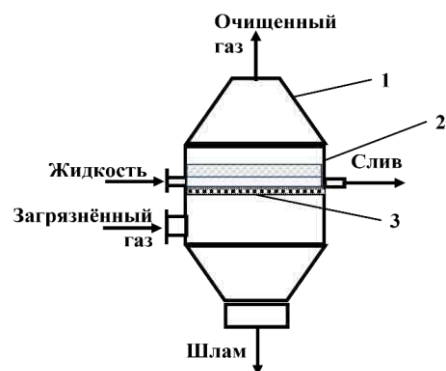


Рис. 9. Пенный абсорбер:
1 – корпус, 2 – пена, 3 – решетчатая насадка

Однако недостатки пенных абсорберов в основном такие же, как и у рассмотренных выше жидкостных насадочных скрубберов, в частности, в плане ограничения интервала скорости газа. Несомненные достоинства пенного абсорбера заключаются в меньшей материалоемкости, простоте конструкции и, следовательно, меньшей стоимости [7].

Необходимо отметить, что во всех технологиях жидкостной очистки конечной стадией обезвреживания выброса от ВХВ (вредное химическое вещество), в частности фтороводорода, является рассеивание выброса якобы в верхнем слое атмосферы. Первый верхний слой атмосферы – стратосфера – начинается с 10 – 15 км от поверхности планеты. Все выбрасываемые в атмосферу ВХВ (максимум на 300 м), как правило, имеют молекулярный вес больший, чем средний молекулярный вес воздуха в тропосфере, равный 29 а.е.м., что предопределяет их миграцию не в верхние слои атмосферы - стратосфера (10 – 50 км), мезосфера (50 – 85 км), термосфера (85 – 115 км и выше), – а нахождение в тропосфере с последующим неизбежным осаждением на поверхность планеты за счёт образования с влагой воздуха более тяжёлых частиц.

Конечно, можно возразить, что, в свете настоящего исследования по обезвреживанию фтороводорода, молекулярный вес HF равен 20 а.е.м., т.е. молекулы HF должны мигрировать в верхние слои атмосферы. Однако, во-первых, молекула фтороводорода не мономолекулярная, а преимущественно в воздухе образует димер H_2F_2 и является комплексом $(\text{HF})_n$, где $n = 1 - 4$, т.е. молекулярный вес комплекса в диапазоне от 40 до 80 а.е.м. [9], во-вторых, фтороводород растворим в воде и её парах в любых соотношениях, т.е., взаимодействуя с парами воды атмосферы, он образует молекулы фтороводородной кислоты с молекулярным весом от 38 а.е.м. Следовательно, выбросной фтороводород гарантировано будет мигрировать к поверхности земли, где, в силу своей химической активности, оказывает вредоносное воздействие на объекты природы, включая человека [10].

АНАЛИЗ АБСОРБИЦИОННЫХ РАСТВОРОВ

Вода является хорошим поглотителем фтороводорода. Введение в раствор добавок (солей, щелочей и т.д.) способствует уменьшению парциального давления этих газов над растворами и способствует более глубокой очистке. В

качестве орошаемой жидкости в абсорберах может использоваться вода или растворы Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [7], NH_4OH , KF , KHF_2 , NH_4F [1] и др., а также их комбинации с образованием градиента концентрации на границе раздела фаз, что увеличивает степень абсорбции из газа фтороводорода. Однако применение дешевого гидроксида кальция в виде известкового молока может привести к забивке форсунок, насадок и трубопроводов из-за ограниченной растворимости образующегося фторида кальция. Как правило, pH орошающего раствора поддерживают в интервале 8 - 8,5, чтобы минимизировать поглощение CO_2 из воздуха и исключить тем самым повышенный расход щелочного реагента, например NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH . Наилучшие значения по улавливанию безводного фтороводорода получены с использованием растворов K_2CO_3 , у которых коэффициент массопередачи выше, чем при абсорбции обычной водой, который, кроме того, увеличивается с ростом температуры [4]. Важно отметить тот факт, что 3 – 5% раствор HF абсорбирует фтороводород гораздо эффективнее, чем вода, поэтому именно такой состав наиболее часто применяется в промышленности [1, 4]. Однако в этом случае образуется сильнокоррозионная среда, подразумевающая применение специальных конструкционных материалов. Абсорбцию HF с концентрацией меньше 0,0005% в присутствии паров воды осуществляют раствором KOH, что лучше в два раза, чем для воды, а растворы K_2CO_3 и Na_2CO_3 имеют меньший эффект [1, 4]. Таким образом, наличие в газовой фазе распылительного водного раствора оказывает существенное влияние на абсорбцию HF, но приводит к образованию высококоррозионных жидких отходов, требующих обезвреживания.

Скорость перехода фторидных соединений в абсорбированный раствор подчиняется тем же закономерностям, что и скорость улавливания любого газообразного вещества жидкой фазой. Движущая сила процесса абсорбции выражается формулой

$$\Delta C = C - C^*,$$

т.е. прямо пропорциональна разности концентраций в фазе (C) и равновесной концентрации (C^*). При понижении температуры жидкой фазы уменьшается парциальное давление паров газового компонента над ней, и, соответственно, увеличивается движущая сила и общая скорость процесса. Таким образом, для увеличения скорости абсорбции необходимо понижать

температуру жидкости и увеличивать давление, так как при этом возрастает равновесная растворимость газа в жидкости. Но, как указывалось выше, аппараты могут работать только в отопляемом помещении при температуре выше 0 °С.

АНАЛИЗ ПАТЕНТОВ ПО ЖИДКОСТНОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗА ОТ ФТОРОВОДОРОДА

Следует отметить, что среди патентов, как российских, так и зарубежных, за последние 20 лет отсутствуют серьезные работы по мокрой очистке выбросных газов от фтороводорода. Как уже было отмечено выше, фтороводород является побочным продуктом при получении фосфорсодержащих удобрений, алюминия, при фторировании урана. При этом необходимо учитывать, что фтороводород является веществом первого класса опасности, что подразумевает его содержание в воздухе за пределами санитарно-защитной зоны предприятия источником фтороводорода не выше 0,005 мг/м³ [10, 11].

При производстве фосфорной кислоты применяют мокрые способы улавливания фтороводорода и сопутствующих газов, содержащих P₂O₅, CO₂, HF, SiF₄, а также пыль. В патенте [12] отходящие газы направляют в скрубберную башню с противотоком и функцией ожежения. При противотоке снизу-вверх дымовых газов образуется пена. При этом температура дымовых газов снижается до 60 - 90 °С при температуре раствора 40 - 70 °С. Далее газ направляют в циклон со встроенным туманоуловителем с шёлковой сеткой. Затем газ направляют на двухступенчатую абсорбцию. Режим работы противоточный. Для абсорбции на второй стадии используется вода, а на первой - раствор кремнефтористой кислоты с концентрацией 0,5 - 5 % со второй стадии. Концентрация кремнефтористой кислоты после первой стадии 10 - 20 %. Последней стадией является абсорбция раствором NaOH с pH > 8.

В патенте [13] предлагается способ очистки фторсодержащих органических соединений от фтороводорода мокрым методом. Согласно данному патенту, обсуждается абсорбция HF с применением растворов кислых фторидов калия KHF₂. Однако недостатком этого метода является необходимость использования давления 4 - 8 атм. Массовая доля фтороводорода в газовой фазе снижается до 0,08 - 0,38% для разных фторсодержащих компонентов, что совершенно неприемлемо с точки зрения охраны окружающей среды вследствие ограниченной мощности

системы разбавления выброса атмосферным воздухом (для достижения санитарной концентрации HF, равной 0,005 мг/м³, потребуется разбавление одного кубометра выбрасываемого газа объемом воздуха до 2 миллионов кубических метров).

В патенте [14] предлагается извлечение фторида водорода из его водных растворов восстановлением воды раскалённым углеродом при 1000 K и последующей конденсацией. Предлагаемый способ принципиально обоснован лишь теоретически; попытка практического его воспроизводства доказала его неосуществимость. В патенте [15] предлагается очистка печного газа, полученного действием серной кислоты на плавиковый шпат в насадочном абсорбере. В качестве насадки предлагаются пористые гранулы из медно-никелевого сплава, обработанные элементарным фтором при 100 - 200 °С. При этом резко повышается их коррозионная стойкость. Орошающая жидкость состоит из 10% HF + 80% H₂SO₄ + 10 % H₂O. Фтороводород растворяется с образованием фторсульфоновой кислоты. В конце процесса получается достаточно чистый фтороводород. Способ был внедрён в 80-х годах прошлого века на нескольких специализированных предприятиях ГК «Росатом». Однако для его использования для обработки насадки необходимо применять элементарный фтор, производство которого представляет сложную техническую и инженерную задачу [16].

Жидкие поглотители, в качестве которых используют 5 - 10%-ные водные растворы едких щелочей или карбонатов щелочных металлов [1, 9], водные растворы сульфита щелочного металла и едкой щелочи [17], водные растворы гидроксида кальция с 3 % гидроокиси щелочного металла [18], жидкие абсорбенты с pH = 4,0 - 5,5, содержащие хлорид кальция [19], используют для абсорбционного удаления содержащихся в газах летучих кислых галогенсодержащих соединений (HF, SiF₄, HCl и др.). Абсорбционные аппараты с использованием жидких поглотителей характеризуются низким гидравлическим сопротивлением и эффективностью очистки до 90% при входной концентрации фторида водорода от 0,2 до 10 г/м³.

К основным недостаткам вышеперечисленных жидкостных способов по улавливанию фторсодержащих соединений можно отнести то, что мокрая очистка сопровождается образованием кислых туманов и аэрозолей, трудно поддающихся улавливанию, и получением больших объемов жидких токсичных стоков,

требующих специальной дополнительной переработки [20]. Это связано с относительно низкой возможной концентрацией HF в абсорбционных растворах. Так, в реальных условиях сублиматного производства абсорбцию HF проводят до его концентрации в абсорбционных растворах, не более 50 г/л. При увеличении этого значения резко снижается эффективность очистки. При использовании раствора NaOH образуется NaF, растворимость которого не превышает 42 г/л [1]. Указанное обстоятельство приводит к образованию значительных объёмов высокоопасных жидких отходов.

Таким образом, использование мокрых способов газоочистки предопределяет необходимость дальнейшей переработки абсорбционных

растворов и создания дополнительных довольно сложных узлов в технологических схемах. Кроме того, газы после водной абсорбции, как правило, не соответствуют нормам ПДВ, поэтому возникает необходимость введения дополнительной стадии – санитарной очистки, в качестве которой, как правило, применяют ту же жидкостную абсорбцию с использованием растворов щелочи или несколько увеличенной концентрацией активного компонента.

Другой проблемой использования мокрых способов очистки является сильная коррозионная активность водных фторсодержащих растворов. На рис. 10 и рис. 11 показана коррозионная активность растворов и паров HF по отношению к традиционным конструкционным материалам из стали.

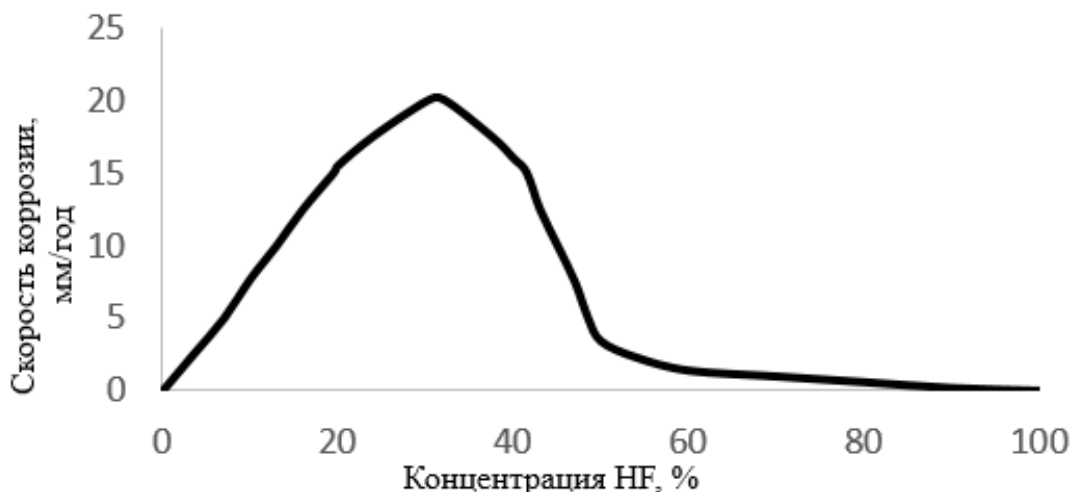


Рис. 10. Коррозионная активность водных растворов HF

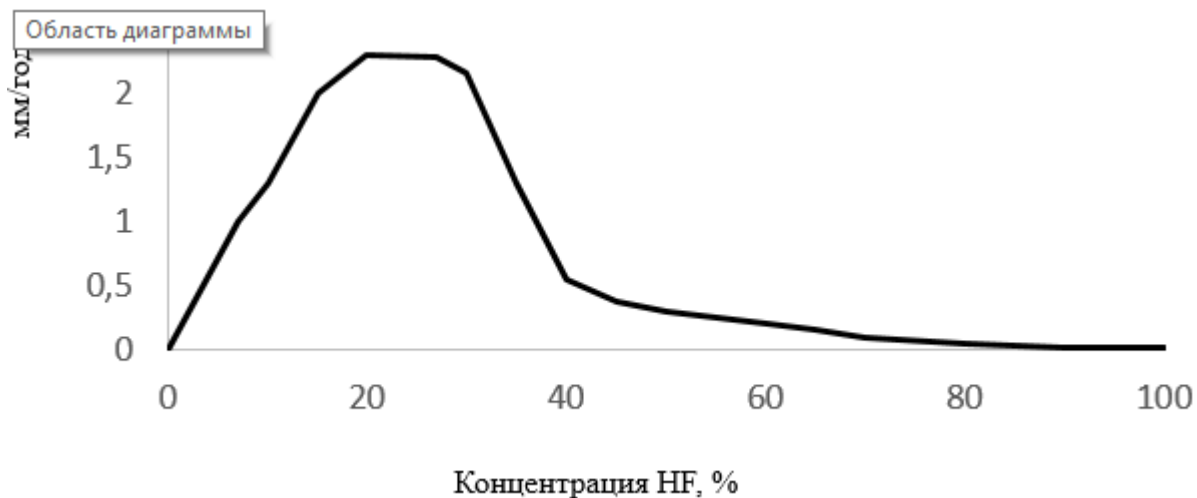


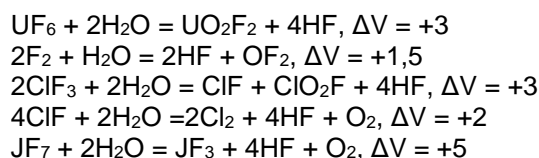
Рис. 11. Коррозионная активность газового HF

Как следует из рис. 10, реальные абсорбционные растворы (10 – 25% HF) обладают значительной коррозионной активностью по сравнению с газообразным фтороводородом (рис. 11), хотя механизм коррозии, вероятно, одинаковый, что следует из вида обоих графиков. Это обстоятельство определяет необходимость использования для изготовления абсорбционного оборудования специальных марок сплавов - Hastelloy или подобных, например ХН65МВ, ЭП567, ЭИ943 [21], в то время как для среды сухого обезвреживания HF допустимо применять обычные конструкционные материалы.

Как уже неоднократно указывалось [10, 22], рассеивание вредных веществ в верхних слоях приземной атмосферы является паллиативом, так как практически переносит загрязнения в другое место, иногда значительно удаленное от источника ВХВ, и, по существу, лишь перемещают загрязнители из газовых выбросов в сточные воды, т. е. из атмосферы в водоемы, а также на шламовые поля, с которых происходит под действием природных явлений распространение ВХВ на обширные территории.

Таким образом, мокрые методы очистки газов фактически являются промежуточным звеном в процессах загрязнения окружающей среды, так как выбрасываемые в атмосферу вредные газы осаждаются на поверхность земли и водоёмов под воздействием атмосферной влаги (дождь, туман, снег и т.п.).

Необходимо также отметить, что на раздельных производствах используют технологически необходимые фторсодержащие вещества, легко гидролизующиеся водой с образованием большого объема газообразных фторидов:



Все приведённые реакции сильно экзотермические, а три последние имеют взрывное течение, что предопределяет невозможность применения для их обезвреживания жидкостных способов. Необходимо отметить, что в этих газах, как правило, присутствует уран (хотя и в малом количестве), что может привести к выбросу радиоактивного вещества в атмосферу.

Кроме того, считаем полезным привести пример обоснованного отказа от жидкостного метода обезвреживания фторидов.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФТОРИДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ

Основными источниками поступления фтороводорода в атмосферу являются производства первичного алюминия из криолита, переработка фосфатных руд при получении удобрений, а также в меньшей степени атомная, стекольная и фторорганическая промышленность. Мокрый способ очистки выбросных газов при получении алюминия электролизом не прижился вообще. Многие российские и зарубежные компании успешно применяют сухую газоочистку; в качестве адсорбента используют глинозем, реже скруббер сухой очистки и пылевой фильтр (например тканевый). Однако авторы патентов, как правило, не приводят расчёты, модели или результаты практических экспериментов для обоснования эффективности их изобретений по сравнению с уже имеющимися решениями. Проблемой является тот факт, что в свободном доступе не афишируется, какая именно используется газоочистительная система (сухого или мокрого типа), применяя лишь термины «уникальная, современная», и не спешат публиковать какую-либо информацию об эффективности или устройстве. Это также связано с сохранением коммерческой тайны.

Газоочистители используют от фирм Pechiney, Alstom, Flakt, Alcan, Alcoa, Lurgi, Rusal, имеющие эффективность улавливания фтороводорода до 98 – 99,9% [23-25]. Такие весомые и, на первый взгляд, хорошие показатели газоочистки объясняются весьма прозаически – огромными объемами очищаемого воздуха от колокольного (и только от колокольного!) газа из электролизёров, - с фактическим игнорированием фонарных выбросов, мощность которых сравнима с мощностью очищаемых колокольных выбросов [26]. Однако выгода от таких способов несомненна из-за того, что частично фторированный глинозем является прекурсором и далее идёт в процесс электролиза в качестве источника алюминия.

В патентах от «Объединенная компания РУСАЛ. Инженерно-технологический центр» на газоочистительный модуль и рукавный фильтр [25, 27, 28] и «Алюминий Пешинэ» [13, 20, 24] подтверждается, что мокрая очистка в производстве алюминия не применяется.

В общем случае, сухая очистка от фтороводорода с использованием фторидов щелочных металлов по сравнению с жидкостной обладает двумя неоспоримыми преимуществами:

- возможностью регенерации адсорбента в

циклах сорбции – десорбции;

- низкая коррозионная активность безводной газовой смеси (рис. 10) позволяет использовать для изготовления промышленных установок дешевые и распространенные конструкционные материалы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены основные типы абсорберов, которые применяют для жидкостных способов очистки и обезвреживания выбросных фторсодержащих газов. Наряду с достоинствами того или иного аппарата отмечены их недостатки.

2. Рассмотрены различные водные абсорбенты, которые применяют в абсорберах при обезвреживании фторсодержащих газов. Степени обезвреживания от 90 до 99% с образованием вторичных токсичных коррозионных водных растворов.

3. Доказано, что основными недостатками жидкостных способов обезвреживания фторсодержащих газов являются образование больших объемов вторичных токсичных стоков, также требующих обезвреживания и перевода в твердое состояние, и необходимость применения специальных конструкционных материалов из-

за высокой коррозионной активности растворов, содержащих фтор-ион. Жидкостные методы очистки газов являются промежуточным звеном в процессах загрязнения окружающей среды.

4. Доказано, что выброс фтороводорода в атмосферу приводит к его неизбежной миграции к поверхности планеты.

5. Показано, что применение жидкостных способов обезвреживания фторидных газов за вода по разделению изотопов урана нежелательно вследствие их высокой химической активности при контакте с водой и её парами, что может привести к выбросу радионуклидов в атмосферу.

6. Показано, что очистка фторсодержащих газов адсорбционными способами позволяет в циклах сорбции-десорбции получать концентрированный по фтору реализуемый продукт и регенерированный адсорбент, а также использовать для осуществления процесса оборудование из распространенных сталей и её сплавов.

7. Показано, что выбросы фторидов при производстве алюминия обезвреживают только сухими способами с одновременным получением прекурсора для проведения процесса электролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серёгин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. — М.: Атомиздат, 1975.
2. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов 10-е изд. Стереотипное. Перепечатка с издания 1973 г. — М.: ООО ТИД «Альянс», 2008.
3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии. Под ред. Ю. А. Комиссарова. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во «Юрайт», 2024.
4. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. Под общ. ред. Б. В. Громова. — М.: Машиностроение, 1969.
5. Баранов Д. А. Процессы и аппараты химической технологии: Учебное пособие. — СПб.: Изд-во «Лань», 2016.
6. Ляпков А.А., Ионова Е.И. Техника защиты окружающей среды. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008.
7. Приволжский завод газоочистного оборудования [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://gas-cleaning.ru/product/absorber-so-stacionarnoy-nasadkoj> (дата обращения: 23.01.2025).
8. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки. — Пенза: Изд-во ПГУ, 2008.
9. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. Под ред. Н. П. Галкина. — М.: Госатомиздат, 1961.
10. Громов О.Б., Корниенко М.Ю., Травин С.О. и др. Выбросы фтороводорода в атмосферу и его токсикологическое действие на природные объекты. // Химическая безопасность. 2024. т. 8. № 1. сс. 109-121.
11. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Изд-во стандартов, 2023.
12. Патент RU № 2638982. Устройство и процесс, применяемый для восстановления фтора из дыма после сорбции фосфора путем гидратации в процессе обжига в печи для получения фосфорной кислоты. // Хоу Юнхэ (CN), Вэй Шифа (CN), Вэй Чен Дзюан (CN). Оpubл. 2017, Бюл. № 35.
13. Патент РФ № 2194007. Способ извлечения фтористого водорода. // П.Н. Эвинг (GB), Р.Э. Лоу

(GB), Ч.Д. Шилдз (GB). Оpubл. 2002, Бюл. № 23.

14. Патент РФ № 2601007. Способ извлечения фтористого водорода из его водных растворов. // В.Б. Петров, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, Ю.И. Алексеев. Оpubл. 27.10.2016, Бюл. № 30.

15. Патент РФ № 2029608. Абсорбер для очистки печных газов фтористоводородного производства и способ подготовки гранул насадки для него. // Белов А.В., Волгин М.В., Матвеев А.А. и др. Оpubл. 1995, Бюл. № 9.

16. Громов О.Б., Утробин Д.В., Ананьев А.В. и др. Технологические аспекты получения и очистки элементного фтора. // Химическая промышленность. 2019. т. 96. № 2. сс. 67-78.

17. Patent JP № 6002214. Water-repellent and oil-repellent fiber. // Amimoto Yoshio, Ueda Masahiko, Takubo Seiji. Publ. 2001.

18. Patent US № 3699209. HF removal system // D.J. Ward. Publ. 1972.

19. Заявка Японии № 55-41810. Способ очистки кислых газов // Kamoto Takubo. Оpubл. 1980.

20. Patent FR № 2378556. Procédé pour la purification finale de gaz d'échappement contenant du fluor. // Radeberg Emailschnelze. Publ. 1978.

21. Волоснев А.В., Громов О.Б., Середенко В.А. и др. Оптимальный конструкционный материал реактора для фторирования оксидов урана газообразным фторидом водорода. // Атомная энергия. 2013. т. 114. № 5. сс. 285-287.

22. Громов О.Б. Исследование и разработка технологии химических поглотителей на древесной основе для обезвреживания фторсодержащих газов разделительного производства. // Дисс. канд. техн. наук. – М.: ВНИИХТ, 2009.

23. Патент Франции № 2509596. Способ и устройство проверки и контроля удаления фторида водорода из технологического газа. // О.Э. Бьярно, Г. Ведде, Дж. Уайт (Альстом текнолоджи). Оpubл. 2014.

24. Патент Франции № 2436872. Система и способ улавливания выбросов из электролизера. // Г. Жиро, Ф. Кантэн. («Пешинэ»). Оpubл. 2011.

25. Патент РФ № 2494175. Технологическая линия очистки отходящих газов электролитического производства алюминия в электролизерах, оснащенных системой автоматической подачи сырьевых сыпучих материалов. // Д.В. Высотский, В.Г. Григорьев, А.В. Ермаков и др. (ИТЦ РУСАЛ). Оpubл. 2013, Бюл. № 13.

26. Громов О.Б., Прокудин В.К. Экологическая опасность газовых выбросов заводов по производству алюминия. // Экология и промышленность России. 2008. № 10. сс. 16-18.

27. Патент РФ № 2668926. Газоочистной блок очистки электролизных газов с газоочистным модулем, содержащим фильтр рукавный и реактор. // В.Г. Григорьев, Д.В. Высотский, А.Д. Шемет (ИТЦ РУСАЛ). Оpubл. 04.10.2018. Бюл. 39.

28.28 Авт. свид. СССР № 978900. Способ очистки газов от фтористого водорода. // М.М. Межуев, Р.А. Восканян, Г.В. Крюков. Оpubл. 1982, Бюл. № 45.

Поступила в редакцию / Received 12.05.2025

Поступила после рецензирования / Revised 20.05.2025

Принята к публикации / Accepted 01.06.2025