РАЗДЕЛ 2. ОЧИСТКА ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ПАРОВ И ГАЗОВ

Очистка технологических и вентиляционных выбросов промышленных предприятий от газо- и парообразных примесей характеризуется следующими особенностями:

1. газы, выбрасываемые в атмосферу разнообразны по химическому составу;
2. газы, выбрасываемые в атмосферу, довольно часто имеют высокую температуру и содержат большое количество пыли;
3. концентрация газообразных и парообразных примесей зачастую переменна и низка.

Создаваемые в промышленности газоочистные установки позволяют обезвреживать вентиляционные и технологические выбросы без или с последующей утилизацией уловленных примесей. Первый тип аппаратов характеризуется санитарными ограничениями, связанными с процессами удаления, транспортировки и захоронения уловленного продукта. Аппараты с выделением продукта в концентрированном виде и дальнейшем использовании его для нужд народного хозяйства наиболее перспективны. Производство таких установок – важный этап в разработке малоотходной и безотходной технологии.

Методы очистки промышленных выбросов от газообразных примесей по характеру протекания физико-химических процессов делят на следующие основные группы:

1. абсорбция – промывка выбросов растворителями примесей;
2. хемосорбция – промывка выбросов растворами реагентов, связывающих примеси химически;
3. адсорбция – поглощение газообразных примесей твердыми активными веществами;
4. термическая нейтрализация отходящих газов;
5. биохимические методы.

Выбор метода очистки определяется технико-экономическим расчетом и зависит от:

- концентрации загрязнителя в очищаемом газе и требуемой степенью очистки, зависящей от фонового загрязнения атмосферы в данном регионе;
- объемов очищаемых газов и их температуры;

- наличия сопутствующих газообразных примесей и пыли;
- потребности в тех или иных продуктах утилизации и наличии требуемого сорбента;
- размеров площадей, имеющихся для сооружения газоочистной установки; наличия необходимого катализатора, природного газа и т. д.

Главный принцип, который должен быть положен в основу проектирования очистных сооружений — это максимально возможное удержание вредных веществ, теплоты и возврат их в технологический процесс.

ТЕМА 6. АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ

6.1. Процесс абсорбции

Процесс абсорбции часто называют скрубберным процессом. Метод абсорбции заключается в разделении газовоздушной смеси на составные части путем поглощения одного или нескольких газовых компонентов (абсорбатов) этой смеси жидким поглотителем (абсорбентом) с образованием раствора.

Движущей силой здесь является градиент концентрации на границе фаз газ – жидкость. Растворенный в жидкости компонент газовоздушной смеси (абсорбат) благодаря диффузии проникает во внутренние слои абсорбента. Процесс протекает тем быстрее, чем больше поверхность раздела фаз. При проектировании абсорберов особое внимание следует уделять организации контакта газового потока с жидким растворителем и выбору поглощающей жидкости (абсорбента).

Решающим условием при выборе абсорбента является растворимость в нем извлекаемого компонента и ее зависимость от температуры и давления. Если растворимость газов при 0°С и парциальном давлении 101,3 кПа составляет сотни граммов на 1кг растворителя, то такие ***газы*** называют ***хорошо растворимыми***.

Для удаления из технологических выбросов таких газов, как аммиак, хлористый или фтористый водород, целесообразно применять в качестве поглотительной жидкости воду, так как растворимость их в воде составляет сотни граммов на 1 кг воды. При поглощении же из газов сернистого ангидрида или хлора расход воды будет значительным, так как растворимость их составляет сотые доли грамма на 1кг воды. В некоторых случаях вместо воды применяют водные растворы таких химических веществ, как

сернистая кислота (для улавливания водяных паров), вязкие масла (для улавливания ароматических углеводородов из коксового газа) и др.

Контакт газового потока с жидким растворителем осуществляется либо пропусканием газа через насадочную колонну, либо распылением жидкости, либо барботажем газа через слой абсорбирующей жидкости. В зависимости от способа контакта газ – жидкость различают: насадочные башни: форсуночные и центробежные скрубберы, скрубберы Вентури; барботажно-пенные , тарельчатые и другие скрубберы.

6.2. Абсорбционные установки

6.2.1. Противопоточная насадочная башня

Общий вид противопоточной насадочной башни приведен на рис. 6.1. Загрязненный газ входит в нижнюю часть башни. Очищенный газ выходит через верхнюю часть, куда при помощи одного или нескольких разбрызгивателей вводят чистый поглотитель, при этом из нижней части отбирают отработанный раствор.

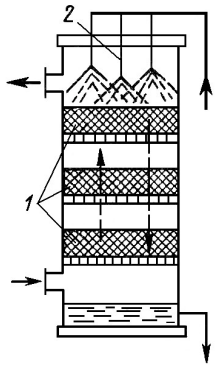

Рис. 6.1. Орошаемая противопоточная насадочная башня: 1 – химически инертная насадка; 2 – разбрызгиватель

Очищенный газ обычно сбрасывают в атмосферу. Жидкость, покидающую абсорбер, подвергают регенерации, десорбируя загрязняющее вещество, и возвращают в процесс или выводят в качестве отхода (побочного продукта). Химически инертная насадка, заполняющая внутреннюю полость колонны, предназначена для увеличения поверхности жидкости, растекающейся по ней в виде пленки. В качестве насадки используют тела

разной геометрической формы. Каждая насадка характеризуется собственной удельной поверхностью и сопротивлением движению газового потока. Материалы для изготовления насадок (керамика, фарфор, пластмассы, металлы) выбираются исходя из соображений антикоррозионной устойчивости (рис. 6.2).

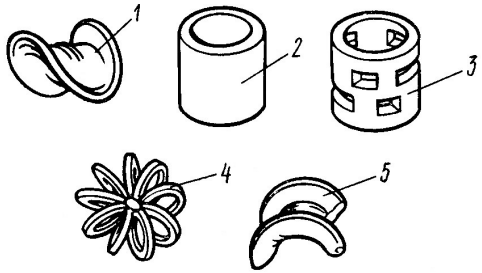

Рис. 6.2. Формы стандартных элементов насадки: 1 – седло Берля; 2 – кольцо Рашига; 3 – кольцо Палля; 4 – розетка Теллера; 5 – седло «Инталокс»

6.2.2. Тарельчатый абсорбер

Большое распространение получили башни с колпачковыми тарелками. На рис. 6.3 приведена схема устройства тарельчатого абсорбера, в котором вместо насадки установлено несколько тарелок.

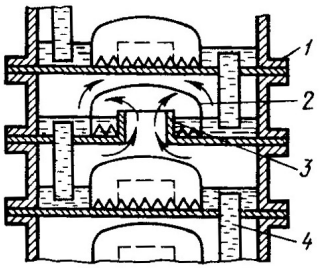

Рис. 6.3. Схема колпачково-тарельчатого абсорбера: 1 – тарелка; 2 – колпачок; 3 – патрубок; 4 – переливная трубка

Каждая тарелка снабжена колпачками с зубчатыми краями, патрубками и переливными трубками. Абсорбент в этих аппаратах стекает от тарелки к тарелке по переливным вертикальным трубкам. Очищаемый газ движется снизу вверх, барботируя через слой жидкости. При прохождении

между зубцами колпачков газ разбивается на множество струек и пузырьков, в результате чего образуется большая поверхность соприкосновения взаимодействующих веществ.

Иногда вместо колпачковых тарелок применяют перфорированные пластины с большим количеством мелких отверстий (диаметр ~ 6 мм), которые создают пузырьки газа одинаковой формы и размера. Более мелкие отверстия затрудняют отекание промывной жидкости особенно при значительных расходах газа.

Применение абсорбированных методов очистки, как правило, связано с использованием схем, включающих узлы абсорбции и десорбции. Десорбцию растворенного газа (или регенерация растворителя) проводят либо снижением общего давления (или парциального давления) примеси, либо повышением температуры, либо использованием обоих приемов одновременно.

6.3. Регенерация абсорберов

Регенерация абсорбента – восстановление сорбционных свойств – осуществляется с целью повторного использования его в циркуляционных процессах. При регенерации абсорбента из него выделяется целевой компонент, т. е. происходит обратный процесс – ***процесс десорбции***.

Десорбцию можно проводить путем пропускания десорбирующего агента (инертного газа или водяного пара) через слой отработанного абсорбента. Десорбируемый целевой компонент переходит из жидкой фазы в газовую или паровую фазу вследствие того, что равновесное давление его над жидкостью выше, чем в десорбирующем агенте.

Для осуществления более полной десорбции при наименьшем расходе десорбирующего агента процесс обычно проводят при противоточном взаимодействии отработанного абсорбента и десорбирующего агента в аппаратах (десорберах или регенераторах) колонного типа с непрерывным (насадочные колонны) или ступенчатым (тарельчатые барботажные аппараты) контактом.

В качестве инертного газа обычно используют воздух.

Если температура воздуха и поступающего на десорбцию отработанного абсорбента одинаковы и теплотой десорбции (теплотой выделения целевого компонента из жидкости) можно пренебречь, то процесс десорбции протекает в изотермических условиях. В этом случае процесс аналогичен процессу изотермической абсорбции (отличие состоит в том, что рабо-

чая линия процесса десорбции располагается ниже равновесной линии; линия же равновесия при прямом и обратном процессах совпадает). Однако при изотермической десорбции в потоке инертного газа для достаточно полного выделения целевого компонента из жидкости требуется большой расход инертного газа, в результате чего десорбирующий агент на выходе из десорбера имеет низкую концентрацию целевого компонента, что затрудняет дальнейшее использование десорбированного компонента.

Поэтому применение нагретого инертного газа позволяет снизить расход его на процесс десорбции. Если абсорбент летуч, то выделенный из него целевой компонент выходит из десорбера в смеси с парами абсорбента в потоке инертного газа. В этом случае проводят частичную конденсацию парогазовой смеси в конденсаторе, установленном над десорбером, с целью максимально сконденсировать пары абсорбента и вернуть его в десорбер, а целевой компонент с десорбирующим агентом – инертным газом – выводится из системы. Дальнейшее их разделение затруднено, поэтому обычно такую газовую смесь (с более высоким содержанием целевого компонента в инертном газе) направляют на переработку: например, сконцентрированную SO_2 из десорбера направляют в цех производства H_2SO_4.

Часто в качестве десорбирующего агента используют острый водяной пар – в основном для выделения из абсорбента веществ, нерастворимых в воде. Если целевой компонент при температуре и давлении в конденсаторе-дефлегматоре не конденсируется, а конденсируются только пары воды, то целевой компонент в состоянии пара (газа) выводится из системы в чистом виде. Компонент, находящийся в состоянии пара, затем может быть сконденсирован в дополнительном конденсаторе. Если же целевой компонент при температуре и давлении в дефлегматоре конденсируется, то конденсат, состоящий из воды и целевого компонента, отводят в отстойник для их разделения.

При использовании острого водяного пара в качестве десорбирующего агента температура десорбции значительно выше температуры абсорбции и, следовательно, линии равновесия для прямого и обратного процессов не совпадают.

Иногда десорбцию осуществляют за счет подвода теплоты к отработанному абсорбенту через стенку (например, с помощью глухого водяного пара), за счет снижения давления в десорбере (если абсорбция проводится под повышенным давлением) или за счет комбинирования того или другого методов одновременно. При подводе теплоты к отработанному абсор-

бенту с помощью глухого водяного пара из жидкой фазы вместе с десорбируемым (целевым) компонентом испаряется часть абсорбента. В этом случае для более полного разделения смеси целесообразно применять метод ректификации (десорбер – обычная ректификационная колонна непрерывного действия).

6.4. Абсорбционно-десорбционный процесс

Принципиальная схема абсорбционно-десорбционной установки показана на рис. 6.4. Газовая смесь поступает в абсорбер, где контактирует с охлажденным абсорбентом, который избирательно поглощает извлекаемый компонент (абсорбтив). Газ, очищенный от компонента, удаляется, а раствор поглотителя, содержащий абсорбированный компонент, поступает в теплообменник, нагревается в нем и подается насосом в десорбер, где из него извлекается поглощенный компонент путем нагревания поглотителя водяным паром. Освобожденный от целевого компонента поглотитель насосом направляется сначала в теплообменник, где охлаждается, отдавая теплоту насыщенному абсорбенту, затем через холодильник он снова поступает на орошение абсорбера.

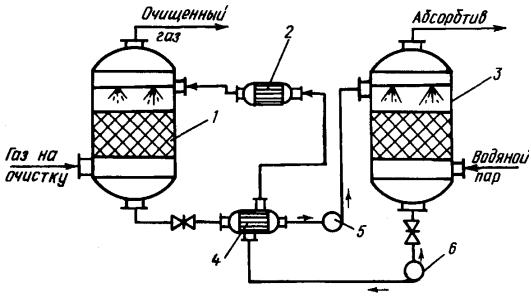

Рис. 6.4. Принципиальная схема абсорбционно-десорбционного процесса:
1 – абсорбер; 2 – холодильник; 3 – десорбер; 4 – теплообменник; 5, 6 – насос

Для очистки газов от диоксида углерода в качестве абсорбентов используются вода, растворы этаноламинов, метанол.

Очистка от сероводорода осуществляется растворами этаноламинов, водными растворами Na_2CO_3, K_2CO_3, NH_3.

Для очистки газов от диоксида серы используются аммиачные мето-

ды, известковый метод, марганцевый метод.

Для удаления оксида углерода его абсорбируют медно-аммиачными растворами.

6.5. Расчет абсорбера

Расчет абсорбера состоит в определении объемного расхода поглотительной жидкости Q_a, необходимой поверхности F соприкосновения газа с жидкостью и параметров вспомогательной аппаратуры (мощность насосов, размер баков и т. п.).

Объемный расход поглотительной жидкости рассчитывают из уравнения материального баланса процесса абсорбции - масса поглощаемого компонента m, которая удалена из очищаемого газа, должна быть равна массе этого компонента, которая перешла в жидкость

$$m = Q_г \cdot (y_1 - y_2) = Q_a \cdot (x_2 - x_1), \qquad (6.1)$$

где $Q_г$ – объемный расход очищаемого газа, м^3/с;

x_1 и x_2 – начальная и конечная концентрации газового компонента и поглотительной жидкости, г/м^3;

y_1 и y_2 – начальная и конечная концентрации поглощаемого газообразного компонента в очищаемом газе, г/м^3.

Необходимую поверхность соприкосновения газа с жидкостью находят по формуле

$$F = 10^3 \cdot m/(k_a \cdot \Delta p_{ср}), \qquad (6.2)$$

где k_a – коэффициент абсорбции (коэффициент массопередачи), кг/(м^2·ч·Па);

$\Delta p_{ср}$ – средняя движущая сила абсорбции, Па.

Коэффициент абсорбции характеризует скорость растворения газового компонента в жидкости и определяется общим сопротивлением диффузии этого компонента через газовую и жидкостную пленки. Для хорошо растворимых газов значение коэффициента абсорбции можно определить по формуле, предложенной И. Л. Пейсаховым

$$k_a = \frac{53,7 \cdot 10^6 \cdot M \cdot \omega^{0,75} \cdot (0,0011 \cdot T - 0,18)^{0,25}}{(13,7 + \sqrt{\omega}) \cdot d_{экв}^{0,25}}, \qquad (6.3)$$

где M – молярная масса поглощаемого компонента, кг;

ω – скорость газа в свободном сечении скруббера, м/с;

T – абсолютная температура газа, К;

$d_{экв}$ – эквивалентный диаметр насадки, равный учетверенному значению живого сечения насадки, деленного на ее удельную поверхность, м.

Движущая сила абсорбции равна разности парциальных давлений поглощаемого компонента в газовой фазе и равновесного парциального давления этого компонента над поглотительной жидкостью. Для подсчета средней движущей силы абсорбции следует найти среднеарифметическое значение движущей силы абсорбции исходя из ее значения на входе и выходе из аппарата. Если эти значения отличаются более чем в два раза, то $\Delta p_{ср}$ следует подсчитывать как среднюю логарифмическую величину

$$\Delta p_{ср} = \frac{(p_г^{'} - p_{ж}^{'}) - (p_г^{''} - p_{ж}^{''})}{\ln[(p_г^{'} - p_{ж}^{'})/(p_г^{''} - p_{ж}^{''})]}, \qquad (6.4)$$

где $p_г^{'}$ и $p_г^{''}$ – соответственно парциальное давление поглощаемого компонента в газовой фазе на входе и выходе из аппарата;

$p_{ж}^{'}$ и $p_{ж}^{''}$ – соответственно парциальное равновесное давление поглощаемого компонента над жидкостью на входе и выходе из аппарата.

Следует иметь в виду, что при противотоке (газ и жидкость движутся навстречу друг другу) значение $\Delta p_{ср}$ больше, чем при прямотоке (газ и жидкость движутся в одну сторону). Следовательно, противоток выгоднее, так как для его осуществления требуется аппаратура меньшего размера. Прямоток целесообразно применять, когда равновесное давление поглощаемого компонента над жидкостью очень невелико и почти не увеличивается по мере растворения газового компонента. Обычно это осуществляется в тех случаях, когда растворяемый компонент газа вступает в реакции с жидкостью или ее компонентами (хемосорбция).

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается процесс абсорбции?
2. Какую функцию выполняет насадка в абсорбционном аппарате?
3. Как осуществляется регенерация абсорбента?
4. В чем состоит расчет абсорбера?

ТЕМА 7. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ

7.1. Процесс адсорбции

Метод адсорбции основан на физических свойствах некоторых твердых тел с ультрамикроскопической структурой селективно извлекать и концентрировать на своей поверхности отдельные компоненты из газовой смеси. В пористых телах с капиллярной структурой поверхностное поглощение дополняется капиллярной конденсацией.

Адсорбция подразделяется на физическую адсорбцию и хемосорбцию. При ***физической адсорбции*** молекулы газа прилипают к поверхности твердого тела под действием межмолекулярных сил притяжения. Преимущество физической адсорбции – обратимость процесса. При уменьшении давления адсорбата в потоке газа либо при увеличении температуры поглощенный газ легко десорбируется без изменения химического состава. Обратимость данного процесса исключительно важна, если экономически выгодно рекуперировать адсорбируемый газ или адсорбент.

В основе ***хемосорбции*** лежит химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбируемым веществом. Действующие при этом силы сцепления значительно больше, чем при физической адсорбции соответственно и высвобождающаяся при хемосорбции теплота существенно больше. Процесс хемосорбции, как правило, необратим: при десорбции меняется химический состав адсорбата. Поэтому, если необходима регенерация адсорбента или рекуперация адсорбата, то адсорбирующую среду следует выбирать таким образом, чтобы преобладали процессы физической адсорбции.

Одним из основных параметров при выборе адсорбента является адсорбционная способность по извлекаемому компоненту. ***Адсорбционная способность*** или масса вещества, поглощенная единицей массы адсорбента в произвольный момент времени, зависит от концентрации адсорбируемого вещества (парциального давления p, Па) у поверхности адсорбента, общей площади этой поверхности, физических, химических и электрических свойств адсорбируемого вещества и адсорбента, температурных условий и присутствия других примесей.

В качестве характеристики адсорбционных свойств пористых тел используют зависимость адсорбционной способности от парциального дав-

ления поглощаемого газового компонента при постоянной температуре (изотерма адсорбции)

$$a = \varphi(p) \text{ при } T = const \qquad (7.1)$$

С увеличением температуры происходит снижение адсорбционной способности. На этом свойстве адсорбентов основан процесс их регенерации. Регенерацию осуществляют либо нагревом насыщенного адсорбента до температуры, превышающей рабочую, либо продувкой его паром или горячим газом.

Адсорбция эффективна при удалении больших концентраций загрязняющих веществ. В случае, когда концентрация загрязнителей невелика и обработке подвергается большое количество воздуха, адсорбция эффективна для удаления летучих углеводородов и органических растворителей.

Адсорбцию широко используют при удалении паров растворителя из отработанного воздуха при окраске автомобилей, органических смол и паров растворителей в системе вентиляции предприятий по производству стекловолокна и стеклотканей, а также паров эфира, ацетона и других растворителей в производстве нитроцеллюлозы и бездымного пороха. Адсорбенты также применяют для очистки выхлопных газов автомобилей; для удаления ядовитых компонентов (например, сероводород из газовых потоков), выбрасываемых в атмосферу через лабораторные вытяжные шкафы; для удаления радиоактивных газов при эксплуатации ядерных реакторов, в частности радиоактивного иода.

7.2. Конструкции адсорберов

Конструктивно адсорберы (рис. 7.1) выполняются в виде вертикальных, горизонтальных либо кольцевых емкостей, заполненных пористым адсорбентом, через который фильтруется поток очищаемого газа. Выбор конструкции определяется скоростью газовой смеси, размером частиц адсорбента, требуемой степенью очистки и рядом других факторов. Вертикальные адсорберы, как правило, применяют при небольших объемах очищаемого газа; горизонтальные и кольцевые при высокой производительности, достигающей десятков и сотен тысяч $м^3$/ч.

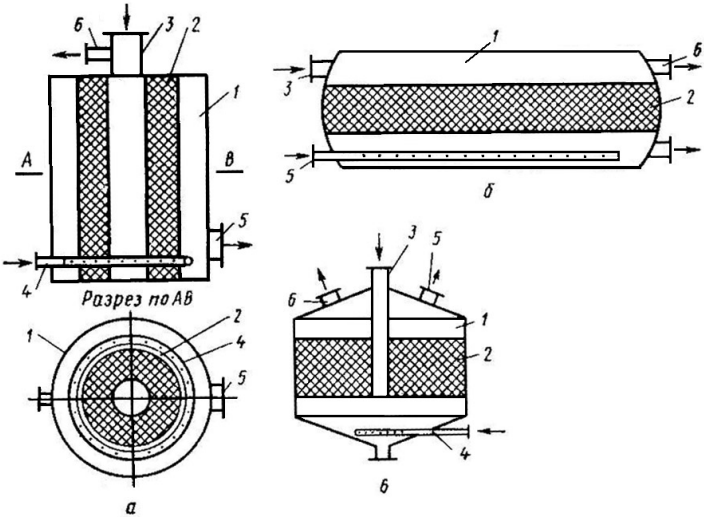

Рис. 7.1. Конструктивные схемы адсорберов: *а* – вертикальный; б – горизонтальный; *в* – кольцевой; 1 – адсорбер; 2 – слой активированного угля; 3 – центральная труба для подачи паровоздушной смеси при адсорбции; 4 – барботер для подачи острого пара при десорбции; 5 – труба для выхода инертных по отношению к поглотителю газов при адсорбции, 6 – труба для выхода пара при десорбции

Фильтрация газа происходит через неподвижный (***адсорберы периодического действия***) или движущийся слой адсорбента. Наиболее распространены адсорберы периодического действия, в которых период контактирования очищаемого таза с твердым адсорбентом чередуется с периодом регенерации адсорбента.

Существенный недостаток таких аппаратов – большие энергетические затраты, связанные с преодолением гидравлического сопротивления слоя адсорбента.

Движение адсорбента в плотном слое под действием силы тяжести или в восходящем потоке очищаемого воздуха обеспечивает непрерывность работы установки, что позволяет полнее использовать адсорбционную способность сорбента, организовать процесс десорбции, а также упростить условия эксплуатации оборудования. В качестве недостатка этих методов следует отметить значительные потери адсорбента за счет ударов частиц друг о друга и истирания о стенки аппарата.

7.2.1. Адсорбционная установка для удаления SO_2 из горячего топочного газа. На рис. 7.2 представлена схема адсороционной установки для удаления SO_2 из горячего топочного газа.

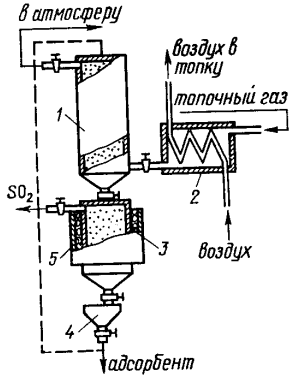

Рис. 7.2. Адсорбционная установка для удаления SO_2 из горячего топочного газа: 1 – адсорбер; 2 – теплообменник; 3 – подогреватель; 4 – бункер; 5 – десорбер

Основным агрегатом установки служит адсорбер, который заполнен древесным активированным углем. Горячий топочный газ проходит теплообменник, подогревает воздух, поступающий в топку, и подается в нижнюю часть адсорбера, где при температуре 150 – 200 °С происходит улавливание SO_2. Очищенный дымовой газ выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу. Адсорбент после насыщения переводится в десорбер, где с помощью подогревателя поддерживается температура 300 – 600 °С. Богатый оксидом серы газ выводится из десорбера и может быть полезно использован. Регенерированный адсорбент поступает в бункер и затем с помощью ковшового элеватора поступает в верхнюю часть адсорбера.

7.3. Адсорбенты

В качестве адсорбентов или поглотителей применяют вещества, имеющие большую площадь поверхности на единицу массы. Так, удельная поверхность активированных углей достигает 10^5 – 10^6 м^2/кг. Их применяют для очистки газов от органических паров, удаления неприятных запахов и газообразных примесей, содержащихся в незначительных количествах в промышленных выбросах, а также летучих растворителей и целого ряда других газов. В качестве адсорбентов приме-

няют также простые и комплексные оксиды (активированный глинозем, силикагель, активированный оксид алюминия, синтетические цеолиты или молекулярные сита), которые обладают большей селективной способностью, чем активированные угли. Однако их нельзя использовать для очистки очень влажных газов. Некоторые адсорбенты иногда пропитывают соответствующими реактивами, повышающими эффективность адсорбции, так как на поверхности адсорбента происходит хемосорбция.

Активные угли представляют собой зернистые или порошкообразные углеродные адсорбенты, изготовленные по специальной технологии из каменного угля, торфа, полимеров, косточек кокосовых орехов, древесины и другого сырья. Для очистки газовоздушных выбросов используют газовые и рекуперационные угли.

Газовые угли применяют для улавливания относительно плохо сорбирующихся веществ с небольшой концентрацией. Если же концентрация целевого компонента в газовом потоке значительна, то в этом случае необходимо использовать рекуперационные угли. Чаще всего для очистки вентиляционных выбросов используют газовые угли типа АГ, КАУ, СКТ различных модификаций или рекуперационные угли типа АР, АРТ, СКТ-3 и др.

Силикагели являются минеральными адсорбентами с регулярной структурой пор (средний радиус пор 0,8 х 10^{-9} – 10^{-8} м). Они производятся двух типов: кусковые (зерна неправильной формы) и гранулированные (зерна сферической или овальной формы). Силикагели представляют собой твердые стекловидные или матовые зерна размером 0,2 – 7,0 мм, насыпной плотностью 400 – 900 кг/м^3. Силикагели используют в основном для осушки воздуха, газов и поглощения паров полярных веществ, например метанола.

Близкими по свойствам к силикагелям являются ***алюмогели*** (активный оксид алюминия), которые выпускаются промышленностью в виде гранул цилиндрической формы (диаметром 2,5 – 5,0 мм и высотой 3,0 – 7,0 мм) и в виде шариков (со средним диаметром 3 – 4 мм).

Цеолиты (молекулярные сита) – это синтетические алюмосиликатные кристаллические вещества, обладающие большой поглотительной способностью и высокой избирательностью даже при весьма низком содержании определенного вещества (адсорбтива) в газе.

Отличительным признаком цеолитов является наличие строго регулярной структуры пор. Размеры входных «окон» в полости кристаллической структуры цеолитов близки к размерам поглощаемых молекул. Одни

молекулы из смеси веществ проходят в эти «окна» и адсорбируются в кристаллах цеолитов, другие, более крупные, молекулы остаются в носителе. Таким образом происходит «просеивание» молекул различных веществ, в связи с чем эти сорбенты получили название ***молекулярных сит***.

По происхождению цеолиты подразделяются на природные и синтетические. К ***природным цеолитам*** относятся такие минералы, как клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит и др. ***Синтетические цеолиты*** характеризуются практически идеально однородной микропористой структурой и способностью избирательно адсорбировать молекулы малых размеров при низких концентрациях адсорбируемого компонента. Наиболее широкое практическое применение получили цеолиты марок КА, NaA, CaA, NaX, CaX. Первый индекс марки цеолита соответствует форме катионов (например, K^+, Na^+, Ca^{++}), а второй обозначает тип кристаллической решетки.

Синтетические цеолиты выпускаются в виде гранул цилиндрической формы (диаметром 2 – 4 мм и высотой 2 – 4 мм) и в виде шариков диаметром 2 – 5 мм.

Цеолиты марки NaA используются для улавливания многих промышленных газов, критический размер молекул которых не превышает $4x10^{-10}$ м (сероводород, сероуглерод, аммиак, этан, этилен, пропилен, метан, оксид углерода и др.). Цеолит CaA улавливает углеводороды и спирты только нормального строения. Цеолит КА в основном используется для осушки нейтральных газовых потоков.

7.4. Регенерация адсорбентов

По мере разработки адсорбционных способов очистки промышленных вентиляционных выбросов от вредных примесей все возрастающую роль играют процессы, связанные с восстановлением активности адсорбентов.

Основная стадия регенерации адсорбентов – ***десорбция*** (процесс, обратный адсорбции). После проведения десорбции следующими стадиями регенерации адсорбента являются сушка (если в качестве десорбирующего агента используется водяной насыщенный пар) и охлаждение адсорбента.

Десорбция является важной стадией всего адсорбционно-десорбционного цикла, в значительной мере определяющей экономику разделения и очистки газовых (или жидких) смесей. От метода проведения

десорбции часто зависит эффективность и целесообразность применения адсорбции в целом.

К числу основных методов проведения процесса десорбции, используемых при очистке вентиляционных выбросов можно отнести:

- термическую десорбцию за счет повышения температуры слоя адсорбента (при обычных температурах 110 – 130 °С и повышенных температурах (высокотемпературная десорбция) 300 – 400 °С);
- вытеснительную (так называемую холодную) десорбцию;
- десорбцию комбинированными способами.

Применение того или иного метода ведения десорбции определяется спецификой адсорбционно-десорбционного процесса. Если, например, поглощаемый адсорбентом компонент не является пожаро- и взрывоопасным, а также не разлагается и не полимеризуется при повышенных температурах, то наиболее рациональным методом является высокотемпературная десорбция. Если поглощаемый адсорбентом компонент при высоких температурах пожаро- и взрывоопасен, разлагается и полимеризуется, вследствие чего происходит быстрое отравление адсорбционного пространства и засорение целевого компонента продуктами распада, то применяется вытеснительная десорбция, проводимая при 30 - 80 °С. Иногда десорбция осуществляется комбинированием этих способов.

В качестве десорбирующих агентов в промышленной практике используют острый насыщенный или перегретый водяной пар, пары органических веществ, а также газы, инертные в данных условиях (например, азот).

Термическая десорбция осуществляется путем нагревания слоя адсорбента при пропускании через него десорбирующего агента (насыщенный или перегретый водяной пар, горячий воздух, инертный в данных условиях газ) или контактным нагревом (через стенку аппарата) с отдувкой небольшим количеством инертного газа, в результате чего происходит выделение поглощенного компонента. В обоих случаях процесс может осуществляться при атмосферном давлении, при повышенном давлении и давлении ниже атмосферного (под вакуумом). Необходимым условием при этом является наличие минимального температурного уровня, обеспечивающего быстрое удаление адсорбата.

В случае ***высокотемпературной десорбции*** через слой адсорбента пропускают десорбирующий агент при высокой температуре. Так, например, после осушки газового потока от паров воды (или после десорбции с помощью водяного насыщенного пара) цеолитами или силикагелями де-

сорбция воды из них проводится продувкой горячим воздухом или перегретым паром. Для глубокой регенерации цеолитов необходимо в процессе десорбции поддерживать температуру десорбирующего агента ~ 300 – 400 °С.

Вытеснительная десорбция осуществляется путем вытеснения из адсорбента поглощенного вещества другим компонентом – вытеснителем, к которому предъявляются следующие требования: хорошая сорбируемость и высокая способность замещать поглощенный компонент в адсорбенте; способность активно вытеснять поглощенный компонент из адсорбента; пожаро- и взрывобезопасность; низкая стоимость. В качестве компонента-вытеснителя органических веществ из адсорбента может применяться, например, вода.

Данный метод эффективно используется применительно к адсорбционным процессам, проводимым на цеолитах. Повышенная адсорбционная активность цеолитов по парам воды позволяет использовать ее в качестве идеального компонента-вытеснителя.

Характерным отличием активных углей от цеолитов является их гидрофобность, вследствие чего вытеснение органических веществ из активных углей парами воды при нормальных температурах малоэффективно. Применительно к процессу вытеснения CS_2 из активного угля вытесняющая способность паров воды существенно возрастает с повышением температуры.

Во многих процессах очистки вентиляционных выбросов со временем происходит «отравление» адсорбционного пространства адсорбентов нежелательными примесями. Накопившиеся нежелательные примеси в условиях десорбции не могут быть удалены. Тогда прибегают к реактивации адсорбентов.

7.5. Расчет адсорбера

При проектировании адсорбера используют следующие исходные данные: объемный расход очищаемого газа Q, м^3/с, концентрация удаляемой примеси c_o, мг/м^3, и давление отходящих газов p, Па. В результате расчета определяют потребную массу адсорбента, конструктивные размеры, гидравлическое сопротивление аппарата и время защитного действия адсорбера.

На первом этапе расчета и проектирования адсорбера выбирают рабочую температуру и тип сорбента. Для увеличения адсорбционной спо-

собности сорбента рабочую температуру, как правило, выбирают минимально возможной. Выбор типа сорбента производится по изотермам адсорбции при рабочих параметрах температуры и концентрации примеси из условия минимальной массы сорбента.

Минимальную необходимую массу сорбента определяют из уравнения материального баланса по улавливаемому компоненту

$$m_a = 10^3 \cdot \frac{Q \cdot c_o \cdot \phi}{a_\infty} \cdot k_з, \qquad (7.2)$$

где a_∞ – статическая поглотительная способность адсорбента в рабочих условиях, мг/кг адсорбента;

ϕ – время процесса адсорбции, с;

$k_з$ – коэффициент запаса, равный 1,1 – 1,2.

Скорость потока газа в адсорбере $ш_г$ рассчитывают исходя из допустимого падения давления Δp в адсорбере

$$ш_г = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot k_\phi \cdot \Delta p \cdot d_э \cdot П_н^3 \cdot c_н \cdot Q_г}{3 \cdot \zeta \cdot c_г \cdot (1 - П_н) \cdot m_a}}, \qquad (7.3)$$

где $k_\phi = 1{,}5 \cdot d_з \cdot l_з \cdot (l_з + 0{,}5 \cdot d_з)^{-1} - (1{,}5 \cdot d_з^2 \cdot l_з)^{-1{,}3}$ – коэффициент формы зерна сорбента, учитывающий неравнодоступность всей поверхности зерна обдувающему потоку;

$d_э$ – эквивалентный диаметр зерна сорбента, м^3, для цилиндрических зерен длиной $l_з$ и диаметром $d_з$ равен

$$d_э = \frac{П_н \cdot d_з \cdot l_з}{(1 - П_н) \cdot (0{,}5 \cdot d_з + l_з)}, \qquad (7.4)$$

$П_н = (c_к - c_н) / c_к$ – пористость слоя сорбента определяется через кажущуюся $c_к$ и насыпную $c_н$ плотности сорбента;

ζ – коэффициент гидравлического сопротивления, определяемый в зависимости от режима течения газа; при $\mathrm{Re} < 50$ $\zeta = 220/\mathrm{Re}$, при $50 \le \mathrm{Re} \le 7200$ $\zeta = 11{,}6/\mathrm{Re}^{0{,}25}$, где $\mathrm{Re} = ш_г \cdot d_э \cdot c_г / м$ – критерий Рейнольдса.

Обычно, исходя из условий осуществления необходимого времени контакта газа с сорбентом и минимальных гидравлических сопротивлений, $ш_г$ выбирают в пределах 0,15 – 0,5 м/с.

Геометрические размеры адсорбера (диаметр D_a и длина L_a слоя адсорбента) подсчитывают по формулам

$$D_a = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_г}{\pi \cdot \omega_г \cdot П_н}}\ , \qquad (7.5)$$

$$L_a = \frac{4 \cdot m_a}{\pi \cdot \rho_н \cdot D_a^2}\ . \qquad (7.6)$$

Время защитного действия адсорбера определяют, исходя из характера кривой изотермы адсорбции.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается процесс адсорбции?
2. Что такое адсорбционная способность вещества?
3. На что необходимо обращать внимание при выборе адсорбера?
4. Что представляют собой адсорберы периодического действия?
5. Какие вещества являются адсорбентами?
6. Как осуществляется регенерация адсорбентов?
7. В чем состоит расчет адсорбера?

ТЕМА 8. МЕТОД ХЕМОСОРБЦИИ

8.1. Процесс хемосорбции

Метод хемосорбции основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими поглотителями с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений. Поглотительная способность хемосорбента почти не зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации вредностей в отходящих газах. Большинство реакций, протекающих в процессе хемосорбции, являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных элементов. На этом принципе основан механизм десорбции хемосорбента.

Примером хемосорбции может служить очистка газовоздушной смеси от сероводорода с применением мышьяковощелочного, этаноламинового и других растворов. При мышьяковощелочном методе извлекаемый из отходящего газа сероводород связывается оксисульфомышьяковой солью, находящейся в водном растворе

$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S = Na_4As_2S_6O + H_2O. \qquad (8.1)$$

Регенерацию раствора производят окислением кислорода, содержащегося в очищаемом воздухе

$$Na_4As_2S_6 + 1/2O_2 = Na_4As_2S_5O_2 + S_2. \qquad (8.2)$$

В этом случае в качестве побочного продукта получается сера.

Основными аппаратами для реализации процессов хемосорбции служат насадочные башни, пенные и барботажные скрубберы, распылительные аппараты типа труб Вентури и аппараты с различными механическими распылителями. В промышленности распространены аппараты с подвижной насадкой, к достоинствам которых относятся высокая эффективность разделения при умеренном гидравлическом сопротивлении, а также большая пропускная способность по газу.

8.2. Аппараты процесса хемосорбции

На рис. 8.1 приведена принципиальная схема скруббера с подвижной насадкой.

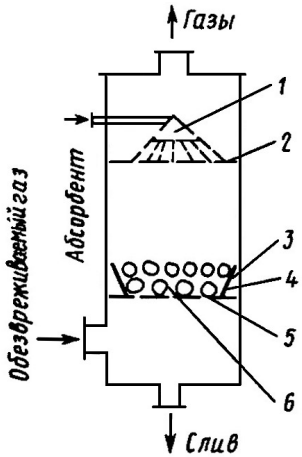

Рис. 8.1. Скруббер с подвижной насадкой: 1 – оросительное устройство; 2 – верхняя опорная ограничительная решетка; 3 – кольцевая зона; 4 – усеченный кольцевой элемент; 5 – нижняя опорная ограничительная решетка; 6 – центральная зона

В верхней части аппарата установлен ороситель, под ним размещены верхняя и нижняя опорная ограничительные решетки, между которыми находится подвижная насадка. К опорной решетке меньшим основанием прикреплен расширяющийся усеченный кольцевой элемент, делящий пространство опорной решетки на кольцевую и центральную зоны. В качестве насадочных тел используют полые, сплошные и перфорированные шары, а также кольца, полукольца, кубики, скрещенные сплошные и перфорированные диски.

Обрабатываемый газ подается в аппарат под опорную решетку и делится на два потока: центральный и кольцевой. При прохождении кольцевой зоны поток газа сужается, увеличивает скорость движения, вступает в контакт с прижимаемыми к стенке элементами подвижной насадки и перемещает их от стенки в центральный поток. Насадка совершает пульсационное движение в центральном и прилегающем к стенке аппарата потоках, турбулизирует взаимодействующие фазы и обеспечивает высокую эффективность обработки газа жидкостью. В тех случаях, когда в результате

процесса выпадает осадок, подвижная насадка удаляет его со стенок корпуса аппарата или опорной решетки.

Методы абсорбции и хемосорбции, применяемые для очистки промышленных выбросов, называют мокрыми.

Основной недостаток мокрых методов состоит в том, что перед очисткой и после ее осуществления сильно понижается температура газов, что приводит в конечном итоге к снижению эффективности рассеивания остаточных газов в атмосфере. Кроме того, оборудование мокрых методов очистки громоздко и требует создания системы жидкостного орошения. В процессе работы абсорбционных аппаратов образуется большое количество отходов, представляющих смесь пыли, растворителя и продуктов поглощения. В связи с этим возникают проблемы обезжиривания, транспортировки или утилизации шлама, что удорожает и осложняет эксплуатацию.

Вопросы для самопроверки

1. Что представляет собой процесс хемосорбции?
2. В каких аппаратах можно осуществлять процесс хемосорбции?

ТЕМА 9. МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ

Метод основан на способности горючих токсичных компонентов (газы, пары и сильно пахнущие вещества) окисляться до менее токсичных при наличии свободного кислорода и высокой температуры газовой смеси.

Методы термической нейтрализации вредных примесей во многих случаях имеют преимущества перед методами адсорбции и абсорбции. Отсутствие шламового хозяйства, небольшие габариты очистных установок, простота их обслуживания, а в ряде случаев и пожарная автоматизация их работы, высокая эффективность обезвреживания при низкой стоимости очистки.

Область применения метода термической нейтрализации примесей ограничивается характером образующихся при окислении продуктов реакции. Так, при сжигании газов, содержащих фосфор, галогены, серу, образующиеся продукты реакции по токсичности во много раз превышают исходный газовый выброс. Этот метод применим для выбросов, включающих токсичные компоненты органического происхождения, но не содержащие галогены, серу и фосфор.

Различают три схемы термической нейтрализации газовых выбросов: ***прямое сжигание в пламени***, ***термическое окисление*** *и* ***каталитическое сжигание***. Прямое сжигание в пламени и термическое окисление осуществляют при температурах 600 – 800 °С; каталитическое сжигание – при 250 – 450 °С. Выбор схемы нейтрализации определяется химическим составом загрязняющих веществ, их концентрацией, начальной температурой газовых выбросов, объемным расходом и предельно допустимыми нормами выброса загрязняющих веществ.

9.1. Метод прямого сжигания

Прямое сжигание следует использовать только в тех случаях, когда отходящие газы обеспечивают подвод значительной части энергии, необходимой для осуществления процесса. Из экономических соображений этот вклад должен превышать 50 % общей теплоты сгорания. При проектировании устройств прямого сжигания необходимо знать пределы взрываемости или воспламеняемости сжигаемых отходов и газообразного топлива в смесях с воздухом. Эти данные показывают, будет ли дан-

ный вид газообразных отходов поддерживать горение без дополнительного подвода топлива. Для безопасности транспортировки сжигание газов в промышленных масштабах осуществляется при концентрациях горючих компонентов не более 25 % от нижнего предела взрываемости.

Одна из проблем, затрудняющих осуществление прямого сжигания, связана с тем, что температура пламени может достигать 1300 °С. При наличии достаточного избытка воздуха и длительном выдерживании газа при высокой температуре это приводит к образованию оксидов азота. Тем самым процесс сжигания, обезвреживая загрязняющие вещества одного типа, становится источником загрязняющих веществ другого типа.

Примером процесса прямого сжигания является сжигание углеводородов, содержащих токсичные газы (например, цианистый водород), непосредственно в факеле, (т. е. просто в открытой горелке, направленной вертикально вверх). Факел применяют главным образом для сжигания горючих отходов, которые не поддаются другим видам обработки.

Существует ряд конструктивных решений, позволяющих осуществлять прямое сжигание вредных примесей в замкнутой камере. Основные требования, предъявляемые к конструкциям таких камер, – обеспечение высокой степени турбулентности газового потока и времени пребывания его в камере в пределах 0,2 – 0,7 с. Типичными областями применения камерных дожигателей с открытым пламенем является дожигание газов для удаления органических отходов от лакокрасочных цехов, отходящих газов стержневых печей и оксидов азота, образующихся в процессе нитрования.

Установка очистки газовых выбросов лакокрасочного производства методом прямого сжигания приведена на рис. 9.1. Установка представляет собой циклонную топку, скомпонованную с газовой горелкой и камерой разбавления газов после их очистки. Воздух, загрязненный токсическими примесями органических веществ (толуол, ксилол и др.), поступает в вихревую двухзонную горелку по каналу и непосредственно во внутреннюю полость печи по тангенциальным каналам. Природный газ подается в горелку по трубе. Время пребывания в полости не менее 0,5 с и контакт их с раскаленными стенками камеры обеспечивают полноту их сгорания.

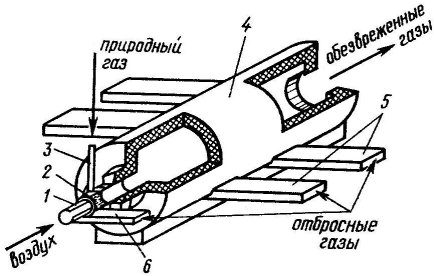

Рис. 9.1. Установка очистки газообразных выбросов лакокрасочного производства: 1 – центральная труба горелки; 2 – вихревая двухзонная горелка; 3 – патрубок для подачи природного газа; 4 – внутренняя полость печи; 5 – каналы для подачи отбросных газов

Атмосферный воздух подается по центральной трубе горелки только при обезвреживании выбросов, содержащих менее 15 % кислорода. Запуск установки, вывод на рабочий режим и его поддержание осуществляются с помощью блока автоматического управления и регулирования установки.

Системы огневого обезвреживания обеспечивают эффективность очистки 0,90 – 0,99, если время пребывания вредностей в высокотемпературной зоне не менее 0,5 с и температура обезвреживания газов, содержащих углеводороды, не менее 500 – 650 °С, а содержащих оксид углерода – 660 – 750 °С.

9.2. Метод термического окисления

Термическое окисление применяют либо когда отходящие газы имеют высокую температуру, но в них нет достаточного количества кислорода, либо когда концентрация горючих примесей настолько низка, что они не обеспечивают подвод теплоты, необходимой для поддержания пламени.

Важнейшие факторы, которые должны учитываться при проектировании устройств термического окисления, – время, температура и турбулентность. Время в аппарате должно быть достаточным для полного сгорания горючих компонентов. Обычно оно составляет от 0,3 до 0,8 с. Турбулентность характеризует степень механического перемешивания, необходимого для обеспечивания эффективного контактирования кислорода и горючих примесей. Рабочие температуры зависят от характера горючих примесей. Так, при окислении углеводородов рациональный интервал

температур 500 – 760 °С, при окислении оксида углерода 680 – 800 °С, при устранении запаха посредством окисления 480 – 680 °С.

Если отходящие газы имеют высокую температуру, то процесс дожигания происходит в камере с подмешиванием свежего воздуха. Так, например, происходит дожигание оксида углерода в газах, удаляемых системой вентиляции от электродуговых плавильных печей, дожигание продуктов неполного сгорания (CO и C_nH_m) автомобильного двигателя непосредственно на выходе из цилиндров в условиях добавки избыточного воздуха.

В тех случаях, когда температура отходящих газов недостаточна для протекания процесса окисления, поток отходящих газов подогревают в теплообменнике, а затем пропускают через рабочую зону, в которой сжигают природный или какой-либо другой высококалорийный газ. При этом горючие компоненты отходящих газов доводят до температур, превышающих точки их самовоспламенения, и они сгорают под действием кислорода, обычно присутствующего в потоке загрязненного газа. При недостатке кислорода его вводят в поток отходящих газов при помощи воздуходувки, эжектирования или вентилятора. Одно из простейших устройств, используемых для огневого обезвреживания технологических и вентиляционных низкотемпературных выбросов, схематически представлено на рис. 9.2.

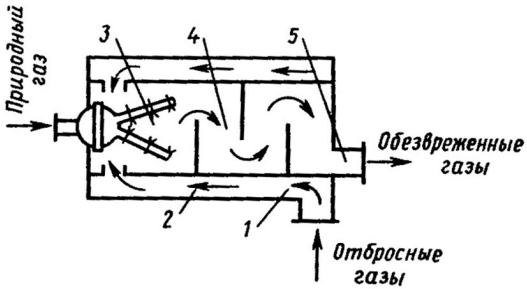

Рис. 9.2. Установка для огневого обезвреживания технологических и вентиляционных выбросов: 1 – входной патрубок; 2 – теплообменник-подогреватель; 3 – полость горелки; 4 – камера смешения; 5 – выходной патрубок

Загрязненный отходящий газ через входной патрубок и полость теплообменника-подогревателя поступает в V-образную полость коллектора горелки. При этом горючие компоненты отходящих газов доводят до необходимой температуры и сжигают в кислороде, присутствующем в потоке загрязненного газа. Процесс догорания происходит в камере смешения, где

хвостовая часть факела контактирует с обезвреживаемыми выбросами при их турбулизации перегородками камеры, выходящие из патрубка газы могут либо выбрасываться непосредственно в атмосферу, либо пропускаться через дополнительный теплообменник с целью рекуперации теплоты горячих газов.

Основное *преимущество термического окисления* — относительно низкая температура процесса, что позволяет сократить расходы на изготовление камеры сжигания и избежать значительного образования оксидов азота.

Расчеты процессов термического окисления выполняют с целью определения количества дополнительного газообразного топлива, необходимого для достижения требуемой температуры обрабатываемых отходящих газов; объема газообразных продуктов сгорания и объема камеры сгорания.

Объемный расход дополнительного газообразного топлива $Q_{пг}$, м^3/с, зависит от количества теплоты $q_г$, кДж/с, необходимого для повышения температуры обрабатываемого газа от начальной до температуры сгорания (ориентировочно определяют из значений энтальпий для воздуха) и теплотворной способности топлива $q_R^{пг}$, кДж/м^3, природного газа: $Q_{пг} = q_г / q_R^{пг}$.

Суммарный расход газообразных продуктов в устройстве для дожигания определяют как сумму объемного расхода продуктов сгорания, вычисляемого по стехиометрии реакции окисления, и объемного расхода обрабатываемого газа. Эта величина позволяет определить диаметр сопла горелки. Оптимальная скорость газа, проходящего через сопло горелки, обеспечивающая наиболее эффективное перемешивание продуктов сгорания и загрязненного газа, должна составлять 4,5 – 7,5 м/с.

Диаметр камеры сгорания определяют, исходя из необходимости обеспечения достаточного времени пребывания и интенсивности турбулентности. Для устройств термического окисления рациональное время пребывания газа в камере сгорания находится в пределах 0,3 – 0,9 с.

9.3. Каталитический метод

Каталитический метод используют для превращения токсичных компонентов промышленных выбросов в вещества безвредные или менее вредные для окружающей среды путем введения в систему дополнительных веществ – ***катализаторов***. Каталитические методы основаны на

взаимодействии удаляемых веществ с одним из компонентов, присутствующих в очищаемом газе, или со специально добавляемым в смесь веществом. Катализатор, взаимодействуя с одним из реагирующих соединений, образует промежуточное вещество, которое распадается с образованием продукта регенерированного катализатора.

Каталитическое окисление отличается от термического кратковременностью протекания процесса (иногда достаточно нескольких долей секунды), что позволяет резко сократить габариты реактора. Кроме того, температура, необходимая для осуществления реакции органических газов и паров с кислородом, снижена (до 300°С) по сравнению с термическим окислением. Объемную скорость определяют как отношение расхода обрабатываемого газа ($м^3$/ч), приведенного к нормальным условиям, к объему катализаторной массы ($м^3$).

Основными критериями выбора катализаторов являются их активность и долговечность. Об активности катализатора судят по количеству продукта, получаемого с единицы объема катализатора, или по объемной скорости каталитического процесса, при которых обеспечивается требуемая степень обезвреживания обрабатываемого газа.

Для осуществления каталитического процесса необходимы незначительные количества катализатора, расположенного таким образом, чтобы обеспечить максимальную поверхность контакта с газовым потоком. Каталитический слой должен создавать умеренно низкий перепад давления, обеспечивать структурную целесообразность и долговечность катализатора. В большинстве случаев катализаторами могут быть металлы (платина, палладий и другие благородные металлы) или их соединения (оксиды меди, марганца и т. п.). Катализаторная масса обычно выполняется из шаров, колец, пластин или проволоки, свитой в спираль из нихрома, никеля, оксида алюминия с нанесенными на их поверхность (сотые доли % к массе катализатора) благородных металлов.

Объем катализаторной массы определяют, исходя из максимальной скорости обезвреживания газа, которая, в свою очередь, зависит от природы и концентрации вредных веществ в отходящем газе, температуры и давления каталитического процесса и активности катализатора. Каталитическая активность нарастает в зависимости от молекулярного строения улавливаемых соединений в следующем порядке: ароматические углеводороды < парафины разветвленного строения < парафины линейного строения < олефины < ацетиленовые углеводороды. Высшие углеводороды окисляются легче, чем низшие.

Осуществление каталитических процессов иногда затрудняется возможным отравлением катализатора некоторыми примесями, содержащимися в газовых выбросах. Присутствие в обрабатываемом газе железа, свинца, кремния и фосфора, а также соединений серы сокращает срок службы многих катализаторов или подавляют их активность.

Существенное влияние на скорость и эффективность каталитического процесса оказывает температура газа. Для каждой реакции, протекающей в потоке газа, характерна так называемая минимальная температура начала реакции, ниже которой катализатор не проявляет активности. Температура начала реакции зависит от природы и концентрации улавливаемых вредностей. С повышением температуры эффективность каталитического процесса увеличивается. Например, метан начинает окисляться на поверхности катализатора, состоящего из 60% диоксида марганца и 40% оксида меди, только при температуре 320°С. Следует иметь в виду, что для каждого катализатора существует предельный температурный уровень. У многих катализаторов максимальная рабочая температура составляет 800 – 850 °С. Превышение этого уровня приводит к снижению активности, а затем к разрушению катализатора.

Различают два конструктивных варианта газоочистных каталитических устройств:

- реакторы каталитические, в которых происходит контакт газового потока с твердым катализатором, размещенным в отдельном корпусе;
- реакторы термокаталитические – аппараты, в которых в общем корпусе размещены контактный узел и подогреватель.

Примером простейшей конструкции каталитического реактора очистки газов является реактор унифицированного сборочного комплекса типа УКС-39, представляющий собой прямоугольный сварной теплоизолированный корпус, одна из стенок которого выполнена съемной для обеспечения возможности монтажа-демонтажа кассеты с катализатором. Реактор предназначен для оснащения в комплексе с электроподогревателем и специальным капельным теплообменником сушильных камер окрасочных линий предприятия машиностроения.

Наиболее многочисленную группу аппаратов каталитического обезвреживания органических соединений и оксида углерода представляют термокаталитические реакторы очистки газов, в которых рекуператор теплоты, подогреватель и контактный узел размещены в одном корпусе. На рис. 9.3 приведен каталитический реактор, предназначенный для окисления толуола, содержащегося в газовоздушных выбросах цехов окраски.

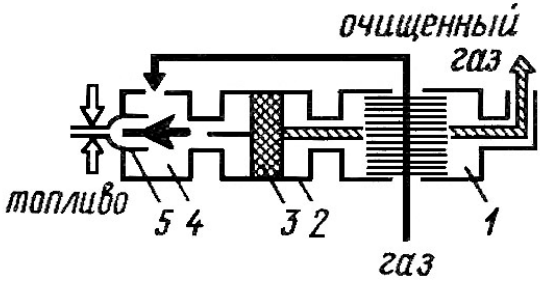

Рис. 9.3. Каталитический реактор: 1 – теплообменник-рекуператор; 2 – контактное устройство; 3 – катализатор; 4 – подогреватель; 5 – горелка природного газа

Воздух, содержащий примеси толуола, подогревается в межтрубном пространстве теплообменника-рекуператора, откуда по переходным каналам поступает в подогреватель. Продукты сгорания природного газа, сжигаемого в горелке, смешиваются с воздухом, повышая его температуру до 250 – 350 °С, т. е. до уровня, обеспечивающего оптимальную скорость окисления толуола на поверхности катализатора. Процесс химического превращения происходит на поверхности катализатора, размещенного в контактном устройстве. В качестве катализатора применена природная марганцевая руда (пиромзит) в виде гранул размером 2 – 5 мм. В результате окисления толуола образуются нетоксичные продукты: диоксид углерода и водяные пары ($C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$). Смесь воздуха и продуктов реакции при температуре 350 – 450 °С направляется в рекуператор, где отдает тепло газовоздушному потоку, идущему на очистку, и затем через выходной патрубок выводится в атмосферу. Эффективность очистки такого реактора составляет 0,95 – 0,98 при расходе вспомогательного топлива (природного газа) 3,5 – 4,0 м^3 на 1000 м^3 очищаемого воздуха. Гидравлическое сопротивление реактора при номинальной нагрузке (800 – 900 м^3/ч) не превышает 150 – 180 Па. Скорость процесса находится в пределах от 8000 до 10000 объемов на объем катализаторной массы в 1 ч.

Каталитические методы очистки применяют и для нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан термический метод очистки газовых выбросов?

2. Назовите виды термической нейтрализации газовых выбросов,

3. Какие факторы необходимо учитывать при проектировании установок термического окисления?

4. Что представляет собой каталитический метод очистки газовых выбросов?

5. Чем отличаются реакторы каталитические от термокаталитических?

ТЕМА 10. КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Конденсационную обработку отбросных газов обычно включают в технологический цикл, если процесс сопровождается ощутимыми потерями промежуточных или конечных продуктов. Часто посредством конденсации улавливают и возвращают в технологический процесс пары растворителей, удаляемых с поверхности изделий после нанесения функциональных, защитных и окрашенных слоев. Иногда конденсацию применяют для извлечения из газового потока ценных (дорогостоящих) или особо опасных веществ. При экономически и технически приемлемых параметрах рабочей среды можно перевести в конденсированное состояние пары легкокипящих соединений с концентрациями не ниже 5 – 10 мг/м^3.

Степень улавливания загрязнителя зависит от степени охлаждения и сжатия газовых выбросов. В производственных условиях температуру и давление принимают такими, чтобы энергозатраты на конденсацию составляли незначительную долю общих затрат на технологию. Поэтому степень извлечения даже дорогостоящих продуктов назначают невысокой, как правило, в пределах 70 – 80 %. По этой же причине использовать конденсацию в качестве самостоятельного средства санитарной очистки (т.е. с глубиной извлечения до санитарных норм) неприемлемо.

В то же время конденсационная обработка может успешно применяться в многоступенчатых схемах очистки выбросов. Можно назвать, по крайней мере, три направления в области газоочистки, где конденсация не только полезна, но и необходима. Это предварительное осаждение основной массы паров загрязнителей перед адсорберами при высокой степени загрязнения выбросов; парциальное извлечение паров, содержащих соединения фосфора, мышьяка, тяжелых металлов перед термообезвреживанием смеси загрязнителей; конденсация загрязнителей после химической обработки с целью перевода в легкоконденсируемые соединения, например, после хемосорбционных аппаратов.

По способу взаимодействия охлаждающей и охлаждаемой среды конденсаторы разделяют на контактные и поверхностные. В ***контактных конденсаторах*** охлаждаемые газы и хладоноситель смешиваются, а в ***поверхностных*** – разделены твердой стенкой.

Контактные аппараты по конструкции и методам расчета аналогичны абсорбционным устройствам.

Поверхностные конденсаторы по конструкции сходны с поверхност-

ными теплообменниками – подогревателями, холодильниками и испарителями.

Кожухотрубчатые конденсаторы могут компоноваться вертикально или горизонтально. Конденсируемые газы обычно направляют в их межтрубное, а хладоноситель – в трубное пространство.

Наиболее простыми являются конденсаторы типа «труба в трубе». Многотрубные конденсаторы более сложны по конструкции и имеют две разновидности. Тип Н (с неподвижной решеткой) предназначен для условий, не требующих компенсации температурных напряжений. Тип К имеет линзовый компенсатор на кожухе. Еще более совершенны, но достаточно сложны конструктивно конденсаторы с плавающей головкой.

Для аппаратов типа Н в зависимости от материала, диаметра и давления допускается максимальная разность температур охлаждающей и охлаждаемой сред 20 – 60 ^{o}С. При большей разности температур применяют аппараты типа К или с плавающей головкой.

Пластинчатые конденсаторы более просты в изготовлении, имеют меньшие сопротивления и менее металлоемки. Пакетные пластинчатые теплообменники изготавливают из тонких металлических листов в виде многослойных разборных, полуразборных или неразборных пакетов. В разборных конструкциях пластины собираются на стяжных устройствах с герметизацией посредством прокладок из термостойкой резины. В полуразборных или неразборных конструкциях пластины частично или полностью соединяются на сварке. Разборные конструкции используются при рабочих давлениях до 1 МПа в пределах температур – 20 – 180 ^{o}С, сварные – при давлениях до 4 МПа и температурах – 100 – 300 ^{o}С.

Различают конструктивный и поверочный расчеты конденсаторов. Конструктивный расчет определяет геометрические размеры (в первую очередь площадь поверхности теплообмена). Поверочный расчет имеет целью определение расходов и температурных режимов теплоносителей для заданного типоразмера теплообменника.

Приближенные расчеты конденсаторов для обработки газовых выбросов могут выполняться по следующей схеме:

1. По заданным концентрациям паров загрязнителей и температуре газовых выбросов подсчитывают парциальные давления ингредиентов, оценивают их агрегатные состояния, определяют возможность применения в расчетах законов идеальных или реальных газовых смесей, других термодинамических соотношений.
2. Подсчитывают массовые и объемные расходы отбросных газов в

целом и по ингредиентам – воздуха, дымовых газов, компонентов загрязнителя.

3. Задаются температурными характеристиками процесса.

4. Определяют количество теплоты, отводимое от отбросных газов при конденсации паров загрязнителей.

5. Находят приближенное значение промежуточной температуры.

6. Приняв по опытным данным ориентировочные значения коэффициентов теплопередачи на первой и второй стадиях обработки, определяют предварительно величины площадей теплообмена.

7. Определяют среднюю величину теплового потока отбросных газов к поверхности конденсации.

8. Определяют сумму термических сопротивлений стенки трубы с отложениями на внешней и внутренней поверхности.

9. Вычисляют коэффициент теплопередачи от конденсата к хладоносителю.

10. Определяют суммарный коэффициент теплопередачи от парогазовой смеси к хладоносителю для второй стадии обработки.

После завершения теплового расчета аппарата переходят к гидравлическому расчету, который выполняют по обычной методике: находят по справочным данным сопротивления межтрубного и трубного пространства и вычисляют потери давления потоков газовых выбросов и хладоносителя, а затем по известным расходам потоков и требуемым напорам подбирают дутьевые устройства и насосы.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается конденсационная обработка газовых выбросов?
2. Назовите типы конденсаторов?
3. Какова цель поверочного расчета конденсатора?
4. В чем состоит приближенный расчет конденсатора?

ТЕМА 11. БИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ

Для удаления неприятных запахов биологического происхождения, для организации газоочистки в процессах окраски автомобилей в ряде стран применяют биохимические методы очистки. Биохимические методы газоочистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Разложение веществ происходит под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами под влиянием отдельных соединений или группы веществ, присутствующих в очищаемых газах.

Биохимические методы газоочистки более всего применимы для очистки отходящих газов постоянного состава. При частом изменении состава газа микроорганизмы не успевают адаптироваться к новым веществам и вырабатывают недостаточное количество ферментов для их разложения, в результате чего биологическая система будет обладать слабой разрушающей способностью по отношению к вредным компонентам газов. Высокий эффект газоочистки достигается при условии, что скорость биохимического окисления уловленных веществ больше скорости их поступления из газовой фазы.

Различают две группы аппаратов биохимической очистки газов: ***биофильтры*** и ***биоскрубберы***.

В ***биофильтрах*** очищаемый газ пропускают через слой фильтра-насадки, орошаемой водой для создания необходимой влажности, достаточной для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Насадкой служат природные (почва, торф, компост и др.) или искусственные материалы. При использовании последних на них предварительно выращивают биологически активную пленку орошением водой или суспензией активного ила.

Эффективная работа биофильтров обеспечивается за счет равномерного распределения очищаемого воздуха по всей фильтрующей поверхности, равномерной влажности (20 – 50 %) и плотности фильтрующего слоя, поддержания оптимальных температур (25 – 35 °С) и значения pH 6,5 – 8,5.

На рис. 11.1 приведена схема биореактора тонкой очистки вентиляционного воздуха производственных помещений. Фильтрующий слой в аппарате образован насадкой «Полинет», представляющей собой систему поливинилхлоридных перфорированных трубок диаметром 0,026 м и длиной 0,065 м (18 600 шт/м^3). Удельная поверхность насадки 91 м^2/м^3, толщина рабочей биопленки (1,5 – 2,0)·10^{-3} м. Линейная скорость очищаемого воздуха 0,5 – 1,0 м/с, плотность орошения 5м^3/(м^2·ч), продолжительность контакта 0,5 с. Габаритные размеры установки: высота 1,55 м, диаметр 0,63 м. Производительность 300 м^3/ч.

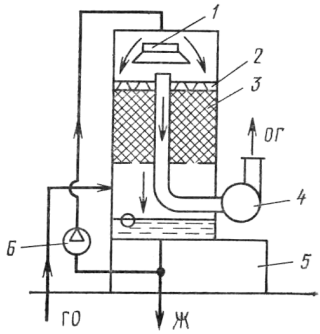

Рис. 11.1. Биореактор тонкой очистки с насадкой «Полинет»: 1 – водосливная тарелка; 2 – распределительная плита; 3 – насадка; 4 – вентилятор; 5 – опорная арматура; 6 – насос; 7 – поплавковая водопроводная линия

Очистку внутренних устройств осуществляют промывкой под высоким давлением.

Степень очистки от газовых примесей в биофильтрах с насадкой «Полинет» составляет 70 – 95 %, а остаточное содержание пыли не превышает 5 мг/м^3.

Биоскрубберами называют абсорбционные аппараты (абсорберы, скрубберы), в которых орошающей жидкостью (абсорбентом) служит водяная суспензия активного ила. Содержащиеся в очищаемых газах вредные вещества улавливаются абсорбентом и расщепляются микроорганизмами активного ила. Так как биохимические реакции протекают с относительно небольшой скоростью, для обеспечения высокой эффективности работы газоочистной установки требуется промежуточная емкость, которая может быть выполнена в виде отдельного реактора или встроена в основание абсорбера.

Способность активного ила к расщеплению уловленных веществ устанавливается по соотношению полной биохимической потребности в кислороде (БПКп) до начала процессов нитрофикации и химической потребности в кислороде (ХПК), которая характеризует окисление вещества до диоксида углерода и воды. При отношении БПКп : ХПК $\geq$ 0,5 вещества поддаются биохимическому окислению.

На рис. 11.2 приведена биоскрубберная установка газоочистки отходящих газов в производстве химической керамики. Отходящий газ поступает на очистку в двухступенчатый насадочный абсорбер, первая ступень которого орошается слабокислой суспензией активного ила и предназначена для улавливания основных органических и неорганических примесей, а вторая ступень орошается слабощелочной суспензией активного ила.

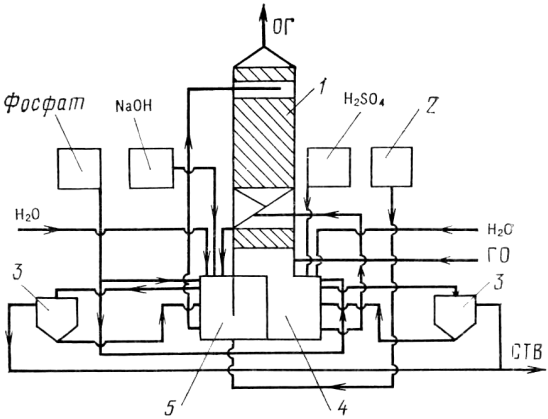

Рис. 11.2. Схема биоскрубберной установки: 1 – насадочный абсорбер; 2 – емкость для питательных веществ; 3 – отстойники; 4 – емкость кислотной обработки; 5 – емкость щелочной обработки

pH среды регулируют автоматически добавлением 20 %-го раствора серной кислоты или гидроксида натрия. На обеих ступенях поглотитель подпитывают фосфатом. Для компенсации потерь воды при испарении подают свежую воду в объеме 0,2 – 1,2 м^3/ч. В отстойники из скруббера поступает 0,2 м^3/ч суспензии активного ила, из которых 0,1 м^3/ч возвращают на установку. Часть осветленной жидкости постоянно сбрасывают, чтобы предотвратить накопление солей, угнетающих развитие микроорганизмов. В нерабочие периоды активный ил подпитывают конденсатом с содержанием 9000 мг БПК, аэрацию осуществляют вентилятором.

Интересные новшества в систему биохимической очистки аспирационных газов внесли японские разработчиками. Во-первых, для стабилизации действия активного ила и улучшения процесса его регенерации к суспензии добавляют активированный уголь. Во-вторых, в установках очистки используют активный ил со станций очистки сточных вод тех же предприятий, что делают работу установок безотходной (рис. 11.3).

Воздух из коллектора аспирационных газов предварительно обеспыливают в циклоне, после чего подают в реактор с барботажным скруббером, где происходит тонкая очистка суспензией активного ила.

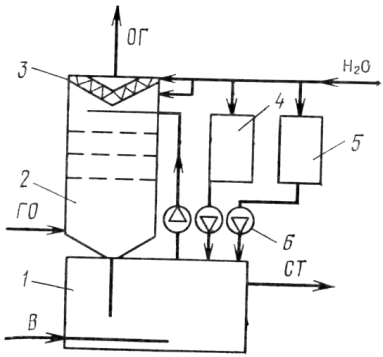

Рис. 11.3. Схема установки для очистки аспирационных газов сточными водами: 1 – реактор; 2 – абсорбер; 3 – каплеуловитель; 4 – емкость для активированного угля; 5 – емкость для питательных веществ; 6 – насосы

Концентрацию активированного угля поддерживают постоянной путем внесения соответствующих доз угля при замене активного ила, который обновляют раз в сутки (в количестве 5 $м^3$). Использованный активный ил обрабатывают на встроенной отжимной центрифуге. Поскольку очищаемый воздух содержит аммиак, в суспензию в качестве питательных веществ добавляют фосфорную кислоту. Установку выводят на рабочий режим в течение 20 суток с потенциальным увеличением времени суточной эксплуатации до расчетных 17 ч. Формальдегид в поглотителе не обнаруживается уже с момента эксплуатации, концентрация фенола начинает уменьшаться через 20 суток, и через 45 суток он полностью исчезает. ХПК поглотителя через 60 суток после начала эксплуатации 200 – 250 мг/л. Аэрацию реактора проводят воздуходувкой во время перерывов в работе. Степень дезодорации составляет 98 – 99 %, степень очистки по фенолу 93 %, формальдегиду 96 %, аммиаку 98 %. Степень разложения уловленных веществ в расчете на ХПК 96 – 97 %.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан биохимический метод газоочистки?
2. Как происходит процесс очистки в биофильтре?
3. Как происходит процесс очистки в биоскруббере?
4. Что означает БПК и ХПК?

ТЕМА 12. ОЧИСТКА ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

12.1. Метод абсорбции

12.1.1. Очистка газов от диоксида серы

Для очистки отходящих газов от диоксида серы существует большое количество хемосорбционных методов, однако на практике нашли применение лишь некоторые из них. Это связано с тем, что объемы отходящих газов велики, а концентрация в них SO_2 мала, газы характеризуются высокой температурой и значительным содержанием пыли. Для абсорбции могут быть использованы вода, водные растворы и суспензии солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Абсорбция водой диоксида серы сопровождается реакцией

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad (12.1)$$

При абсорбции SO_2 водой процесс лимитируется диффузионным сопротивлением со стороны газа и жидкости. Он может быть проведен в абсорберах различной конструкции. В связи с низкой растворимостью диоксида серы в воде для очистки требуется большой ее расход и абсорберы с большими объемами. Удаление SO_2 из раствора ведут при нагревании его до 100 °С. Таким образом, проведение процесса связано с большими энергозатратами.

Достоинствами известняковых и известковых методов являются простая технологическая схема, низкие эксплуатационные затраты, доступность сорбента, возможность очистки газа без предварительного охлаждения и обеспыливания. Протекание тех или иных реакций зависит от состава и pH суспензии. Присутствие в растворе различных примесей значительно усложняет процесс абсорбции. Например, действие небольших количеств $MgSO_4$ повышает степень очистки и степень использования известняка.

В нерекуперационных методах для приготовления суспензии применяется измельченный известняк с размерами частиц 0,1 мм. Наиболее простая схема с образованием шлама приведена на рис. 12.1.

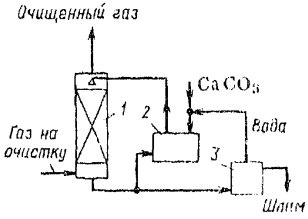

Рис. 12.1. Схема установки абсорбции диоксида серы суспензией известняка: 1 – абсорбер; 2 – сборник; 3 – вакуум-фильтр

Абсорбер орошается суспензией с $pH = 6 - 6,2$. Шлам из абсорбера частично поступает в циркуляционный сборник, куда подается свежий известняк, а частично направляется на отделение воды в центрифугу или на фильтр. Степень очистки достигает 85 %. Коэффициент использования извести ≈ 50 %,

Недостатки известковых и известняковых методов следующие: зарастание систем отложениями гипса, коррозия и эрозия оборудования, значительный брызгоунос из абсорберов, образование осадков.

Для устранения отложений CaSO4 предусматривают: повышение отношения жидкость/газ с целью уменьшения пересыщения раствора сульфитом кальция; рециркуляцию твердого сульфата кальция с поглощающей жидкостью для образования центров кристаллизации; увеличение продолжительности выдерживания циркулирующей жидкости вне абсорбера для завершения процессов кристаллизации; поддержание необходимого pH раствора с целью уменьшения степени окисления сульфита кальция в сульфат; добавление ионов $C1^-$ к жидкости, что повышает растворимость кальциевых солей и тем самым уменьшает зарастание аппаратов.

Устранение коррозии и эрозии материалов оборудования решается путем выбора соответствующих материалов и покрытий, например использование различных сплавов, гуммирование и т. д. Брызгоунос снижается путем использования соответствующих брызгоуловителей.

Для повышения интенсивности массообмена газ — жидкость и уменьшения отходов в поглотитель добавляют ионы магния, хлора и карбоновых кислот. В присутствии этих ионов возрастает степень использования поглотителя и тем самым сокращается количество тиксотропных шламов.

Одним из перспективных и дешевых нерекуперативных методов очистки дымовых газов от диоксида серы является метод, основанный на

использовании щелочных сточных вод предприятий. При этом достигается высокая степень очистки газов и одновременная нейтрализация этих стоков.

12.1.2.Очистка газов от сероводорода

Для очистки газов от сероводорода применяют различные хемосорбционные методы.

Вакуум-карбонатный метод. В этом методе сероводород поглощается из газов водным раствором карбоната натрия или калия. Затем раствор регенерируют нагреванием под вакуумом, охлаждают и снова возвращают на абсорбцию. В основе метода лежат следующие реакции

$$\begin{aligned} &Me_2CO_3 + H_2S \rightleftharpoons MeHCO_3 + MeHS, \\ &Me_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2MeHCO_3, \\ &MeHS + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons MeHCO_3 + H_2S. \end{aligned} \qquad (12.2)$$

Вследствие различной растворимости Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3 и $KHCO_3$ для абсорбции применяют растворы разной концентрации.

Фосфатный процесс. Для абсорбции сероводорода фосфатным методом применяют растворы, содержащие 40 – 50% фосфата калия

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons KHS + K_2HPO_4 \qquad (12.3)$$

Из раствора сероводород удаляют кипячением при 107 – 115°С. Коррозии кипятильников при этом не наблюдается. Растворы стабильны, не образуют продуктов, ухудшающих их качество. Достоинством процесса является селективность раствора к сероводороду в присутствии SO_2.

Мышьяково-щелочные методы. В зависимости от абсорбента эти методы подразделяются на мышьяково-содовый и мышьяково-аммиачный. Для приготовления абсорбентов мышьяк As_2O_3 растворяют в растворе Na_2CO_3 или NH_4OH.

Железо-содовый метод. В этом процессе для поглощения используют взвесь гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Суспензию приготавливают смешением 10 %-го раствора Na_2CO_3 с 18 %-м раствором железного купороса, пропуская через раствор воздух, окисляют гидроксид железа. Для регенерации раствора через него пропускают воздух, при этом процессе образуется элементная сера. При регенерации до 70 % поглощен-

ного H_2S переходит в элементную серу, а остальной (в виде NaHS) окисляется до тиосульфата натрия. Метод позволяет достичь степени очистки более 80 %.

Щелочно-гидрохиноновый метод. Сущность метода заключается в поглощении сероводорода щелочными растворами гидрохинона. При регенерации растворов выделяются элементная сера и тиосульфат натрия. Гидрохинон является катализатором. Чем выше концентрация хинона в растворе, тем активнее раствор. Метод состоит из следующих стадий: взаимодействие сероводорода с карбонатом натрия (содой); окисление гидросульфида натрия хиноном; регенерация соды; регенерация хинона. Последняя стадия осуществляется за счет кислорода, содержащегося в газе, и протекает параллельно с процессами поглощения и окисления сероводорода. Более полную регенерацию хинона проводят в регенераторах.

Метод позволяет очищать газ от начального содержания сероводорода в газе от 0,185 до 0,02 г/м^3. Степень очистки газа зависит от концентрации в нем сероводорода, скорости движения газа в абсорбере и интенсивности орошения, концентрации активных компонентов в растворе и его pH, температуры процесса, от равномерности распределения раствора в абсорбере.

12.2. Метод адсорбции

12.2.1. Очистка газов от диоксида серы

Адсорбционные методы основаны на использовании твердых хемосорбентов. В качестве хемосорбентов могут быть использованы известняк, доломит или известь. Для увеличения активности хемосорбентов, подавления процесса окисления SO_2 в SO_3 наряду с поглотителем диоксида серы вводят ряд специальных добавок в виде дешевых неорганических солей, оксихлорида меди, оксида магния и других веществ.

Наряду с перечисленными хемосорбентами в качестве агентов для связывания диоксида серы могут быть использованы и некоторые оксиды металлов. С позиций обеспечения приемлемых скоростей поглощения диоксида серы и регенерации насыщенных хемосорбентов наиболее перспективными среди них являются оксиды Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zr. Среди исследованных и опробованных методов некоторую практическую реализацию получил окисно-марганцевый метод. По этому методу горячие дымовые газы (≈ 135°C) обрабатывают оксидом марганца в виде порошка.

Сухие процессы санитарной очистки газов от диоксида серы обеспечивают возможность реализации обработки газов при повышенных температурах без увлажнения очищаемых потоков, что позволяет снизить коррозию аппаратуры, упрощает технологию газоочистки и сокращает капитальные затраты на нее. Наряду с этим они обычно предусматривают возможность цикличного использования поглотителя и (или) утилизацию продуктов процесса очистки газов.

Среди сухих способов адсорбционного улавливания диоксида серы в наибольшей степени исследованы и опробованы в производственных условиях углеродные поглотители (в основном активные угли и полукоксы), позволяющие проводить обработку газов при 110 – 150 °С.

Как эффективные агенты улавливания диоксида серы из отходящих газов зарекомендовали себя кислотостойкие цеолиты, в том числе природные.

Способность цеолитов поглощать значительные количества диоксида серы при повышенных температурах и низких концентрациях SO_2 в газах выгодно отличает их от других промышленных адсорбентов при использовании в процессах санитарной газоочистки. В то же время, присутствующая в обрабатываемых газах влага ухудшает поглощение SO_2 цеолитами. Наряду с этим цеолиты катализируют реакцию окисления SO_2 в SO_3, что приводит к накоплению последнего в цеолитах и постепенной их дезактивации по отношению к SO_2. Утилизация отработанных цеолитов остается задачей, требующей эффективного решения, что наряду со значительными энергозатратами на десорбцию насыщенных поглотителей и рядом других обстоятельств сдерживает решение вопросов практической реализации процессов санитарной очистки газов от диоксида серы цеолитами.

12.2.2. Очистка газов от сероводорода

Содержащие H_2S отходящие газы промышленных производств обычно характеризуются низким, но превышающим требования санитарных норм, содержанием этого загрязнителя. Например, в вентиляционных выбросах производств вискозы его концентрация колеблется в пределах 0,01 – 0,1 %. Наиболее глубокую очистку газов от H_2S обеспечивают адсорбционные методы с использованием гидроксида железа, активного угля, цеолитов и других поглотителей.

Процесс очистки газов от H_2S гидроксидом железа используется давно. При прохождении газа через слой гидроксида железа H_2S поглощается

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O \qquad (12.4)$$

Одновременно образуется некоторое количество FeS.

Присутствующий в очищаемом газе кислород окисляет сульфидную серу с образованием гидроксида железа:

$$Fe_2S_3 + 3/2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S \qquad (12.5)$$

Поглотительную массу приготовляют из болотной руды или отходов производства глинозема из бокситов – красных шламов влажностью 50 – 55 %, содержащих 45 – 48 % Fe_2O_3 (на сухое вещество).

Эффективным поглотителем H_2S является активный уголь.

Присутствие в очищаемом газе кислорода является необходимым условием реализации процесса, в котором наряду с поглощением H_2S происходят катализируемое углем окисление последнего в адсорбенте, сопровождающееся выделением тепла (220 кДж на 1 моль H_2S)

$$H_2S + 0,5O_2 \rightarrow S + H_2O \qquad (12.6)$$

Одновременно с этим процессом в адсорбенте происходит также экзотермическая (790 кДж на 1 моль H_2S) каталитическая реакция превращения H_2S в серную кислоту

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \qquad (12.7)$$

Высокая экзотермичность процессов окисления H_2S при значительных концентрациях его в очищаемых газах обусловливает интенсивный разогрев слоя поглотителя и связанный с этим риск возгорания активного угля. В этой связи использование активного угля для очистки газов от H_2S обычно ограничивают газами, содержащими до 5 г/м^3 этого загрязнителя, хотя известны реализованные в промышленной практике процессы поглощения активными углями H_2S из газов с высокой его концентрацией (10 – 13 г/м^3).

Эффективным средством очистки газов от H_2S, являются синтетические цеолиты (NaA, CaA, NaX), поглотительная способность которых по этому компоненту в условиях его концентраций в поступающих на очистку газах, отвечающих парциальному давлению 13,33; 1,33 и 0,13 кПа при

25 °С может достигать соответственно 14 – 16; 9,5 – 10,5 и 4,0 – 4,8 г на 100 г поглотителя. С увеличением температуры этот показатель синтетических цеолитов снижается, оставаясь тем не менее достаточно высоким: при том же содержании H_2S в газах и температуре 350 °С он достигает 5,5 – 7,5; 2,0 – 2,5 и 0,2 – 0,9 г/100 г соответственно. Помимо высокой поглотительной способности при низких концентрациях H_2S в газовых потоках эти адсорбенты характеризуются селективностью его извлечения, в частности, при одновременном присутствии CO_2. Практическое использование синтетических цеолитов для решения задач санитарной очистки от H_2S газовых выбросов промышленных производств сдерживается значительной стоимостью этих адсорбентов.

12.2.3. Очистка газов от сераорганических соединений

Некаталитическая сухая очистка газов от сераорганических соединений включает хемосорбционные и адсорбционные способы. Большинство хемосорбционных способов основано на использовании сорбентов, приготовляемых из оксидов цинка, железа, меди и некоторых других металлов. Очистку газов проводят при 200 – 400 °С, что обеспечивает практическую необратимость ряда химических взаимодействий сераорганических соединений с поглотителем. Вместе с тем эти способы не обеспечивают полной очистки газов от таких загрязнителей, как тиофены и органические сульфиды.

Адсорбционные способы основаны на использовании активных углей и синтетических цеолитов и не требуют нагрева очищаемых газов. Активные угли лучше поглощая среди других сераорганических соединений тиофены и сероуглерод, плохо адсорбируют сераоксид углерода и дисульфиды. Разновидностью очистки с использованием активного угля является процесс окисления на его поверхности сераорганических соединений в присутствии кислорода и аммиака (в количествах 0,1 % и двух-трехкратного избытка к содержанию серы соответственно) с фиксацией продуктов окисления углем (так называемый окислительный метод), однако его использование ограничено возможностью окисления при обычной температуре лишь серооксида углерода.

Один из вариантов технологии очистки от CS_2 вентиляционных выбросов производств вискозных волокон с использованием активных углей (АРТ, СКТ) в аппаратах кипящего слоя представлен на рис. 12.2.

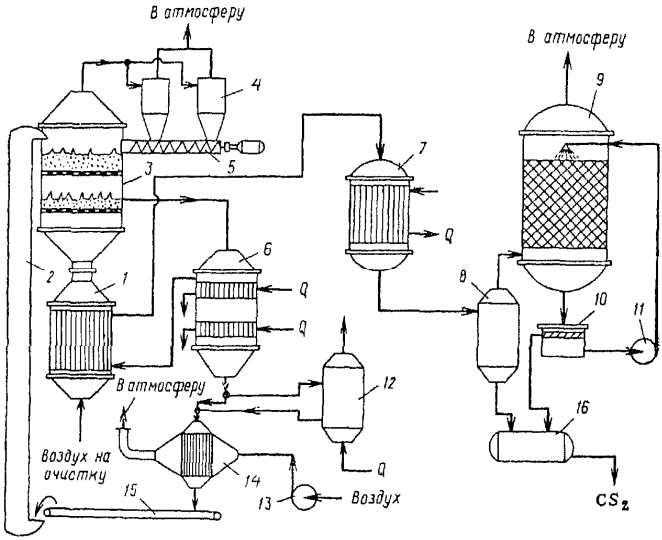

Рис. 12.2. Схема установки очистки вентиляционных выбросов производств вискозных волокон от CS_2 активным углем в кипящем слое: 1, 7 – теплообменник; 2 – элеватор; 3 – адсорбер; 4 – циклон; 5 – шнек; 6 – отпарная колонна; 8 – сепаратор; 9 – промывная башня; 10 – отстойник; 11 – насос; 12 – регенератор; 13 – вентилятор; 14 – охладитель; 15 – транспортер; 16 – сборник

Вентиляционные выбросы, направляемые со стадии жидкофазной их очистки от H_2S, подают в теплообменник для подогрева и затем направляют в адсорбер, в котором в псевдоожиженных слоях активного угля, располагающихся над перфорированными полками (сетками), проводят поглощение CS_2. Освобожденный от CS_2 поток вентиляционных выбросов направляют для очистки от увлеченных частиц угольной пыли в циклоны и затем выбрасывают в атмосферу. Уловленную угольную пыль шнеком возвращают в адсорбер.

Насыщенный CS_2 адсорбент передают на регенерацию в отпарную колонну, в верхней части которой при 120 °С из активного угля десорбируют CS_2, а в нижней ее части при 150 °С идет его сушка.

Высушенный уголь передают в охладитель, куда нагнетается воздух; охлажденный до 100 °С уголь транспортером и элеватором возвращают в адсорбер.

При поглощении CS_2 в адсорбенте образуются соединения, не десорбирующнеся из него в температурных условиях отпарной колонны, в связи с чем часть активного угля по его выходе из этого аппарата подают в регенератор, нагреваемый паром высокого давления до 350 °С. Подвергнутый глубокой регенерации уголь присоединяют к основному потоку угля в охладителе.

Смесь паров H_2O и CS_2 из отпарной колонны последовательно охлаждают в теплообменнике и холодильнике. Сконденсированный при этом CS_2 отделяют в сепараторе и направляют в сборник, откуда жидкий CS_2 возвращают в вискозное производство. Несконденсированные пары H_2O и CS_2 обрабатывают холодной водой в промывной башне. Сконденсированный в ней CS_2 вмеете с водой поступает в сепаратор, где вода отделяется от CS_2 и насосом возвращается на орошение промывной башни. Сепарированный CS_2 передают в сборник, обеспечивая таким образом почти полную его утилизацию.

Синтетические цеолиты (CaA, NaX) обеспечивают тонкую очистку газов от сероорганических соединений. Особенностью этих адсорбентов является значительная поглотительная способность по тиофенам.

Все перечисленные способы адсорбционной очистки газов от сероорганических соединений характеризуются возможностью регенерации и многократного использования адсорбентов.

12.3. Каталитический метод

12.3.1. Очистка газов от диоксида серы

Очистка газов от диоксида серы основана на принципе окисления SO_2 в SO_3, используемом в производстве серной кислоты нитрозным (башенным) или контактным методом.

В первом случае в содержащие диоксид серы и оксиды азота дымовые газы сжигания топлива дополнительно вводят NO_2. Содержащие пары серной кислоты дымовые газы поступают на стадию окисления NO в N_2O_3 введенным в них кислородом воздуха, а затем из них отмывают пары H_2SO_4 и N_2O_3 80 % - ой серной кислотой, что завершает очистку газов и приводит к образованию нитрозилсерной кислоты. Продувкой последней воздухом из нее выделяют NO_2 с образованием H_2SO_4, основную часть которой возвращают на отмывку дымовых газов, а ее избыток отводят в качестве товарного продукта. Определенную часть содержащего NO_2 проду-

вочного воздуха вводят в поступающие на очистку дымовые газы, а другую его контактируют с водой с целью получения HNO_3.

Технология обработки дымовых газов, содержащих около 0,3 % SO_2, 0,01 % SO_3 и примерно 0,06 % NO_x обеспечивает 95 % – ую очистку от оксидов серы и 75 % – ое удаление NO_x с получением 80 % – ой серной кислоты и 50 % – ой азотной кислоты.

В соответствии со вторым методом дымовые газы, на 99 % освобожденные от летучей золы, при 450 ^oC подают в реактор, в котором на ванадиевом катализаторе SO_2 окисляют в SO_3 присутствующим в газах кислородом. Конвертированные газы охлаждают до 230 ^oC, промывают в абсорбере серной кислотой и после улавливания в волокнистом фильтре сернокислотного тумана выбрасывают в атмосферу через дымовую трубу. Продуктом процесса газоочистки является серная кислота 80 %.

В другом варианте этого метода в конвертированные на ванадиевом катализаторе дымовые газы вводят аммиак. Образующийся при этом аэрозоль сульфата аммония удаляют из обрабатываемых газов в электрофильтре, направляя обезвреженный газовый поток в дымовую трубу.

12.3.2. Очистка газов от сераорганических соединений

Каталитическая очистка газов от сераорганических соединений заключается в окислении или гидрировании последних в присутствии контактных масс при повышенных температурах. Каталитическое окисление производят кислородом с образованием кислородных соединений серы, очистка от которых представляет собой более легкую задачу. Каталитическое гидрирование используют тогда, когда подлежащие очистке газы содержат органические соединения серы (сероуглерод, тиофены, дисульфиды), полное удаление которых не обеспечивается при использовании поглотителей. Оно основано на контактировании сераорганических компонентов газов с водородом или водяным паром при 300 – 500 ^oC на катализаторах с образованием сероводорода, удаляемого затем из конвертированных газов обычными методами. В качестве катализаторов процессов гидрирования сераорганических соединений водородом используют контактные массы на основе оксидов Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, среди которых наиболее распространенными являются кобальт-молибденовые (до 5 % Co и 15 % MoO_3) и никельмолибденовые (до 10 % Ni и 10 % MoO_3), нанесенные на оксид алюминия или алюмосиликатные материалы. При гидрировании водяным паром используют катализаторы, содержащие в качестве

главного компонента оксид железа. Степень превращения достигает обычно 90 – 99,9 %.

12.4. Очистка газов от паров ртути

Загрязнение атмосферы ртутью происходит при выбросе газов предприятиями цветной металлургии, теплоэнергетики, химической и других отраслей промышленности. В отходящих газах ртуть и ее соединения могут находиться в виде паров и аэрозолей, а также в составе некоторых пылей (в адсорбированной или растворенной форме). Концентрация ртути изменяется в широких пределах.

Существенные различия в составе и объемах ртутьсодержащих отходящих газов определяют значительное число предложенных для их очистки методов, которые условно разделяют на физические (конденсационные, абсорбционные, адсорбционные, улавливания аэрозолей) и химические (хемосорбционные, газофазные).

Для предварительной очистки концентрированных по ртути газов обычно используют физические методы с последующей глубокой очисткой индивидуальными и комбинированными химическими методами. Хемосорбционные жидкостные методы применяют при необходимости удаления из концентрированных газов сложного состава наряду со ртутью некоторых других компонентов, особенно таких, очистка от которых сухими методами затруднена или невозможна, и обычно ограничивают небольшими объемами обрабатываемых газовых потоков. При значительных объемах отходящих газов наиболее часто используют адсорбционные методы.

Обработка сухих ртутьсодержащих газовых потоков немодифицированными активными углями часто осложнена присутствием в них диоксида серы, который дезактивирует адсорбент, резко снижая его поглотительную способность в отношении ртути. Однако при наличии в очищаемых газах кислорода и паров воды в адсорбенте интенсивно идет процесс окисления сорбируемого диоксида серы

$$SO_2 + H_2O + 0,5O_2 \rightarrow H_2SO_4 \qquad (12.8)$$

Образующаяся серная кислота взаимодействует с парами ртути с образованием H_2SO_4, что обеспечивает возможность эффективной демеркуризации обрабатываемых газов. В этой связи рационально подвергать очистке влажные газы (относительная влажность 40 – 100%) с высоким со-

держанием диоксида серы – на два-три порядка больше содержания ртути. Использование термической (450 °С) десорбции под вакуумом в 46,6 кПа (350 мм рт. ст.) обеспечивает в течение 60 мин 97 % – ую регенерацию угля и возможность его повторного использования. Возможны и иные приемы регенерации, в частности путем обработки насыщенного адсорбента осушенным 100 % – ым диоксидом серы.

Используемые для демеркуризации отходящих газов активные угли часто предварительно модифицируют путем их обработки различными сульфатирующими, галоидирующими, сульфидирующими и другими реагентами: серной кислотой, хлоридами железа и ртути, серой, сульфидами металлов и т. п.

На этом принципе основан способ санитарной очистки от паров ртути вентиляционных выбросов производства витамина B_2 (рис. 12.3).

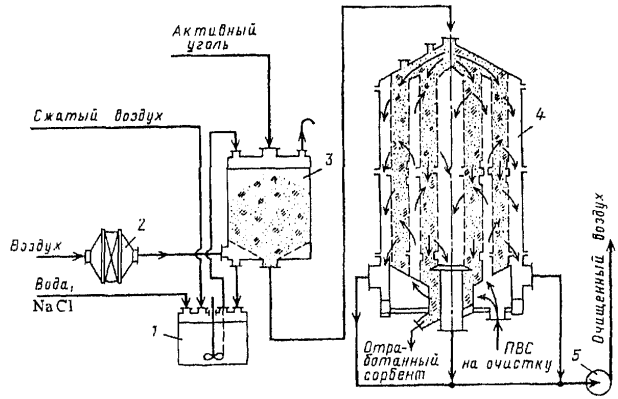

Рис. 12.3. Схема адсорбционной установки демеркуризации вентиляционных выбросов: 1 – смеситель; 2 – калорифер; 3 – реактор; 4 – адсорбер; 5 – вентилятор

Адсорбент готовят в реакторе путем обработки активного угля типа АР водным раствором хлорида натрия, приготовляемым в смесительной емкости, с последующей его подсушкой горячим воздухом, поступающим из калорифера. Модифицированный таким образом адсорбент через верхний люк загружают в концентрические пространства – полости цилиндрического адсорбера, образуемые перфорированными вертикальными кольцевыми стенками, и подлежащие очистке отходящие газы фильтруют через располагающиеся в них слои гранулированного угля. В результате хими-

ческого взаимодействия с хлоридом натрия пары ртути связываются и удерживаются адсорбентом. По насыщении ртутью поглотитель выгружают из адсорбера и содержащуюся в нем ртуть рекуперируют пирометаллургическим методом.

При обработке 40 тыс. $м^3$/ч вентиляционных выбросов с концентрацией ртути 0,13 мг/$м^3$ 5,5 т загруженного в адсорбер модифицированного угля (содержание NaCI 3 – 5 %, толщина слоя 0,2 м, поверхность фильтрации 40 $м^2$) обеспечивают степень очистки 99,0 ± 1,0 % при скорости фильтрации газа 0,28 м/с, общем сопротивлении установки не более 1 кПа и сроке службы угля более полутора лет.

Наряду с активными углями могут быть использованы и другие адсорбенты (силикагели, цеолиты, глинозем) и вещества с высокоразвитой поверхностью (пемза, оксид магния, кремнезем и др.), а также различные волокнистые материалы.

При очистке значительных объемов ртутьсодержащих газовых выбросов на ряде производств используют дробленую (размер зерен 4 – 15 мм) марганцевую руду (пиролюзит).

Помимо твердофазных методов для очистки отходящих газов от паров ртути могут быть использованы некоторые ионообменные методы, в частности с использованием зернистых или волокнистых материалов: катионита в Hg^{2+} форме или анионообменной смолы, содержащей соединения иода и адсорбированный иод.

Вопросы для самопроверки

1. Назовите абсорбционные методы очистки газовых выбросов от диоксида серы, сероводорода.
2. Какие меры предусматривают для устранения отложений $CaSO_4$?
3. Как решается вопрос коррозии материалов оборудования?
4. Назовите адсорбционные методы очистки газовых выбросов от диоксида серы, сераорганических соединений.
5. Назовите каталитические методы очистки газовых выбросов от диоксида серы, сераорганических соединений.
6. В чем заключается очистка газов от паров ртути?

ТЕМА 13. ТУМАНОУЛОВИТЕЛИ

Устройства для сепарации капельного уноса, снижающего эффективность работы мокрых скрубберов, базируются на тех же принципах, что и обычные аппараты для улавливания дисперсной фазы. Наиболее часто в подобных устройствах применяют инерционное и центробежное осаждение капель жидкости.

В ***инерционных туманоуловителях*** используют различные насадки (рис. 13.1), устанавливаемые на выходе газового потока из аппарата, в виде слоя высотой 80 - 200 мм из колец Рашига, Палля, Берля, стержней (сепаратор Карбейта), мелких сеток, волокон, массообменных тарелок.

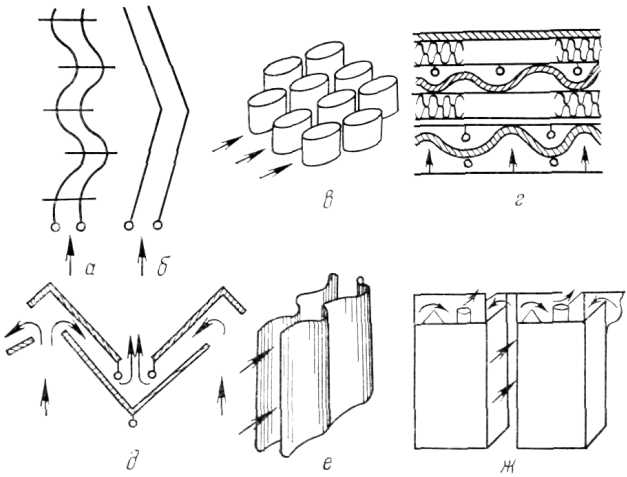

Рис. 13.1. Насадки инерционных туманоуловителей: а, б – горизонтальные жалюзийные; в – стержни каплевидного сечения; г – гофрированные вязаные сетки; д – уголковые; е – вертикальные жалюзийные; ж - швеллерные

Каплеуловители из слоя насадок обеспечивают достаточно высокую эффективность очистки при скорости газа до 3 м/с. При более высоких скоростях может наступить захлебывание аппарата или вторичный унос капель.

Из ***центробежных туманоуловителях*** наиболее эффективны сепараторы с цилиндрической и конической центробежной ловушкой-

завихрителем (рис. 13.2 и 13.3), устанавливаемые в высокоскоростных газопромывателях.

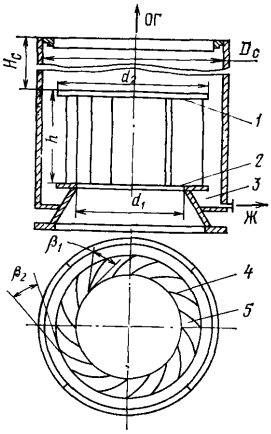

Рис. 13.2. Центробежный каплеуловитель с цилиндрическим завихрителем:
1 – диск; 2 – кольцо; 3 – карман; 4 – лопатки; 5 – канал

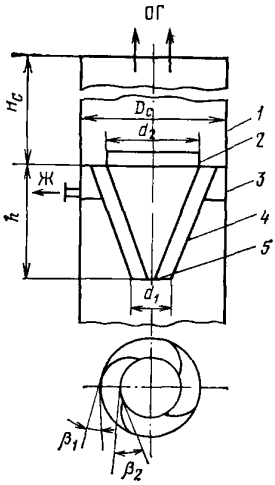

Рис. 13.3. Центробежный каплеуловитель с коническим завихрителем:
1 – корпус; 2 – кольцо; 3 – карман; 4 – лопатки; 5 – канал

Уловленную в каплеуловителях жидкость отводят через сливные патрубки, расположенные в нижней части сепаратора. При скорости жидкости в сливных патрубках порядка 0,2 м/с в сепараторах обеспечивается полный отвод уловленной жидкости.

Одним из основных параметров, определяющих рациональный выбор каплеуловителя, является критическая скорость газа, т. е. максимальная скорость, при которой еще возможна работа сепаратора без вторичного уноса. Поскольку этой скорости соответствуют наибольшая эффективность и наименьшие габаритные размеры каплеуловителя, то ее следует рассматривать как оптимальную.

Для очистки газов от тумана можно использовать различные конструкции традиционных пылеулавливающих устройств: насадочных скрубберов, скрубберов Вентури, электрофильтров и т. д. Например, в производстве контактной серной кислоты в качестве пылеуловителя применяют сушильную башню, представляющую собой насадочную колонку, орошаемую серной кислотой; в производстве серной кислоты из сероводорода для улавливания брызг и тумана используют электрофильтры КТ (кислотные трубчатые).

Для очистки вентиляционных выбросов от пыли, туманов, минеральных масел, пластификаторов и т.п. применяются ***электрические туманоуловители типа УУП*** (рис. 13.4).

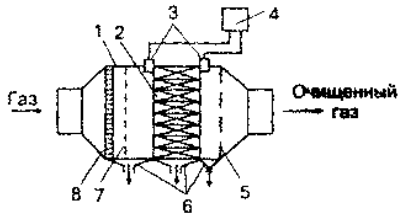

Рис. 13.4. Туманоуловитель УПП: 1 – корпус; 2 – электрический туманоуловитель; 3 – клеммы; 4 – источник напряжения; 5 – каплеуловитель; 6 – воронка; 7 – сетка; 8 – распределительная решетка

В корпусе установлен электрический туманоуловитель, который питается от источника напряжением 13 кВ. Подвод питания к электродам производится через электроизоляторы высокого напряжения с клеммами. Загрязненный воздух через входной патрубок, распределительную решетку и сетку поступает к туманоуловителю, очищается от примесей и, пройдя

каплеуловитель, подается на выход УПП. Жидкость, отделенная от воздуха, собирается в воронках, а затем сливается из УПП через гидрозатворы; УПП сочетают высокую эффективность улавливания примесей с низким гидравлическим сопротивлением.

В ряде производственных процессов происходит загрязнение воздуха туманами, содержащими кислоты, щелочи, масла и другие жидкости. В зависимости от скорости движения воздуха в туманоуловителях они делятся на низкоскоростные ($\upsilon < 0{,}15$ м/с) и высокоскоростные ($\upsilon = 2...2{,}5$ м/с). В низкоскоростных туманоуловителях преобладает механизм диффузного осаждения капель. В высокоскоростных туманоуловителях осаждение происходит главным образом под воздействием инерционных сил.

Низкоскоростной туманоуловитель обеспечивает высокую эффективность очистки (до 0,999) газа от частиц размером менее 3 мкм и полностью улавливают частицы большего размера. В качестве фильтрующей набивки применяется слой стекловолокна диаметром от 7 до 30 мкм или слой полимерных волокон (лавсан, полипропилен) диаметром от 12 до 40 мкм.

Высокоскоростные туманоуловители, несмотря на меньшие габаритные размеры, обеспечивают эффективность очистки газа от частиц размером менее 3 мкм. В качестве фильтрующей набивки в таких туманоуловителях используют войлок из полипропиленовых волокон, успешно работающий в среде разбавленных и концентрированных кислот (H_2SO_4, HC1, HF, H_3PO_4, HNO_3) и сильных щелочей.

В качестве примера конструктивного исполнения волокнистых туманоуловителей на рис. 13.5 показан высокоскоростной волокнистый туманоуловитель с цилиндрическим фильтрующим элементом, который представляет собой перфорированный барабан с глухой крышкой. В барабане установлен грубоволокнистый войлок толщиной 3...5 мм. Вокруг барабана по его внешней стороне расположен брызгоуловитель, представляющий собой набор перфорированных плоских и гофрированных слоев винипластовых лент. Брызгоуловитель и фильтроэлемент нижней частью установлены в слой жидкости.

Наибольший эффект отделения капель тумана от газа достигается на двухступенчатых туманоуловителях, в которых первая ступень, состоящая из тонких волокон, имеет скорость фильтрации 0,05...0,2 м/с (низкоскоростные туманоуловители) или 2...2,5 м/с (высокоскоростные туманоуловители), а вторая ступень – сетчатый брызгоуловитель – предназначена для улавливания укрупненных жидких частиц.

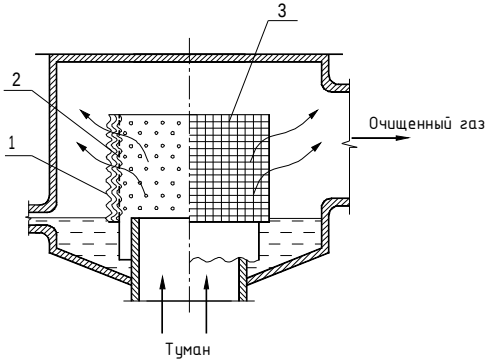

Рис. 13.5. Высокоскоростной туманоуловитель: 1 – брызгоуловитель; 2 – грубоволокнистый войлок; 3 – цилиндрический фильтрующий элемент

Расчет туманоуловителей из волокнистых фильтрованных матеиалов обычно сводится к определению площади фильтрации по известному расходу загрязненного воздуха и рекомендуемой для выбранного материала скорости фильтрации.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основана работа инерционных и центробежных туманоуловителей?
2. В каких случаях применяют электрические туманоуловители?
3. Чем отличаются низкоскоростные туманоуловители от высокоскоростных?