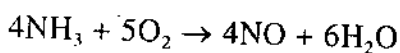


3.4.5. Nhà máy sản xuất axit HNO₃

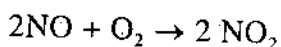
3.4.5.1. Mô tả quá trình

Sản xuất HNO₃ từ NH₃ được tiến hành theo các bước sau:

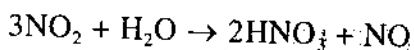
Trước hết:



Bằng cách chọn chất xúc tác thích hợp (platin-rodii), nhiệt độ thích hợp và tốc độ khí cao, bên cạnh phản ứng sinh ra nitơ dioxyt:



Oxy hoá NO với không khí bị ảnh hưởng bởi áp suất (3 đến 8 bar), làm tăng tốc độ oxy hoá NO thành NO₂. Sau đó hấp thụ NO₂ trong nước thu được HNO₃ theo phản ứng:



Khi tăng nồng độ NO₂, xảy ra quá trình nhị hợp của NO₂ thành N₂O₄ làm tăng chuyển hoá NO₂ từ NO. Quá trình oxy hoá chuyển hoá N₂O₄ tiếp theo tạo thành N₂O₅ là anhydrit của axit nitric HNO₃. Sản phẩm cuối cùng là dung dịch HNO₃ 57%, dung dịch này có thể được dùng để sản xuất amoni nitrat.

Khi cần sản phẩm HNO₃ có nồng độ cao người ta dùng tác nhân khử nước là H₂SO₄ hoặc MgSO₄.

HNO₃ 98% có thể được sản xuất trực tiếp bằng cách hấp thụ NO₂ và O₂ trong nước ở áp suất xấp xỉ 50 atm.

3.4.5.2. Sự phát thải

Phát thải từ sản xuất axit HNO₃ chủ yếu là NO và NO₂. Nguồn phát thải chính là các khí thải từ tháp hấp thụ. Để giảm các phát thải này người ta áp dụng hai công nghệ chính là giảm phát thải bằng chất xúc tác và tăng cường quá trình hấp thụ.

Trong phương pháp giảm phát thải bằng chất xúc tác, khí thải được làm nóng ở nhiệt độ đốt cháy trộn với tác nhân khử (H_2 , khí tự nhiên, CO ,...) và chuyển qua chất xúc tác, phát thải NO_2 được làm giảm nhờ chuyển hóa thành N_2 .

Phương pháp tăng cường hấp thụ làm giảm phát thải ở áp suất cao hơn, hiệu quả hấp thụ trong tháp hấp thụ tăng lên.

Vì amoniac là nguyên liệu cơ bản trong sản xuất HNO_3 , nên có phát thải amoniac nhẹ.

3.4.5.3. Hệ số phát thải

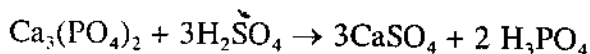
Bảng 3.19. Hệ số phát thải đối với sản xuất HNO_3
(kgtấn HNO_3 100%)

	NO_x	NH_3
Khí thải không được kiểm soát với việc làm giảm xúc tác của khí thải	9 ÷ 18	0,01 ÷ 0,1
Hấp thụ tăng cường ở áp suất cao	0,3 ÷ 1.2	0,01 ÷ 0,1

3.4.6. Nhà máy sản xuất axit H_3PO_4

3.4.6.1. Mô tả quá trình

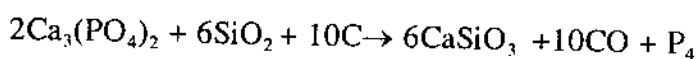
Axit H_3PO_4 có thể được sản xuất theo nhiều cách. Nguyên liệu cơ bản để sản xuất axit H_3PO_4 là $Ca_3(PO_4)_2$ (apatit) có chứa flo, được nghiền kỹ sau đó trộn với axit H_2SO_4 :



Để tách H_3PO_4 và $CaSO_4$, người ta xử lý ở nhiệt độ cần thiết. Sau đó lọc dung dịch H_3PO_4 bằng P_2O_5 nồng độ 30%, cần xử lý ở nhiệt độ đặc trưng. Sản phẩm có chứa rất ít axit H_2SO_4 và axit HF.

Bằng cách bổ sung $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ và lọc để loại bỏ H_2SO_4 còn lại. Trong thiết bị bốc hơi, axit có thể được cô đặc hơn cho đến khi H_3PO_4 và cùng với lượng P_2O_5 xấp xỉ 54%. Trong quá trình chưng cất florua được sản phẩm SiF_4 , chất được tạo thành sau khi thêm SiO_2 vào HF. Sản phẩm phụ hydro hexafluorit silic là tác nhân flo hoá trong nước uống.

Axit H_3PO_4 cũng được sản xuất bằng quá trình nung chảy phosphat trong lò điện với than và cát ở nhiệt độ xấp xỉ 2000°C :



Quá trình này tiêu tốn nhiều năng lượng: 11.850 kWh/tấn phospho. Phospho dễ bay hơi cùng với CO được đưa qua máy lọc khí bằng điện để thu hồi các phân tử. Sau quá trình đó P ngưng lại dưới dạng nước và tách CO. Để sản xuất H_3PO_4 , người ta cho phospho cháy với không khí tạo thành P_2O_5 . Sau khi tách hợp chất arsen là arsen sunfit, thu được H_3PO_4 nguyên chất.

3.4.6.2. Sự phát thải

Phát thải từ các nhà máy sản xuất axit phosphoric chủ yếu là bụi trong quá trình xử lý quặng $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ngoài ra còn có hydro clorua và một lượng nhỏ H_3PO_4 . Nếu sử dụng thiết bị lọc ẩm thì có axit HCl và H_3PO_4 phát thải vào nguồn nước.

3.4.6.3. Hệ số phát thải

Trong CaSO_4 có chứa nhiều nguyên tố vết như Cu, Cr, Zn, Cd, Fe, Pb, As... Tổng lượng phát thải của các nguyên tố này xấp xỉ 0,6 / tấn P_2O_5 .

Bảng 3.20. Hệ số phát thải trong sản xuất axit H_3PO_4
(kg/tấn phospho pentoxyt)

Phát thải vào khí quyển	
Bụi (apatit)	0,4 ÷ 3
HF, SiF ₄ (tính theo F)	0,01 ÷ 0,04
H ₃ PO ₄ (tính theo P ₂ O ₅)	0 ÷ 0,02
Phát thải vào nước	
HF, SiF ₄ (tính theo F)	35 ÷ 75
H ₃ PO ₄ (tính theo P ₂ O ₅)	25 ÷ 180
CaSO ₄ .2H ₂ O	3000 ÷ 4000
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1 ÷ 1,5

Bảng 3.21. Hệ số phát thải trong sản xuất phospho là sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất H_3PO_4 (kg/tấn phospho)

Phát thải vào khí quyển	
Ca ₃ (PO ₄) ₂	5 ÷ 35
P ₂ O ₅	1,5 ÷ 2,5
SO ₂	1,5 ÷ 2,5
CO	5 ÷ 15
Hỗn hợp F (tính theo F)	0,2 ÷ 0,5
Canxi - silicat (bụi)	0,3 ÷ 0,6
Phát thải vào nước	
Ca ₃ (PO ₄) ₂	5 ÷ 15
Hỗn hợp F (tính theo F)	0,2 ÷ 1
H ₃ PO ₄	2 ÷ 4
P	0,02 ÷ 0,04

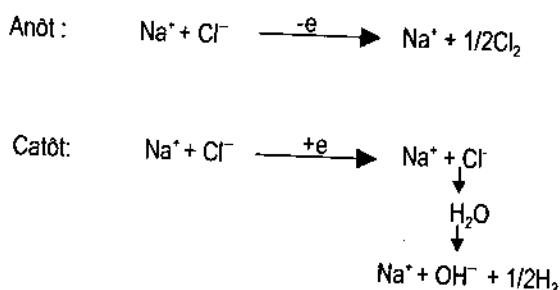
3.4.7. Nhà máy sản xuất Cl_2 và NaOH

3.4.7.1. Mô tả quá trình

Cl_2 và NaOH là các sản phẩm sinh ra đồng thời khi điện phân dung dịch NaCl bằng màng chắn hoặc bằng bình điện cực thuỷ ngân. Tùy thuộc vào phương pháp điện phân mà Cl_2 hoặc NaOH có thể được xem là sản phẩm chính.

Axit HCl được hình thành như là sản phẩm phụ khi clo hoá hợp chất hữu cơ, hợp chất HCl cũng có thể chuyển hoá thành Cl_2 (quá trình Deacon).

Trong cả hai phương pháp, quá trình phản ứng xảy ra như sau:



Như vậy trong quá trình điện phân, sản phẩm H_2 và OH^- được hình thành ở catot và Cl_2 được hình thành ở anot. Để ngăn cản OH^- đi vào anot và phản ứng với Cl_2 , người ta dùng màng đặc biệt để ngăn cách sự tiếp xúc giữa hai cực. Dung dịch NaCl cho vào phản ứng ở catot và giải phóng ra dung dịch NaOH . Quá trình điện phân bằng màng cách không thuận lợi đối với dung dịch NaOH do có chứa NaCl cần phải loại bỏ khi sử dụng.

Khi sử dụng điện cực thuỷ ngân thì Na hình thành được hoà tan trong thuỷ ngân, sau đó nó phản ứng với nước để tạo thành NaOH và H_2 . Trong trường hợp này NaOH có chứa rất ít NaCl .

3.4.7.2. Sự phát thải

Chất phát thải trong quá trình sản xuất NaOH và Cl₂ chủ yếu là Cl₂ và H₂, phần lớn được thải vào khí quyển và nước.

3.4.7.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.22. Hệ số phát thải trong sản xuất Cl₂ và NaOH
(kg/tấn Cl₂)

Phát thải vào khí quyển	
Hg (chỉ đối với quá trình thủy ngân)	0,003 ÷ 0,015
Cl ₂	0,02 ÷ 0,10
H ₂	2,5 ÷ 5
Tác nhân làm lạnh (như CCl ₂ F ₂ và NH ₃)	0,02 ÷ 0,03
Phát thải vào nước	
NaCl	10 ÷ 100
NaOH	0,2 ÷ 2,0
HCl	0 ÷ 2,0
Na ₂ SO ₄	0,1 ÷ 1,0
Hg (chỉ đối với quá trình thủy ngân)	0,001 ÷ 0,01
Amiăng (chỉ đối với quá trình dùng màng cách)	0 ÷ 0,02

3.4.8. Nhà máy sản xuất bột đen dùng để chế tạo phẩm màu hoặc caosu

3.4.8.1. Mô tả quá trình

Dầu cháy cùng khí tự nhiên trong điều kiện thiếu không khí. Bột đen được hình thành sau khi làm lạnh và được tách từ khí đốt có

chứa CO và H₂, bằng máy lọc dạng sợi thủy tinh và lọc xoáy. Sản phẩm sau khi xử lý có thể chuyên chở đến nơi sử dụng làm nguyên liệu thô. Khí còn lại được đốt cháy và nhiệt được sử dụng để phát điện hoặc sinh hơi.

3.4.8.2. Sự phát thải

Phần khí còn lại cháy tạo ra phát thải và khí tự nhiên được sử dụng để thúc đẩy quá trình cháy. Tất cả các phát thải cháy đều xuất hiện trừ C_xH_y. Bụi phát ra từ máy lọc, máy làm khô, máy nghiền và máy đóng gói.

3.4.8.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.23. Hệ số phát thải đối với nhà máy sản xuất bột đen dùng để chế tạo phẩm màu hoặc caosu (kg/tấn bột)

Phát thải vào khí quyển	
Bột đen	0,5 ÷ 2
CO	0 ÷ 2,7
SO ₂	40 ÷ 55
NO _x	0,2 ÷ 0,7
Phát thải vào nước	
Bột đen dùng để chế tạo phẩm màu hoặc cao su	0 ÷ 0,06

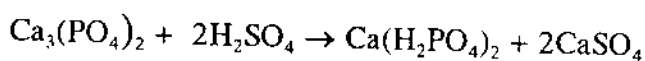
Ghi chú: SO₂ được hình thành sau khi khí còn lại cháy và một phần của lưu huỳnh trong nguyên liệu cấp cho quá trình chế biến. Phần còn lại của lưu huỳnh theo vào bột đen.

3.5. SẢN XUẤT PHÂN BÓN

3.5 1. Sản xuất superphosphat đơn

3.5.1.1. Mô tả quá trình sản xuất

Superphosphat đơn được sản xuất từ nguyên liệu chứa phospho như quặng phosphat (tricanxi phosphat). Quặng phosphat được trộn với axit sunfuric theo tính toán sẽ phân huỷ canxi phosphat và thu được P_2O_5 xấp xỉ $18 \div 20\%$. Phản ứng xảy ra như sau:



Khi sản xuất superphosphat đơn, các quá trình chính gồm:

- Trộn quặng mịn và axit;
- Chuyển hỗn hợp về thể rắn;
- Xử lý nguyên liệu để phản ứng được hoàn thành.

Quặng mịn và axit sunfuric phải được trộn rất nhanh trước khi sản phẩm bị kết tinh và kết tủa thành thể rắn vẫn chứa quặng mịn phosphat. Bởi vậy sản phẩm được cho vào sàng sớm càng tốt ngay sau khi trộn và được nghiền sau đó một giờ. Tuy nhiên cần một thời gian dài để phản ứng hoàn thành (khoảng 3 tuần).

Sau đó sản phẩm có thể được nghiền và đóng gói thành phẩm hoặc nghiền thô thành superphosphat cung cấp cho thị trường.

3.5.1.2. Sự phát thải

Trong quặng phosphat có chứa CaF_2 và SiO_2 , do vậy khi cho axit sunfuric vào quặng phosphat sẽ gây ra phản ứng giữa H_2SO_4 với CaF_2 tạo ra khí HF. Một phần HF phản ứng với SiO_2 tạo ra khí SiF_4 . Bởi vậy khi xử lý quặng phosphat cả khí HF và SiF_4 đều được thải ra môi trường. Đặc biệt có một lượng lớn các hợp chất của flo thoát ra

trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý. Bụi là kết quả của quá trình xử lý và sản xuất quặng phosphat.

3.5.1.3. Hệ số phát thải

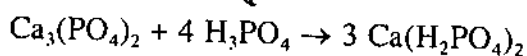
Bảng 3.24. Hệ số phát thải trong sản xuất superphosphat đơn (kg/tấn P_2O_5)

Thải vào khí quyển	
Bụi (quặng phosphat)	0,5 ÷ 5
Hợp chất flo (tính theo F)	0,1 ÷ 0,9
Phosphat	1 ÷ 2
Thải vào nước	
H_2SiF_6	15 ÷ 20
Quặng phosphat [$Ca_3(PO_4)_2$]	0,5 ÷ 2,0
Phosphat	1 ÷ 3

3.5.2. Sản xuất superphosphat kép

3.5.2.1. Mô tả quá trình sản xuất

Trisuperphosphat có lượng P_2O_5 nhiều hơn superphosphat đơn, hàm lượng P_2O_5 trong superphosphat kép khoảng 43 đến 47%. Superphosphat kép là sản phẩm của quá trình trộn quặng phosphat và axit phosphoric:



Quá trình kết tinh sản phẩm xảy ra nhanh hơn và mạnh hơn so với trường hợp superphosphat đơn. Superphosphat kép được đưa lên băng tải và kết tinh ở đó. Sản phẩm kết tinh sẽ được nghiền trong máy

nghiên, sau đó được đóng bao, đưa vào kho và lưu giữ lại trong một vài tuần. Khi giữ trong kho canxi phosphat và axit phosphoric vẫn tiếp tục phản ứng. Sản phẩm có thể được xuất xưởng trực tiếp hoặc nghiền nhỏ cung cấp cho thị trường.

3.5.2.2. Sự phát thải

Quá trình lưu kho hỗn hợp sẽ xuất hiện khí thải HF và SiF₄. Khí SiF₄ là sản phẩm của phản ứng giữa khí HF và SiO₂; ngoài ra từ quặng phosphat cũng phát thải khí SiF₄. Lượng thải ở đây nhiều hay ít là do quá trình lưu kho liên tục, trái ngược với quá trình sản xuất superphosphat đơn có lượng thải cao vào lúc đầu của quá trình lưu kho.

Quy trình sản xuất quặng phosphat bao gồm các công đoạn nghiền, sàng, rây, đóng bao, trong giai đoạn cuối của sản xuất là vận chuyển làm phát sinh bụi.

3.5.2.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.25. Hệ số thải trong sản xuất superphosphat kép
(kg/tấn P₂O₅)

Thải vào khí quyển	
Bụi (quặng phosphat)	0,2 ÷ 2,0
Hợp chất khí flo (tính theo F)	0,07 ÷ 0,4
Phosphat	0,5 ÷ 1,0
Thải vào nước	
H ₂ SiF ₆	6,5 ÷ 9
Quặng phosphat [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	0,2 ÷ 0,9
Phosphat	0,5 ÷ 1,5

3.5.3. Sản xuất phân bón NPK

3.5.3.1. Mô tả quá trình sản xuất

Khi sản xuất phân bón tổng hợp NPK (nitơ - phospho - kali) người ta trộn các thành phần theo tỷ lệ thích hợp: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_2CONH_2 , CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2SO_4 . Đôi khi để nâng cao chất lượng hỗn hợp phân bón người ta thêm các muối magie và các chất vi lượng khác. Hỗn hợp này được nghiền sau đó đem sàng để đạt kích thước mong muốn, tiếp đó hỗn hợp được trộn với dầu và bột để ngăn ngừa bị đóng cục. Sau đó có thể được lưu thông.

3.5.3.2. Sự phát thải

Nguồn thải gồm có bụi, được sinh ra tùy thuộc vào thành phần hỗn hợp sản phẩm. Khí amoniac cũng bị bốc hơi tùy thuộc vào phương pháp sản xuất muối amoni. Khí phát thải được dùng để sấy khô sản phẩm.

3.5.3.4. Hệ số phát thải

Bảng 3.26. Hệ số thải từ quá trình sản xuất phân bón tổng hợp NPK (kg/tấn phân NPK)

Thải vào khí quyển	
Bụi (phân NPK)	0,1 ÷ 2
NH_3	0 ÷ 5
Hỗn hợp khí flo	0 ÷ 0,04
Thải vào nước	
Bụi (phân NPK)	0 ÷ 8
NH_3	0,1 ÷ 0,7
Hỗn hợp khí flo	0 ÷ 0,12

3.5.4. Sản xuất amoni nitrat

3.5.4.1. Mô tả quá trình sản xuất

Khi trung hoà khí amoniac với axit nitric (50 ÷ 60%) người ta thu được dung dịch muối amoni nitrat. Dung dịch thường được cô tới 85%. Ta thu được muối amoni nitrat khi cho dung dịch bay hơi trong thiết bị kết tinh ở 75°C. Muối amoni cũng được thu hồi bằng phương pháp tách ra khỏi dung dịch hoặc dung môi. Ở nhiệt độ 200°C hoặc cao hơn rất có thể xảy ra cháy nổ do sự phân huỷ của muối amoni.

3.5.4.2. Sự phát thải

Khí thải chứa amoniac có thể có một lượng nhỏ khí NH₃ lẫn vào. Khi điều chế muối amoni nitrat có thể xuất hiện khí thải chứa amoni nitrat.

3.5.4.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.27. Hệ số phát thải từ quá trình sản xuất amoni nitrat
(kg/tấn amoni nitrat)

Thải vào khí quyển	
Amoni nitrat	3 ÷ 7
NH ₃	1,0 ÷ 1,9
Thải vào nước	
Amoni nitrat	2 ÷ 3
NH ₃	0 ÷ 1,8
HNO ₃	0 ÷ 1,7

Chương 4

SỰ PHÁT THẢI TRONG THIẾT BỊ LÒ ĐỐT VÀ NỒI HƠI

4.1. GIỚI THIỆU

Thiết bị lò đốt được sử dụng để đốt nhiên liệu cung cấp nhiệt hoặc cung cấp năng lượng cho các quá trình sản xuất trong các ngành công nghiệp. Môi trường thu nhiệt thường là nước hoặc hơi nước, thông qua truyền nhiệt bằng chất lỏng hoặc khí. Đôi khi các thiết bị phải chịu sức nóng trực tiếp từ ngọn lửa. Chất liệu thường sử dụng để truyền nhiệt đó là chất liệu bằng gốm, nhờ khả năng thu nhiệt và tỏa nhiệt tốt.

Các nồi hơi dùng dầu có thể phân loại như sau:

- Nồi áp suất: Dầu được phun qua các lỗ nhỏ dưới áp suất lớn.
- Lò quay: Dầu được cung cấp cho các cốc quay, màng chất lỏng nổi lên từ thành cốc được phun ra với sự trợ giúp của một luồng khí lớn.

Bảng 4.1. Công suất lý thuyết của một số thiết bị

Hệ thống thiết bị	Đơn vị	Giá trị
Thiết bị đun bằng không khí nóng	kW	20 ÷ 300
Nồi chung cất	kW	20 ÷ 600
Nồi hình trụ	MW	0,3 ÷ 10
Ống nước nổi hơi	MW	10 ÷ 100
Nồi hơi trong nhà máy điện	MW	100 ÷ 1.500

Công suất của hệ thống hay thiết bị được biểu thị bằng năng lượng tiêu hao trên một đơn vị thời gian cho hệ thống hay thiết bị đã được thiết kế.

Tải trọng lý thuyết là năng lượng cung cấp tính toán cho máy móc thiết bị trên một đơn vị thời gian.

Tải trọng danh định bằng công suất danh định.

Năng suất danh định bằng tải trọng danh định nhân với hệ số.

Bảng 4.2. Hệ số cho một số hệ thống máy móc, thiết bị

Hệ thống máy móc, thiết bị	Hệ số (giá trị nhiệt)
Nồi hình trụ, dùng dầu và khí làm nhiên liệu	88
Ống nước nổi hơi, dùng dầu và khí làm nhiên liệu	90
Thiết bị năng lượng điện trong nồi hơi, dùng dầu làm nhiên liệu	92
Thiết bị năng lượng điện trong nồi hơi, dùng khí làm nhiên liệu	94

Khi chỉ biết diện tích bề mặt đốt nóng của nồi hơi, ta có thể sử dụng: Công suất danh định bằng 24.000 W/m^2 vùng bề mặt đốt nóng.

Nếu chỉ biết hơi tạo thành từ nổi hơi thì ta sử dụng: Công suất danh định bằng 746.000W/tấn hơi nước/giờ.

Bảng 4.3. Nhiệt lượng và tỷ trọng của một số nhiên liệu

Nhiên liệu	Nhiệt lượng	Tỷ trọng
Khí sạch	31,8 MJ/m ³	0,83 kg/m ³
Dầu nhẹ	37,5 MJ/l	0,88 kg/d m ³
Dầu nặng "800" RI	41,2 MJ/kg	0,94 kg/d m ³
Trung bình "3200" RI	41,0 MJ/kg	0,95 kg/d m ³
Nặng "6400" RI	40,7 MJ/kg	0,99 kg/d m ³
Than đá	32,2 MJ/kg	0,75 kg/d m ³
Than cốc	28,8 MJ/kg	0,45 kg/d m ³
Gỗ	15,5 MJ/kg	0,15 kg/d m ³

Bảng 4.4. Chuyển đổi giữa các đơn vị

	Năng lượng	Công suất	
		Hấp phụ	kW
MJ	KWh		
1	0,28	1	0,736
3,6	1	1,36	1

4.2. SỰ PHÁT THẢI

Để nhiên liệu được đốt cháy hoàn toàn thì nhiên liệu phải nhanh chóng kết hợp với không khí ở nhiệt độ đủ cao. Nếu nhiên liệu không được đốt cháy hoàn toàn thì trong hệ thống sẽ xuất hiện muội than, CO, H₂, CH₄ và các hydrocacbon.

Nhiên liệu dầu thường chứa lưu huỳnh, khi đốt sẽ phát sinh ra lưu huỳnh dioxyt, trên thực tế lưu huỳnh cháy hoàn toàn sẽ tạo ra SO_2 . Muội than ít khi hình thành trong quá trình đốt cháy nhưng khí CO rất dễ hình thành. Bụi rắn và tro là sản phẩm dễ nhận thấy được sinh ra từ lò đốt. Quá trình đốt cháy nhiên liệu thu được NO_x trong nhiên liệu khí. NO_x được hình thành phụ thuộc vào nhiệt độ lò đốt, lượng khí, thời gian, quá trình trộn lẫn và bản chất của nhiên liệu. Sự phát thải tăng lên phụ thuộc vào công suất của lò hơi. Nói chung nitơ oxyt phân lớn ở dạng NO_2 .

4.3. HỆ SỐ PHÁT THẢI

Bảng 4.5 và 4.6 đưa ra hệ số phát thải SO_2 và NO_x của một số ngành công nghiệp.

Bảng 4.5. Hệ số phát thải SO_2 và NO_x

Ngành	Khí sạch	Dầu nhẹ (0,3% S)		Dầu nặng			Than đá		
		NO_x	SO_2	NO_x	%S	SO_2	NO_x	%S	SO_2
Công nghiệp thực phẩm (nồi nấu các loại vỏ cứng)	40	140	60	1,68	817	150			
Công nghiệp giấy (ống nước của nồi hơi)	70	140	60	1,68	817	150			
Công nghiệp năng lượng	140			1,49	690	175	0,81	625	275
Công nghiệp luyện kim	100			0,86	418	150			

Ngành	Khí sạch	Dầu nhẹ (0,3% S)		Dầu nặng			Than đá		
	NO _x	SO ₂	NO _x	%S	SO ₂	NO _x	%S	SO ₂	NO _x
Công nghiệp hoá chất		140	60	1,68	817	150	1	735	330
Công nghiệp lọc dầu				2,39	1,45	200			
Vật liệu xây dựng	100	140	60	1,68	817	200			
Khí tự nhiên dùng trong tuabin	150								
Khí tự nhiên dùng trong động cơ	1.200								
Công nghiệp nhỏ (< 20 MW)	40	140	54						
Các ngành công nghiệp khác	70	140	60	1,68	817	150	1	0,8	

Bảng 4.6. Hệ số phát thải SO₂

Công nghiệp	Nhiên liệu	% S	SO ₂
Điện năng	Khí trong lò cao	0,0024	18
Luyện kim	Khí trong lò than đá	0,6	245
	Khí trong lò cao	0,0024	18
Hoá chất	Khí trong nhà máy luyện tinh	0,43	183
	Khí trong lò than đá	0,6	245
Lọc dầu	Khí trong nhà máy lọc dầu	0,43	183
Lò đốt	Chất thải đô thị	0,825	157
Than cốc	Khí than cốc	0,6	408

Hệ số phát thải trên đây một phần dựa vào tính toán và một phần dựa vào ước đoán.

Chương 5

CÔNG NGHỆ XỬ LÝ CHẤT THẢI KHÍ

5.1. CÔNG NGHỆ XỬ LÝ LƯU HUỖNH ĐIOXYT

5.1.1. Tổng quan

Lưu huỳnh đioxyt (SO_2) phát sinh trong quá trình đốt cháy lưu huỳnh có trong nhiên liệu. Vì vậy cách đơn giản nhất để làm giảm phát thải SO_2 là khử bỏ lưu huỳnh có trong nhiên liệu. Khí tự nhiên hoá lỏng từ khí hoá dầu và dầu lửa thường là các loại nhiên liệu không có lưu huỳnh. Tuy nhiên, trong thực tế việc sử dụng nhiên liệu có chứa lưu huỳnh là điều khó tránh khỏi. Vì vậy có các phương pháp làm giảm đến mức tối thiểu sự phát sinh khí SO_2 .

Khử lưu huỳnh trong nhiên liệu dầu: hydro hoá khử lưu huỳnh dùng chất xúc tác để thu hồi lưu huỳnh trong nhiên liệu dầu.

Khử lưu huỳnh trong khí thải được thực hiện bằng phương pháp khô hoặc ướt. Bảng 5.1 đưa ra hai phương pháp chính khử lưu huỳnh trong khí thải. Phần lớn thiết bị khử lưu huỳnh áp dụng phương pháp ẩm. Người ta đưa khí thải vào tiếp xúc với dung dịch hấp thụ để làm sạch lưu huỳnh nhờ quá trình hấp thụ và thu hồi SO_2 . Phương pháp này

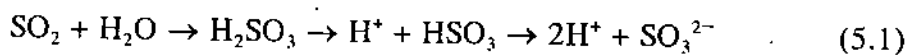
cho tốc độ khử lưu huỳnh cao và khả năng khử lưu huỳnh ổn định, thậm chí cả khi tải lượng thay đổi.

Bảng 5.1. Các phương pháp khử lưu huỳnh trong khí thải

Phương pháp	Tác nhân hấp thụ	Chất được thu hồi
Phương pháp ẩm	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	Thạch cao
	NaOH, dung dịch Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₃ , SO ₂ , thạch cao
	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ SO ₄ , SO ₂ , S, thạch cao
	Mg(OH) ₂	Axit H ₂ SO ₄ , MgSO ₄
	H ₂ SO ₄ ngưng tụ	Thạch cao
Phương pháp khô	Than hoạt tính	Axit H ₂ SO ₄ , thạch cao

5.1.2. Quá trình xử lý theo phương pháp ẩm

Khi đốt cháy nhiên liệu thì phần lớn S có thể chuyển hoá thành SO₂, 1 đến 5% bị oxy hoá thành SO₃. SO₃ phản ứng với hơi nước trong khí thải tạo ra axit H₂SO₄. SO₂ là chất không màu, khí cay. Khi hoà tan trong nước và phân ly bằng điện phân xảy ra phản ứng sau:



Một trong các ion sau có thể được sử dụng để cố định SO₂ và SO₃ trong dung dịch nhằm cải thiện khả năng hấp thụ:

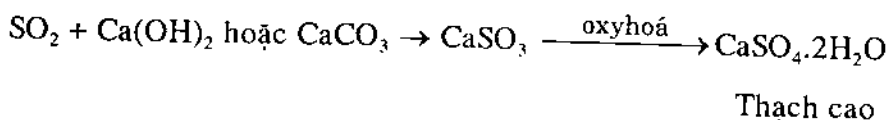
- Ion kim loại kiềm (K⁺, Na⁺).
- Ion kim loại kiềm thổ (Ca²⁺, Mg²⁺).
- Ion kiềm khác (NH₄⁺).

Thực tế trong thiết bị hấp thụ không bao giờ đạt được cân bằng; nồng độ SO₂ trong khí được xử lý thay đổi tùy thuộc vào khả năng tiếp

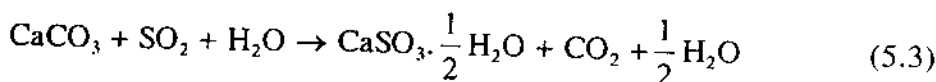
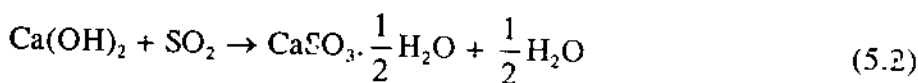
xúc của khí - lỏng trong tháp hấp thụ (điều kiện hấp thụ, kích thước của tháp hấp thụ và tỷ số lỏng - khí).

5.1.2.1. Hấp thụ bằng CaCO_3 và Ca(OH)_2

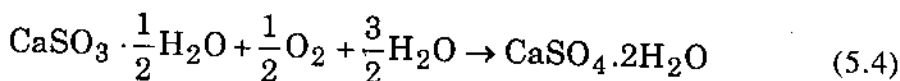
Với phương pháp này thì CaCO_3 hấp thụ bụi mịn, còn Ca(OH)_2 tạo ra khoảng 5 đến 15% bùn để hấp thụ SO_2 , sản phẩm phụ là thạch cao. Chất hấp thụ chính trong bùn là nước. Nếu một lượng nhỏ trong phản ứng hoà tan Ca^{2+} thì tốc độ hoà tan của bùn sẽ kiểm soát tốc độ phản ứng hấp thụ. Quá trình xảy ra như sau:



Cơ chế hấp thụ SO_2 trong phản ứng với các nhân tố hấp thụ dưới dạng đơn giản:



Nhờ phản ứng của $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ với oxy trong tháp hấp thụ và oxy từ quá trình oxy hóa không khí, CaSO_4 phát sinh trong phản ứng được hình thành dưới dạng bùn thạch cao:



Bùn thạch cao được cô đặc trong thiết bị cô đặc, sau đó tách sản phẩm phụ thạch cao bằng thiết bị tách. Khi thực hiện phản ứng Ca(OH)_2 với SO_2 thì lượng SO_2 lớn hơn so với phản ứng CaCO_3 với SO_2 .

Nhìn chung hiệu quả hấp thụ tốt hơn khi tỷ lệ lỏng/ khí cao hơn, và khả năng phản ứng cao hơn với những phần tử có kích thước

nhỏ hơn trong bùn. CaSO_3 phát sinh bởi quá trình hấp thụ và được hoà tan tốt hơn khi dung dịch có độ pH thấp hơn. Khi pH tăng, tốc độ hoà tan của dung dịch giảm, dẫn đến việc bám dính ở bên trong tháp hấp thụ gây trở ngại cho quá trình vận hành thiết bị.

Các phương pháp thích hợp để ngăn chặn cặn bám bao gồm:

- Tránh thêm bùn mới vào bùn tuần hoàn để ngăn chặn sự gia tăng cục bộ pH của bùn trong tháp hấp thụ.
- Sử dụng lớp chất lỏng CaSO_3 và CaSO_4 làm lõi, kết tủa ít nhất một số muối tinh thể nhỏ trong bùn.
- Tăng tốc độ tuần hoàn bùn để làm giảm dung dịch quá bão hoà trong tháp hấp thụ.
- Cải tiến cấu trúc tháp hấp thụ sao cho giảm cặn bám tạo thành.

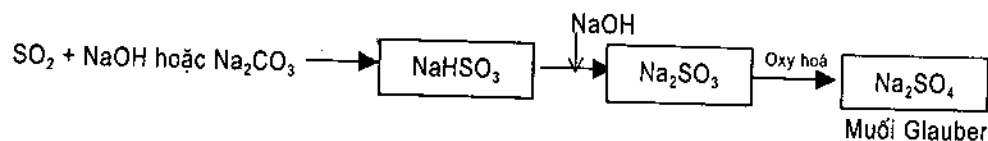
Độ pH của dung dịch hấp thụ được điều chỉnh đến giá trị xấp xỉ 6.

Trong một số trường hợp, CaSO_4 sinh ra do khử lưu huỳnh có thể được loại bỏ song cũng có thể tiến hành oxy hoá để thu hồi thạch cao. CaSO_3 oxy hoá tốt hơn trong môi trường có độ axit cao hơn. Độ pH được điều chỉnh xuống nhỏ hơn hoặc bằng 4 và quá trình oxy hoá được thực hiện với oxy trong không khí.

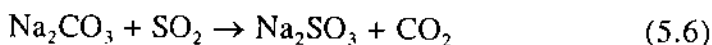
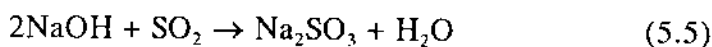
5.1.2.2. Hấp thụ với dung dịch NaOH hoặc Na_2CO_3

Với phương pháp này, người ta dùng dung dịch NaOH hoặc Na_2CO_3 như là chất hấp thụ. Phương pháp này có ưu điểm không sinh cặn bám dính và tạo ra khả năng hấp thụ rất tốt.

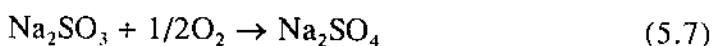
Quá trình được mô tả theo sơ đồ sau:



Để thu hồi Na_2SO_3 hoặc muối Glauber (Na_2SO_4) như là sản phẩm phụ của phản ứng, cần có 2 mol ion Na^+ để hấp thụ 1 mol SO_2 . Phản ứng xảy ra như sau:



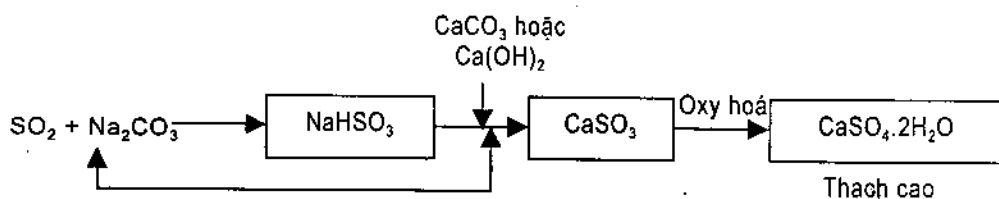
Muối Glauber được thu hồi hoặc xả đi thông qua phản ứng oxy hoá sau:



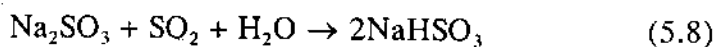
Phương pháp này rất tiện ích trong kỹ thuật khử lưu huỳnh thoát ra ở quy mô nhỏ. Đặc biệt thích hợp với thiết bị quy mô nhỏ trong xử lý nước không thu hồi sản phẩm phụ.

Sự khác nhau của phương pháp thu hồi thạch cao và thu hồi axit H_2SO_4 làm sản phẩm phụ như sau:

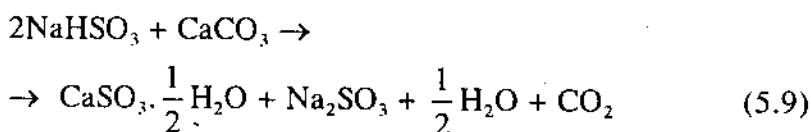
a) Quá trình thu hồi thạch cao



Quá trình này dựa trên phản ứng:

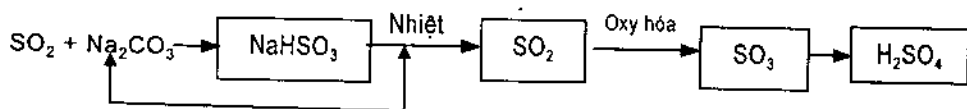


CaCO_3 (đá vôi) được thêm vào dung dịch Na_2SO_3 sinh ra để hình thành CaSO_3 và NaHSO_3 :



CaSO_3 được oxy hoá, sau đó tách và thu hồi thạch cao. Na_2SO_3 được tuần hoàn sử dụng trong bước hấp thụ tiếp theo.

b) Quá trình thu hồi axit H_2SO_4

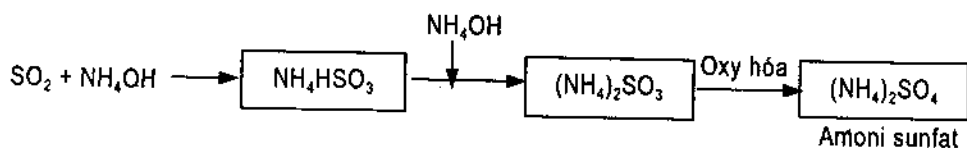


Đun nóng NaHSO_3 để tạo ra khí SO_2 sau đó oxy hoá SO_2 thành SO_3 rồi cho hấp thụ nước để tạo thành axit H_2SO_4 . Sản phẩm thu hồi dưới dạng H_2SO_4 đặc.

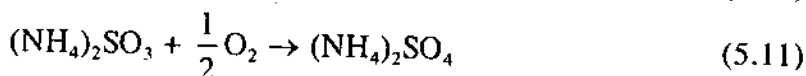
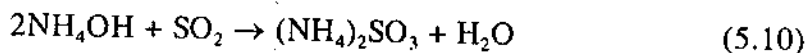
5.1.2.3. Hấp thụ bằng dung dịch NH_4OH

Với phương pháp này, dung dịch NH_4OH được sử dụng là chất hấp thụ. Sản phẩm thu hồi là $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ để sử dụng làm phân bón hoặc nguyên liệu cho công nghiệp. Cũng có thể thêm CaCO_3 hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để thu hồi thạch cao.

Quá trình thu hồi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ như sau:



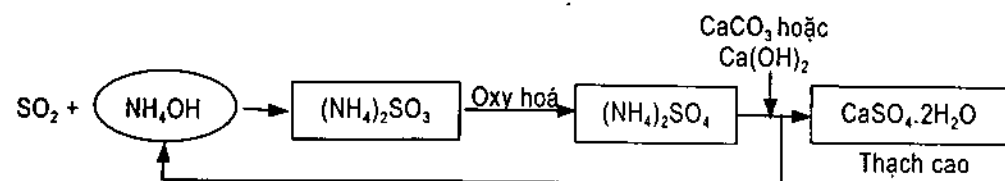
Phản ứng xảy ra như sau:



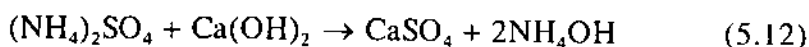
Điều chỉnh độ pH thích hợp là yêu cầu rất quan trọng trong quá trình này. Ở giá trị $\text{pH} \geq 7$ thì áp suất riêng phần của NH_3 tăng, dẫn đến tổn thất lớn. Ở giá trị $\text{pH} \leq 5$ thì áp suất riêng phần của SO_2 tăng, làm giảm hiệu suất. Vì vậy, pH của dung dịch hấp

thụ tuần hoàn phải được duy trì ở pH ≈ 6 đối với quá trình khử lưu huỳnh.

Để thu hồi thạch cao người ta dùng CaCO_3 hoặc Ca(OH)_2 phản ứng với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ theo sơ đồ sau:

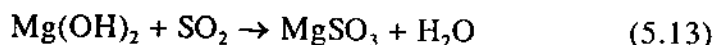


Phản ứng của quá trình này như sau:



5.1.2.4. Hấp thụ bằng Mg(OH)_2

Phương pháp này sử dụng chất hấp thụ rẻ hơn so với dùng NaOH và cho phép xả ra ngoài được. Gần đây được đặc biệt chấp nhận cho quá trình khử lưu huỳnh với quy mô nhỏ. Không như NaOH , Mg(OH)_2 có độ hoà tan rất thấp và phản ứng với SO_2 trong bùn trong tháp hấp thụ:



MgSO_3 phát sinh bị oxy hoá thành MgSO_4 có độ hoà tan tăng lên. Ca(OH)_2 được thêm vào phản ứng để thu hồi thạch cao như là sản phẩm phụ:

