Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова»

Л. А. КОРМИНА, Ю. С. ЛАЗУТКИНА

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Учебное пособие

ISBN 978-5-7568-1323-4

*Рекомендовано НМС АлтГТУ
в качестве учебного пособия для студентов направления
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»*

Барнаул – 2019

УДК_66.074.3-047.84 (075.8)

Кормина, Л. А. Технологии очистки газовых выбросов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л. А. Кормина, Ю. С. Лазуткина. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2.9 МБ). – Барнаул, Изд-во АлтГТУ, 2019. – Режим доступа : http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2020/Kormina_TehOchGazVyb_up.pdf. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-7568-1323-4

В пособии представлены сведения об источниках загрязнений и выбросов, содержащихся в отходящих промышленных газах, а также пути снижения их воздействия на воздушный бассейн. Изложены вопросы техники и технологии защиты воздушной среды. Рассмотрены основные закономерности очистки газов от аэрозолей и газообразных соединений, способы очистки газов от различных соединений. Описаны конструкции аппаратов пыле- и газоочистки, приведены основы их расчетов. Рассмотрены примеры технологических схем очистки газов от приоритетных индивидуальных загрязнителей, а также схемы очистки отходящих газов в различных отраслях промышленности.

Учебное пособие предназначено для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и может быть использовано в качестве основной учебной литературы по дисциплине «Технологии очистки газовых выбросов», при курсовом проектировании и выполнении бакалаврской выпускной работы, а также в качестве дополнительной учебной литературы для слушателей системы повышения квалификации, работников промышленных предприятий, занимающихся вопросами охраны окружающей среды, сотрудников природоохранных служб.

Рецензенты:

Бахтина И. А., к. т. н., доцент, кафедры «Инженерные сети, теплотехника и гидравлика» АлтГТУ им. И.И. Ползунова;

Дудин И. В., начальник отдела ООТП Министерства природных ресурсов и экологии Алтайского края

© Кормина Л.А., Лазуткина Ю.С., 2019

© Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	с.
Введение	5
1 Источники образования газообразных загрязнителей	6
1.1 Состав, свойства и характеристики газообразных загрязнителей	6
1.2 Источники выбросов загрязняющих веществ	10
1.3 Рассеивание выбросов в атмосфере	13
1.4 Основные решения по снижению загрязнения атмосферного воздуха	17
1.5 Нормирование выбросов загрязняющих веществ	22
Вопросы к разделу 1	29
2 Основные задачи и стадии технологии очистки газов	31
Вопросы к разделу 2	36
3 Очистка газовых выбросов от взвешенных частиц	37
3.1 Основные свойства взвешенных частиц	37
3.2 Механизмы осаждения частиц	41
3.3 Методы улавливания аэрозолей	51
3.4 Рекуперация пылей	94
Вопросы к разделу 3	95
4 Основы процессов очистки выбросов от газообразных загрязнителей	97
4.1 Абсорбционные методы	97
4.2 Адсорбционная очистка газовых выбросов	119
4.3 Каталитическая очистка газов	135
4.4 Термическое дожигание газовых выбросов	147
4.5 Мембранные процессы обезвреживания газов	154
4.6 Химические методы очистки	155
4.7 Биохимические методы очистки газов	157
4.8 Конденсационные методы	161
Вопросы к разделу 4	163
5 Технологии очистки выбросов от газообразных примесей	166
5.1 Очистка газов от диоксида углерода	166
5.2 Очистка газов от оксида углерода	173
5.3 Очистка газов от сероводорода и сероорганических соединений	180
5.4 Очистка газов от оксидов азота	201

5.5 Очистка газов от диоксида серы 214
Вопросы к разделу 5 238
6 Очистка отходящих газов в различных отраслях промышленности 240
6.1 Рекуперация летучих растворителей асбестотехнических и резинотехнических производств 240
6.2 Очистка вентиляционных выбросов производства химволокна 246
6.3 Очистка нитрозных газов производства азотной кислоты 249
6.4 Очистка газов металлургических производств 252
6.5 Очистка газов коксохимических производств 255
6.6 Очистка дымовых газов объектов теплоэнергетики 258
Вопросы к разделу 6 261
Список использованных источников 262

ВВЕДЕНИЕ

Среди проблем защиты окружающей среды наиболее актуальной является охрана воздушного бассейна, так как загрязненный воздух является основным фактором, обуславливающим экологическую обстановку. Охрана воздушной среды от загрязнений промышленными выбросами является важнейшей социальной и общественной задачей, входящей в комплекс задач глобальной проблемы охраны природы и ресурсосбережения.

Проблемы защиты атмосферы составляют обширную область на стыке наук. Они включают как общие задачи химической технологии, машиностроения и метрологии, так и вопросы, решением которых занимаются специалисты – математики, физики, электротехники, климатологи, врачи, гигиенисты и т. д.

Наиболее эффективным методом защиты атмосферы от загрязнения вредными веществами является разработка малоотходных ресурсо- и энергосберегающих технологических процессов с замкнутыми производственными циклами, исключающими или снижающими выброс вредных веществ в атмосферу. Однако не всегда возможна разработка экономически рентабельных малоотходных технологических процессов с комплексной переработкой сырья. Поэтому для большинства промышленных предприятий очистка выбросов остается одним из основных решений по защите воздушного бассейна от загрязнения.

Для качественного решения этой проблемы необходимо рассмотреть весь комплекс вопросов, связанных с загрязнением воздуха: виды загрязнений атмосферы, их характеристики и свойства; нормирование качества воздуха и выбросов; принципы образования загрязняющих веществ и влияние отдельных отраслей промышленности на атмосферу; распространение выбросов в атмосфере, основы их рассеивания; физико-химические основы процессов очистки выбросов; конструкции газоочистного оборудования и основы их расчетов; основные технологии газоочистки от индивидуальных компонентов и в различных отраслях промышленности.

1 ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

1.1 Состав, свойства и характеристики газообразных загрязнителей

Под загрязнением атмосферы понимается наличие в воздухе газов, паров, частиц твердых и жидких веществ, тепла, колебаний, излучений, которые оказывают неблагоприятное воздействие на людей, растения, животных, климат, материалы, здания и сооружения.

Загрязнение воздушной среды происходит как в результате преобразования ее компонентов, так и переноса загрязняющих веществ в атмосферу из других частей биосферы. Эти процессы могут иметь природный или антропогенный характер.

Поступление в атмосферу загрязняющих веществ называется ***выбросом.***

Вещества, попадающие в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека, обычно относят к антропогенным выбросам.

Выбросы в атмосферу различают по составу, свойствам, количеству, агрегатному состоянию, характеру появления и пребывания в атмосфере, влиянию на биосферу и других признаков.

Состав летучих промышленных выбросов так же разнообразен, как источники и условия их образования. Приоритетными выбросами, которые оказывают существенное влияние на состояние окружающей среды, являются: оксиды серы; оксиды азота; оксиды углерода; соединения фосфора (P_2O_5, PH_3); соединения мышьяка (As_2O_3, As_2O_5); смолы различного происхождения; туманы кислот; дурнопахнущие вещества ДПВ (меркаптаны и сероводород); углеводороды УВ, пары летучих органических растворителей ЛОР (бензин, бензол, спирты, толуол, сероуглерод); пары ртути; фтор и его соединения; хлор и его соединения; сажа; зола; возгоны и оксиды металлов, твердые частицы различного размера - от субмикронных до сотен микрон различного химического состава и морфологии (компактные, хлопьевидные, волокнистые и др.).

Некоторые из вышеперечисленных выбросов однозначно связаны с источниками их выделения: пары ртути, возгоны и оксиды металлов, сажа.

Остальные выбросы могут являться продуктами различных производств: химической промышленности, энергетики, металлургии, машиностроения и пр.

Свойствами выбросов называют естественные качественные проявления веществ, такие как токсичность (в том числе эмбрионотоксичность); мутагенность; канцерогенность; общая экологическая активность.

Характеристики выбросов - это состав, температура, давление и другие параметры, которые служат основой для принятия технических решений по их минимизации или ликвидации.

Характеристики выбросов не изменяют естественных свойств компонентов, однако влияют на интенсивность их проявления.

Выбросы вредных веществ в атмосферу делятся на две группы:

1) ***парогазовые*** – система газ-газ, которая при попадании в атмосферу образует гомогенную смесь с воздухом;

2) ***аэрозоли*** – полидисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ, например воздух, а дисперсной фазой – твердые или жидкие частицы.

Различают два типа аэрозолей:

– ***дисперсионные (механические)*** – аэрозоли, которые образуются при измельчении твердых и диспергировании жидких веществ;

– ***конденсационные*** – аэрозоли, образующиеся при конденсации насыщенных паров, а также в результате газовых реакций. Частицы дисперсионных аэрозолей как правило, крупнее, имеют неправильную форму и обладают большей полидисперсностью. Частицы конденсационных аэрозолей имеют часто правильную шарообразную или кристаллическую форму и, сливаясь, снова получают шарообразную форму. В большинстве случаев системы с твердой дисперсионной фазой являются полидисперсными, а системы с жидкой дисперсионной фазой близки к монодисперсным. Полидисперсные системы характеризуются средним размером частиц и фракционным, или дисперсным, со-

ставом, т. е. процентным содержанием частиц различного размера.

К аэрозолям относятся пыли, дымы и туманы.

Пыли – полидисперсные системы твердых взвешенных частиц размером от 5 до 100 мкм и более.

Источники образования промышленной пыли:

- механическая обработка различных веществ (бурение, дробление, размол, полирование);
- тепловые процессы и процессы горения (сжигание, плавление, сушка, дистилляция);
- отделение веществ (отпиловка, отрыв);
- транспортировка зернистых материалов (погрузка, перегрузка, смешение, просеивание и т.д.);
- соединение гранулированных веществ (брикетирование);
- износ и коррозия веществ.

Дымы – конденсационные аэрозоли с твердой дисперсной фазой или имеющие частицы твердые и жидкие с размером менее 5 мкм. Образуются при горении и возгонке, содержатся в выбросах электропечей, вагранок, электросварочных участков.

Туманы состоят из капелек жидкости, диспергированных в газовой среде, в них могут содержаться растворенные вещества или суспендированные твердые аэрозоли размером менее 5 мкм.

Туманы образуются:

- при конденсации паров;
- при распылении или разливе жидкостей;
- при окраске, закалке изделий в масле;
- в результате химических или фотохимических реакций.

Особое место занимают продукты сгорания топлива: сажа и зола.

Сажа – токсичный высокодисперсный порошок, на 90-95% состоящий из частиц углерода, образуется при неполном сгорании или термическом разложении углерода. Обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к тяжелым углеводородам, в том числе к бенз(а)пирену.

Зола – несгораемый остаток, образующийся из минеральных примесей твердого или жидкого топлива при его полном сгорании. Состав золы определяется видом и составом топлива.

Парогазовые **(газообразные)** загрязнения образуются:

- при окислении;
- при восстановлении;
- замещение и разложение;
- электрохимические (электролиз);
- физико-химические (выпаривание и дистилляция).

Основную часть парогазовых выбросов составляют **продукты окисления**, образующиеся в результате процессов **горения**, когда при окислении углерода образуются оксид и диоксид углерода, при окислении серы – диоксид серы, а при высокотемпературном окислении азота в топках котлов – оксид и диоксид азота. При неполном сгорании топлива не происходит полного окисления органических веществ, в результате чего будут образовываться альдегиды, кетоны или органические кислоты. Продукты горения, образующиеся в печах с восстановительной атмосферой, будут содержать сероводород.

Источниками выбросов продуктов окисления являются также многие процессы цветной металлургии, которые связаны с обжигом серосодержащих руд, в химической промышленности – сжигание серы или обжиг пирита с последующим каталитическим окислением диоксида серы в триоксид при получении серной кислоты.

Источниками таких загрязняющих веществ, как сероводород, являются **восстановительные процессы** при производстве кокса**,** карбонизации угля и получении газового угля, сульфатцеллюлозы и др. Примером восстановительных процессов – источников загрязнений атмосферы - являются производства соляной кислоты из хлора, водорода и аммиака из атмосферных азота и водорода.

Химическое **разложение и замещение** широко применяется в химической промышленности, например, в производстве фосфорных удобрений. При производстве вискозных волокон в результате разложения ксантогената целлюлозы выделяется сероводород.

Источниками выбросов загрязняющих веществ являются **электрохимические процессы** в металлургии (производство алюминия), в химической промышленности (производство хлора и гидроксида натрия); **выпаривание и дистилляция** (выброс

углеводородов, хлорпроизводных углеводородов и других растворителей, испаряющихся в процессе производства и использования этих продуктов). Существенный источник выбросов вредных веществ (смол, нефтепродуктов) – процессы дистилляции на нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах.

1.2 Источники выбросов загрязняющих веществ

В соответствии с общепринятой терминологией под ***источником загрязнения*** атмосферы понимается производство, технологический процесс, операция, для которых характерно загрязнение атмосферного воздуха вредными веществами.

Источниками выделения **вредных веществ** называют оборудование (агрегат, аппарат, печь, станок, устройство), при работе которого образуются вредные вещества.

Источники выбросов - специальные устройства, при помощи которых вредные вещества отводятся от источников выделения в атмосферу.

Источники выбросов могут быть классифицированы по следующим принципам:

а) тип систем, из которых выбрасываются вредные вещества;

б) расположение источников в потоке ветра;

в) способ вывода в атмосферу;

г) температура выбрасываемой газовоздушной смеси;

д) режим работы во времени;

е) степень централизации;

ж) моделирование для расчета рассеивания.

По типу системы, откуда происходит выброс, источники делятся на **технологические и вентиляционные.**

К **технологическим** относятся хвостовые газы установок улавливания (адсорбции, рекуперации), выбросы при продувке, из воздушек аппаратов, утечки через неплотности оборудования и сальники. Характеризуются малыми объемами и высокими концентрациями, их как правило, нужно очищать.

Вентиляционные выбросы - выбросы механической и естественной общеобменной вентиляции и местной вытяжной вентиляции. Характеризуются большими объемами и низким

содержанием вредных веществ. Выбросы от местных отсосов по своей характеристике приближаются к технологическим.

По расположению в потоке ветра источники делятся на **высокие и низкие.**

Под эффективной высотой выброса ($H_э$) понимают сумму геометрической высоты трубы ($H_{тр}$) и высоты подъема струи (Δh) загрязненного воздуха над устьем источника под действием направленного вверх начального импульса струи и сил плавучести, возникающих из-за того, что плотность загрязненного воздуха, вытекающего из источника, меньше плотности окружающей среды.

$$H_э = H_{тр} + \Delta h.$$

К **высоким (незатененным)** источникам относятся точечные источники - трубы высотой более $3{,}5H_{зд}$. При такой высоте можно пренебречь влиянием на распространение примесей деформации потока ветра, вызванной строениями. На распространение вредных веществ также мало сказывается турбулентность потока, образующаяся при срывах у острых кромок здания, и определяющей является турбулентность самой атмосферы.

При эффективной высоте выброса в пределах

$$2{,}5H_{зд} < H_э < 3{,}5H_{зд}$$

имеет место переходная область. В этой области на распространение вредных веществ влияет атмосферная турбулентность и турбулентность за счет срыва потока ветра на кромках зданий.

К **низким (затененным)** источникам относятся такие, эффективная высота выброса из которых меньше высоты циркуляционной зоны, возникающей над и за зданием. В этом случае выброс загрязняет в первую очередь циркуляционную зону и максимальная концентрация вредного вещества наблюдается в пределах этой зоны.

По способу вывода загрязненного воздуха в атмосферу источники делятся на **канализированные (организованные)** и **неканализированные (неорганизованные).**

К **канализированным** выбросам относятся выбросы через трубы и шахты. К **неканализированным** - выбросы через фонари, выделение вредных веществ через неплотности оборудо-

вания, выбросы в результате отсутствия или неудовлетворительной работы оборудования по отсосу газа в местах загрузки, выгрузки и хранения веществ, испарения с открытой поверхности жидкости.

Канализированные выбросы поддаются очистке и контролю. Неканализированные, как правило, не очищают, и контроль их затруднен.

По температуре газовоздушные смеси (ГВС) делятся на:

-сильно нагретые $\Delta t = t - t_{окр} > 100\ ^oC$;

-нагретые $20\ ^oC < \Delta t < 100\ ^oC$;

-слабо нагретые $5\ ^oC < \Delta t < 20\ ^oC$;

-изотермические $\Delta t = 0$;

-охлажденные $\Delta t < 0$.

К первой группе относятся дымовые газы, горящие факелы на нефтехимических заводах, выбросы из сушилок и другого оборудования, процессы в которых протекают при высоких температурах. Подъемная сила поднимает такие выбросы над устьем трубы, что способствует их рассеиванию. Для предприятий химической промышленности характерны выбросы 2-4 групп. Охлажденные ГВС попадают в атмосферу из оборудования, в котором поддерживается низкая температура; при истечении газов из оборудования, среда в котором находится под давлением и при низких температурах, из помещений с кондиционированием воздуха. Такие выбросы опускаются вниз и рассеиваются слабо. Аналогичное явление наблюдается при выбросе в атмосферу воздуха, загрязненного газами и парами с плотностью выше плотности воздуха.

По режиму работы выбросы делятся на:

-постоянно действующие с равномерным валовым выбросом или меняющимся по определенному закону (выбросы от технологического оборудования);

-периодические (продувка аппаратов);

-залповые, когда за короткий промежуток времени выбрасывается большое количество вредных веществ.

По степени централизации выбросы подразделяются на **централизованные и децентрализованные.**

В первом случае выброс собирается в одну или две трубы. Высокие централизованные выбросы обеспечивают чистоту воздуха на самой промплощадке и хорошее рассеивание в высоких слоях атмосферы. Во втором случае от каждого агрегата устраивают самостоятельный выброс. При такой ситуации имеется большое число невысоких труб, выбросы из которых загрязняют приземный слой, и затрудняет забор чистого воздуха для систем приточной вентиляции зданий.

К децентрализованным выбросам относят выбросы через фонари, воздушки от химических аппаратов и емкостей, утечки вредных газов и паров через неплотности оборудования, расположенного на заводских площадках.

Для **моделирования** источника при расчетах рассеивания выбросов их подразделяют на точечные, линейные и плоскостные. **Точечный** – это источник в виде трубы, крышного вентилятора или вентиляционной шахты с размерами сечения, близкими друг к другу. **Линейный** – источник в виде канала (щели) для прохода загрязненного воздуха с поперечным сечением, имеющим значительную длину, в несколько раз большую, чем ширина (аэрационный фонарь, технологические линии из ряда близко расположенных источников). **Плоскостной** – источник, имеющий значительные геометрические размеры площадки, по которой относительно равномерно происходит выделение загрязнений, и, в том числе, как результат рассредоточения на площадке большого числа источников (бассейн, открытая стоянка автотранспорта).

1.3 Рассеивание выбросов в атмосфере

Когда загрязняющие вещества в потоке отходящих газов покидают источник выброса и поступают в атмосферу, на них начинают воздействовать внешние условия – метеорологические условия (давление, температура, скорость и направление движения воздуха), расположение предприятий и источников выбросов, характер местности, физические и химические свойства выбрасываемых веществ и т.п. (рис. 1.1). Все эти факторы влияют на распространение выбросов от источника загрязнений и перенос загрязняющих веществ на дальние расстояния. Гори-

зонтальное перемещение примесей определяется в основном скоростью ветра, а вертикальное – распределением температур в вертикальном направлении. Прогнозирование поведения факела в атмосфере – крайне сложная физико-математическая задача, решение которой затрудняется еще и тем, что в атмосфере процессы нестабильны и могут очень быстро изменяться во времени.

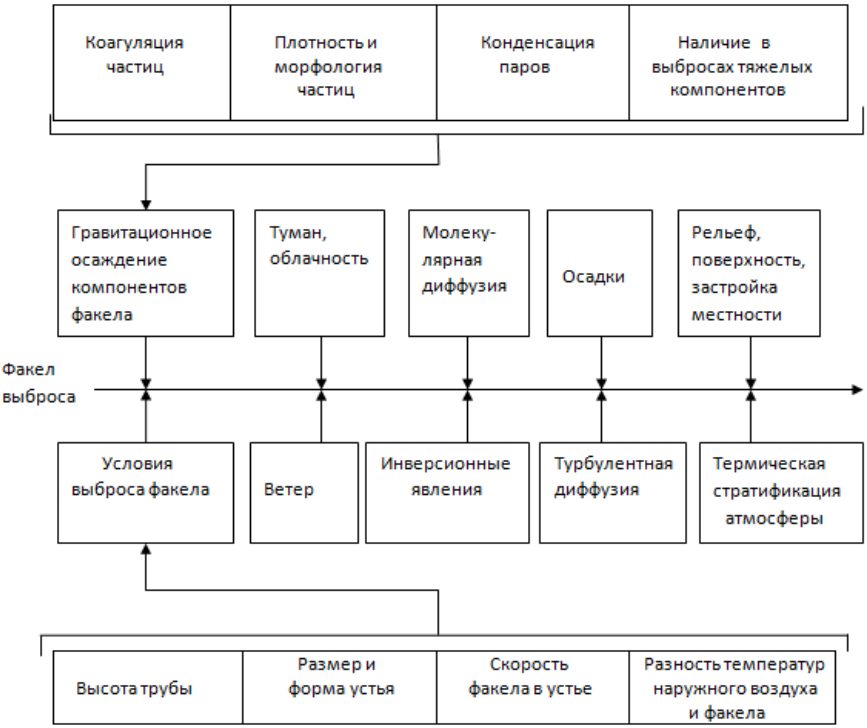


Рисунок 1.1 – Схема факторов, влияющих на рассеивание выбросов

В зависимости от атмосферных условий внешний вид факела может отличаться большим разнообразием. Он может выглядеть как вертикальный столб над трубой, тянуться компактной струей в горизонтальном направлении, быстро размываться

в горизонтальном направлении, вертикальном или обоих направлениях и т.д. (рис. 1.2).

1 – зона неорганизованного загрязнения, 2 – зона переброса факела (небольшие концентрации загрязняющих веществ), 3 – зона задымления (на расстоянии 10-40 H_{min}), 4 – зона снижения уровня загрязнения

Рисунок 1.2 – Распространение загрязняющих веществ в атмосфере

Основной эффект рассеивания может достигаться за счет молекулярной и турбулентной диффузии, обеспечивающей одинаковое течение процесса переноса тепла, вредных газов, мелких аэрозолей, водяных паров и т.д. Роль молекулярной диффузии в рассеивании пренебрежительно мала; основную роль играет турбулентная диффузия. Она вызывается двумя группами факторов: динамическими и термическими. Первые связаны с движением воздушных масс независимо от распределения температур. В нижних слоях атмосферы динамическая диффузия возникает или усиливается за счет макронеровностей рельефа, высокой плотности растительности или искусственных насаждений. Термическая диффузия связана с градиентами температур воздуха по высоте. В большинстве случаев атмосферная диффузия имеет комплексную природу, т.е. турбулентность создается как термическими, так и динамическими факторами. Су-

ществует несколько теорий турбулентной диффузии в атмосфере, однако ни одна не дает более или менее точного количественного описания процесса рассеивания.

Для расчета рассеивания загрязняющих веществ в атмосфере в настоящее время в мире создано большое количество сложных математических моделей, просчитываемых на современных компьютерах.

Основным документом, регламентирующем расчет рассеивания и определение приземных концентраций выбросов промышленных предприятий в России являются «Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе», утвержденный приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 06.06.2017 № 273 взамен ОНД-86. Методика разработана на базе ряда упрощений и усреднений. В ней отдельные факторы объединены в усредненные группы и численно учитываются комплексными обобщенными коэффициентами.

Согласно действующей методики степень опасности загрязнения приземного слоя атмосферы вредными веществами определяется по наибольшему рассчитанному значения приземной концентрации каждого вещества См, которая может устанавливаться на некотором расстоянии от источника выброса Хм при наиболее неблагоприятных метеорологических условиях.

Величину максимальной приземной концентрации вредных веществ $\mathbf{C_M}$ (мг/м^3) при выбросе *нагретой* газовоздушной смеси (ГВС) из одиночного точечного источника с круглым устьем при неблагоприятных метеорологических условиях на расстоянии $\mathbf{X_M}$ (м) от источника определяют по формуле:

$$C_м = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta}{H^2 \cdot \sqrt[3]{V_1} \cdot \Delta T}$$

где **H** – высота источника выброса над уровнем земли, м (для наземных источников H=2 м);

M – масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени, г/с;

$\mathbf{V_1}$ – расход газовоздушной смеси, м^3/с ($V_1 = \pi D^2\omega_0/4$);

D – диаметр устья источника, м;

ω_0 – средняя скорость выхода газовоздушной смеси из устья источника, м/с;

ΔT – $T_{гвс}$-$T_{ос}$ – разность между температурой выбрасываемой ГВС и температурой окружающего воздуха, ^{o}С;

A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы, соответствует неблагоприятным метеорологическим условиям, принимается равным:

250 – для районов Средней Азии, южнее 40° с.ш. ;

200 – для Европейской территории РФ, южнее 50° с.ш.; Сибирь, Дальний Восток;

140 – для Московской, Тульской, Рязанской, Владимирской, Ивановской областей;

F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосфере;

F=1 – для газообразных веществ и мелкодисперсных аэрозолей, скорость упорядоченного оседания которых ниже 0,05 м/с;

F=2 – для крупнодисперсных аэрозолей при среднем эксплуатационном коэффициенте очистки ≥ 90 %;

F=2,5 – при очистке в пределах от 75 до 90 %;

F=3 – при отсутствии очистки или при ее эффекте менее 75 %.

η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияния рельефа местности, в случае ровной или слабопересеченной местности с перепадом высот менее 50 м на 1 км η=1; в других случаях величину η определяют исходя из анализа картографического материала.

Значения наибольшей концентрации каждого вредного вещества в приземном слое атмосферы $\mathbf{C_м}$ не должно превышать максимальной разовой предельно-допустимой концентрации данного вещества в атмосферном воздухе населенного пункта $\mathbf{ПДК_{мр}}$.

1.4 Основные решения по снижению загрязнения атмосферного воздуха

Основными мероприятиями по снижению загрязнения атмосферного воздуха являются: технологические, архитектурно-планировочные, организация санитарно-защитной зоны.

1.4.1 Технологические мероприятия

Организация промышленного производства с использованием замкнутых технологических процессов, комплексного использования сырья и материалов, с созданием малоотходных технологий в настоящее время не может быть достигнута во всех отраслях народного хозяйства, поэтому приобретают значение меры хотя и не радикального характера, но все же обеспечивающие сохранение допустимых санитарных норм.

Одной из таких мер являются мероприятия в сфере основной технологии, либо подавляющие полностью, либо снижающие выбросы вредных веществ.

Эти мероприятия для каждого вида производства специфичны. Однако есть общие условия, действительные для многих отраслей.

Для снижения выбросов вредных веществ в продуктах сжигания топлива необходимо совершенствование технологии его сжигания.

Во всех без исключения топочных устройствах должно обеспечиваться полное сгорание горючих компонентов. Тем самым будет устранено присутствие в выбросах **сажи и оксида углерода.** С этой целью проектируют специальные форсунки для полного смешения топлива с воздухом.

Если в процессах основной технологии неизбежно выделяются **летучие горючие компоненты (смолы, оксид углерода и пр.),** необходимо предусмотреть дожигающие устройства непосредственно в конструкции основного технологического оборудования.

Переход на сжигание дробленного топлива снижает выброс **золы** в 2-2,5 раза, а выбросы субмикронных частиц, ответственных за выброс в атмосферу **тяжелых металлов**, сокращается на порядок.

Для уменьшения выбросов **оксидов азота** необходимо:

- в топочных устройствах избегать превышение температуры сверх регламентного и объемов дутьевого воздуха сверх расчетного;
- использовать двухступенчатое сжигание топлива;
- организовать рециркуляцию дымовых газов;

- переоборудование топки;

- сжигание в псевдоожижженом слое;

- использовать специальные конструкции горелок.

С целью снижения выбросов **диоксидов серы** следует применять следующие методы:

- переход на низкосернистое топливо (природный газ, сжиженный природный газ, низкосернистая нефть, низкосернистый уголь);

- предварительная обработка топлива (обессеривание);

- повышение качество используемого топлива (обогащение);

- связывание серы в процессе сжигания топлива вводом щелочных присадок;

- замена пламенного нагрева электрическим (замена вагранок литейных цехов на индукционные печи, плавка лома в индукционных печах вместо шахтных, применение электропечей в стекольной промышленности).

Уменьшение неорганизованных выбросов через неплотности в арматуре и во фланцевых соединениях; пропуски сальниковых устройств, предохранительных клапанов, пробоотборных кранов и открытых постоянно действующих дренажей достигается проведением следующих мероприятий:

- герметизация технологического оборудования и коммуникаций;

- кольцевание продувочных линий и воздушников;

- замена открытых дренажей емкостей и аппаратов закрытыми с дренированием в емкости.

Для уменьшения сбросов через предохранительные клапаны на каждом аппарате следует установить контрольные клапаны со сбросом в закрытую систему при повышении технологического давления на 15 % и аварийные клапаны со сбросом в атмосферу через сепаратор при повышении давления на 20 %.

Существенным источником твердых загрязняющих веществ является производство строительных материалов: цементные заводы, асфальтобетонные производства, известковые печи, установки по производству магнезита, печи обжига кирпича, карьеры, керамические заводы.

Для снижения пылеобразования необходимо герметизировать агрегаты – источники выбросов, а также максимально уплотнить пылегазовые тракты. В сушильных агрегатах нельзя допускать пересушивание материала, т.к. при этом будет увеличиваться пылеобразование при последующей обработке и транспортировке материала. При переработке пылящих материалов их следует увлажнять, если это не противоречит требованиям основной технологии производства.

В аппаратах пылегазоочистки не должна иметь место нестабильность технологических режимов сверх допусков, установленных регламентом, т.к. при этом меняется состав и количество выбросов.

Замена периодических процессов непрерывными позволяет исключить залповые выбросы, характерные для периодических процессов.

Если по причинам объективного характера на данном этапе невозможно создание рациональной технологии, подавляющей выбросы вредных веществ, то предприятия обязаны сооружать очистные сооружения.

Однако не для всех выбросов разработаны способы очистки; во многих случаях она требует больших затрат, поэтому часто загрязненные выбросы отводят на большую высоту, сооружая высокие трубы. При этом вредные вещества, достигая приземного слоя атмосферы, рассеиваются и создают приземную концентрацию, не превышающую нормативных значений.

1.4.2 Архитектурно-планировочные мероприятия

Архитектурно-планировочные мероприятия (АПМ), если они проводятся на стадии выбора района строительства предприятия и компоновки зданий и сооружений на генплане существующего предприятия, не требует капитальных затрат, но в дальнейшем помогут сэкономить на мероприятиях по газоочистке и организации санитарно-защитной зоны.

При выборе района строительства необходимо руководствоваться картой районирования территории по потенциалу загрязнений воздуха, разработанной ГГО им. А.И. Воейкова.

Необходимо избегать строительства предприятий с большими выбросами вредных веществ в местах застоя воздуха, в низинах и котлованах, а также в районах с часто повторяющимися туманами и повышенными температурными инверсиями.

Следует уделять особое внимание взаимному расположению предприятий и жилых районов. Для каждого варианта расположения предприятия необходимо определить норматив ПДВ с учетом удаленности жилых районов, рельефа местности и климатических условий. При окончательном выборе места строительства следует исходить из минимума затрат на строительство предприятия в данном месте и расходов на очистку.

1.4.3 Организация санитарно-защитной зоны

В целях обеспечения безопасности населения и в соответствии с Федеральным законом «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30.03.1999 № 52-ФЗ, вокруг объектов и производств, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека устанавливается специальная территория с особым режимом использования (санитарно-защитная зона (СЗЗ), размер которой обеспечивает уменьшение воздействия загрязнения на атмосферный воздух (химического, биологического, физического) до значений, установленных гигиеническими нормативами. По своему функциональному назначению санитарно-защитная зона является защитным барьером, обеспечивающим уровень безопасности населения при эксплуатации объекта в штатном режиме.

Санитарная классификация учитывает мощность предприятия, условия осуществления технологических процессов, характер и количество вредных выбросов, создаваемый шум, вибрацию, электромагнитные волны, ультразвук и др. вредные факторы.

В соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» (Новая редакция) устанавливаются следующие ориентировочные размеры санитарно-защитных зон (СЗЗ) для 5 классов промышленных объектов и производств:

Класс	I	II	III	IV	V
Размер зоны, м	1000	500	300	100	50

Для объектов, являющихся источниками воздействия на среду обитания, для которых санитарными правилами не установлены размеры санитарно-защитной зоны и рекомендуемые разрывы, а также для объектов I - III классов опасности, разрабатывается проект ориентировочного размера санитарно-защитной зоны.

Ориентировочный размер санитарно-защитной зоны должен быть обоснован проектом санитарно-защитной с расчетами ожидаемого загрязнения атмосферного воздуха (с учетом фона) и уровней физического воздействия на атмосферный воздух и подтвержден результатами натурных исследований и измерений.

Ориентировочный размер санитарно-защитной зоны промышленных производств и объектов разрабатывается последовательно: расчетная (предварительная) санитарно-защитная зона, выполненная на основании проекта с расчетами рассеивания загрязнения атмосферного воздуха и физического воздействия на атмосферный воздух (шум, вибрация, ЭМП и др.); установленная (окончательная) - на основании результатов натурных наблюдений и измерений для подтверждения расчетных параметров.

Критерием для определения размера санитарно-защитной зоны является не превышение на ее внешней границе и за ее пределами ПДК (предельно допустимых концентраций) загрязняющих веществ для атмосферного воздуха населенных мест, ПДУ (предельно допустимых уровней) физического воздействия на атмосферный воздух.

1.5 Нормирование выбросов загрязняющих веществ в атмосфере

Под экологическим нормированием понимается научно обоснованное ограничение воздействия хозяйственной и иной деятельности на ресурсы биосферы, обеспечивающее как социально-экономические интересы общества, так и его экологические потребности.

Экологическое нормирование предполагает учет так называемой допустимой нагрузки на экосистему. Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества среды.

Нормирование является важнейшим средством регулирования природопользования, широко применяемым как в отечественной, так и в зарубежной практике управления качеством окружающей среды. По своей сущности оно относится к административным методам регулирования. В последние годы в связи с развитием экономических методов оно все чаще применяются в тесной взаимосвязи с последними, расширяя диапазон возможностей органов управления и придает необходимую гибкость в достижении целей управления.

Несовершенство используемых технологий, как в технологическом, так и в экологическом отношении, невозможность изъятия из производственной сферы многих необходимых для современной цивилизации химических веществ определяют, наряду с другими методами предупреждения или ограничения их вредного действия, необходимость введения и соблюдения нормативов качества окружающей среды.

В настоящее время нормирование в области охраны окружающей среды подразделяется на:

- природоохранное нормирование качества окружающей среды (нормативы ПДК);
- природоохранное нормирование воздействий на окружающую среду (нормативы ПДВ, ВСВ).

Согласно ГОСТ 17.2.1.04-77 **загрязнением атмосферы** называется изменение состава атмосферы в результате наличия в ней примесей. Понятие **примесь** тот же ГОСТ трактует как рассеянное в атмосфере вещество, не содержащееся в ее постоянном составе. Таким образом, к примесям могут относиться не только токсичные, но и нетоксичные вещества. Следует отметить, что под понятие загрязнения не попадают диоксид углерода, азот и кислород, изменение концентраций

которых сверх фоновых неблагоприятно для биоты, а иногда и абиоты.

Нормирование атмосферных загрязнений и уровень загрязнений воздуха может быть оценен по показателю **контроль биосферы (КБ) или индексу загрязнения атмосферы (ИЗА):**

$$КБi = ИЗАi = Ci / ПДКсс\ i$$

Экологическая ниша человека достаточно обширна, поэтому при нормировании должен соблюдаться неукоснительный принцип – концентрация загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе для любых мест пребывания человека должна быть ниже ПДК. Поэтому для каждого ЗВ устанавливаются несколько ПДК.

ПДК вредного вещества в атмосфере – это максимальная осредненная концентрация, отнесенная к определенному периоду времени воздействия (20 минут, 8 или 24 часа, месяц, год), которая не оказывает ни прямого, ни косвенного вредного воздействия на человека и санитарно-гигиенические условия окружающей среды.

Для каждого вредного вещества в воздухе устанавливают два нормативных значения: предельно допустимую концентрацию в воздухе рабочей зоны (ПДКр.з.) и предельно допустимую концентрацию в атмосферном воздухе ближайшего населенного пункта (ПДКа.в.)

ПДКр.з − это концентрация вредных химических веществ (в воздухе на уровне двух метров от пола), которая при работе не более 41 часа в неделю в течение всего рабочего стажа не может вызвать заболеваний у работающих и их детей.

ПДКа.в. − это предельная концентрация вредных химических веществ, которая на протяжении всей жизни человека не должна оказывать на него вредного воздействия, включая отдаленные последствия на окружающую среду в целом.

Обычно ПДКр.з. > ПДКа.в. На территории предприятия содержание примесей принимают равным 0,3 ПДКр.з. Трехкратное снижение нормы содержания примесей в воздухе на территории предприятия по сравнению с ПДКр.з. вызвано тем, что

этот воздух используется для вентиляции производственных помещений (приточная вентиляция). Поэтому он должен быть более чистым.

Для воздуха населенных пунктов установлены два вида ПДК:

− максимально разовая ПДК (ПДКм.р.) − с целью предупреждения негативных рефлекторных реакций (ощущение запаха, световой чувствительности глаз и т.п.) при кратковременном воздействии примесей (20-30 минут);

− среднесуточная ПДК (ПДКс.с.) – осредненная за длительный промежуток времени, для предупреждения общетоксического, канцерогенного, мутагенного и других видов воздействия примеси на организм человека.

В воздухе населенных пунктов с населением более 200 тыс. человек и в курортных зонах концентрация вредных веществ с учетом рассеивания не должна превышать 80 % от ПДКм.р.

На практике имеет место следующее неравенство:

$$ПДКр.з > ПДКм.р. > ПДКс.с.$$

Концентрации примесей в приземном слое атмосферы подвержены существенным климатическим, температурным и другим колебаниям, что существенно изменяет концентрации веществ (диффузия, ветровой и температурный перенос), поэтому кроме усредненных показателей необходимо контролировать реальные концентрации на данной территории с учетом высоты и рельефа.

При действии на организм человека одновременно нескольких вредных веществ, обладающих суммарным действием (аддитивностью), сумма отношений фактических концентраций каждого вещества в воздухе и его ПДК не должны превышать единицы:

$$C_1/ПДК_1 + C_2/ПДК_2 + \ldots Сп/ПДКп < 1.$$

Эффектом однонаправленного действия (суммации) обладает ряд вредных веществ: SO_2 и NO_2, SO_2 и H_2S, сильные минеральные кислоты (серная, соляная, азотная), озон, формальдегид и другие (более 30 наименований веществ в различной их комбинации друг с другом).

Для вредных веществ, ПДК которых не утверждены Министерством здравоохранения, определены (обычно на 3 года) *ориентировочные безопасные уровни воздействия* ***(ОБУВ)*** или *временно допустимые концентрации* ***(ВДК)***. Таких веществ в настоящее время более 1300 наименований.

При проектировании предприятий в районах, где атмосферный воздух уже загрязнен выбросами от других, ранее построенных и действующих предприятий, необходимо нормировать их выбросы с учетом уже присутствующих в воздухе примесей. Их содержание рассматривается в качестве *фоновой концентрации* $С_ф$. Если имеется несколько источников выбросов вредных веществ, то требования к качеству воздуха определяются следующим образом:

- на территории предприятия $\leq$ 0,3ПДКр.з. − $С_ф$;
- для воздуха населенного пункта $\leq$ ПДКа.в. − $С_ф$.

Для комплексной агрегированной оценки степени загрязнения в осредненном времени используется три критерия:

- стандартный индекс (СИ);
- наибольшая повторяемость (НП);
- индекс загрязнения атмосферы (ИЗА).

СИ – наибольшая измеренная разовая концентрация примеси, деленная на $ПДК_{мр}$, определяется из данных наблюдений на посту за одной примесью или на всех постах района за всеми примесями за месяц или за год;

НП – наибольшая повторяемость превышения (в %) над $ПДК_{мр}$ по данным измерений на всех постах за всеми примесями за месяц или за год;

ИЗА одновременно учитывает несколько примесей и представляет собой сумму концентраций выбранных ЗВ в долях их ПДК.

Несмотря на ведущую роль гигиенических нормативов для оценки качества окружающей среды, необходимо вводить экологические стандарты, которые устанавливают требования непосредственно к источнику загрязнения, ограничивая его деятельность определенной пороговой величиной.

В целях государственного регулирования выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух устанавливаются следующие нормативы таких выбросов:

- технические нормативы выбросов;
- предельно допустимые выбросы.

Технический норматив выброса загрязняющих веществ в атмосферный воздух устанавливается для передвижных и стационарных источников выбросов, технологических процессов, оборудования и отражает максимально допустимую массу выброса ЗВ в расчете на единицу продукции, мощности, пробега передвижных средств и других показателей.

Предельно допустимый выброс (ПДВ) - норматив предельно допустимого выброса загрязняющего вещества в атмосферу (г/с, т/год), который устанавливается для стационарного источника загрязнения атмосферного воздуха с учетом технических нормативов выбросов и фонового загрязнения атмосферного воздуха как максимальный выброс данного источника, не приводящий к нарушению гигиенических и экологических нормативов качества атмосферного воздуха, предельно допустимых (критических) нагрузок на экологические системы, других экологических нормативов.

ПДВ устанавливается в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-78.

ПДВ вредного вещества в атмосферу устанавливают для каждого источника загрязнения при условии, что выбросы от рассматриваемого источника и совокупности других источников предприятия или населенного пункта с учетом перспективы развития предприятия и рассеивания вредных веществ в атмосфере не создадут приземную концентрацию данного вещества С, превышающую ПДК населенного пункта.

Для населенных мест требуется выполнение соотношения:

$$С/ПДК < 1.$$

При установлении ПДВ для источника загрязнения атмосферы учитывают установленные расчетом или экспериментально значения фоновых концентраций вредных веществ в воздухе $С_ф$ (мг/м^3) от остальных источников населенного пункта, т. е.:

$$С = С_р + С_ф,$$

где $С_р$ – максимальная расчетная концентрация вредного вещества, мг/м^3.

Максимальную приземную концентрацию вредного вещества определяют расчетом рассеивания выбросов в атмосфере в соответствии с нормативным документом, действующим с 1 января 2018 г. «Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе», разработанным Главной геофизической обсерваторией им. А. И. Воейкова.

ПДВ определяют для каждого источника загрязнения. Для неорганизованных выбросов и близкорасположенных мелких одиночных источников устанавливают суммарный ПДВ. В результате суммирования ПДВ отдельных источников загрязнения атмосферы определяют ПДВ для предприятия в целом.

При установлении ПДВ необходимо учитывать перспективу развития предприятия, физико-географические и климатические условия местности, взаимное расположение предприятия и жилой застройки и т.д.

В случае невозможности соблюдения юридическими лицами предельно допустимых выбросов территориальные органы могут устанавливать для таких источников ***временно согласованные выбросы (ВСВ)***.

ВСВ – временный лимит выброса загрязняющего вещества, который устанавливается для действующих стационарных источников выбросов с учетом качества атмосферного воздуха и социально-экономических условий развития соответствующей территории в целях поэтапного достижения установленного предельно допустимого выброса.

Временно согласованные выбросы устанавливаются на период поэтапного достижения предельно допустимых выбросов при условии соблюдения технических нормативов выбросов и наличии плана уменьшения выбросов в атмосферу.

Величины ПДВ и ВСВ и материалы по их обоснованию согласовываются с органами Минприроды и пересматриваются не реже 1 раза в 5 лет.

До установления ПДВ (ВСВ) проводят инвентаризацию источников выбросов вредных веществ в атмосферу.

Большой объем расчетов при нормировании выбросов (множество источников, веществ, перебор направлений и скоростей ветра, итерационные процедуры) предопределяют исполь-

зование современной вычислительной техники. Программы расчета согласовываются с Главной геофизической обсерваторией им. А. И. Воейкова и ежегодно утверждаются Минприроды России.

В работах по установлению нормативов выбросов действующего объекта выделяются несколько основных этапов:

- анализ данных инвентаризации источников загрязнения;
- оценка воздействия существующих выбросов ЗВ от объекта на загрязнение атмосферного воздуха;
- разработка предложений по проведению мероприятий с целью уменьшения воздействия выбросов ЗВ от объекта на загрязнение атмосферы;
- оценка воздействия выбросов ЗВ от объекта на загрязнение атмосферы после проведения воздухоохранных мероприятий;
- составление предложений по нормативам ПДВ (ВСВ);
- разработка плана-графика контроля за соблюдением нормативов выбросов объекта и мероприятий по регулированию выбросов в периоды неблагоприятных метеорологических условий (НМУ);
- утверждение нормативов ПДВ (ВСВ) и выдача Разрешения на выброс.

Вопросы к разделу 1

1. Воздухоохранное законодательство.
2. Виды воздухопользования.
3. Атмосфера. Общие сведения об атмосфере.
4. Классификация источников загрязнения атмосферы по различным признакам.
5. Состав выбросов.
6. Свойства и характеристики выбросов вредных веществ в атмосферу.
7. Классификация аэрозолей: пыль, дым, туман.
8. Источники образования промышленной пыли.
9. Образование парогазовых загрязнений.
10. Рассеивание выбросов вредных веществ в атмосфере.

11. Факторы, влияющие на распространение выбросов в атмосфере.

12. Основы расчета рассеивания выбросов в атмосфере.

13. Технологические мероприятия по борьбе с загрязнением атмосферы.

14. Архитектурно-планировочные мероприятия.

15. Организация санитарно-защитной зоны.

16. Санитарно-гигиенические нормативы качества атмосферного воздуха.

17. Критерии комплексной оценки степени загрязненности атмосферы.

18. Технический норматив выброса.

19. Предельно допустимый и временно согласованный выброс вредных веществ.

20. Этапы установления нормативов ПДВ.

2 ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ И СТАДИИ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Целью технологии газоочистки является достижение требуемой степени очистки газов или воздуха от загрязняющих веществ, а также исключение вторичного загрязнения воздуха, воды и почвы уловленными веществами с учетом технико-экономических показателей различных вариантов и реальных возможностей действующего или проектируемого предприятия.

Основные **задачи** технологии очистки газов:

- оценка количества и состава выбросов в атмосферу от данного источника выделения;
- определение требуемой степени очистки;
- выбор устройств для отбора (отсоса) газов или воздуха;
- выбор способа очистки и типа газоочистного аппарата;
- определение параметров работы аппарата, при которых достигается требуемая эффективность очистки выбросов;
- выбор устройств для отвода уловленных веществ (пыли, шламов и др.) с учетом их свойств;
- разработка решений по транспортировке уловленных веществ и их последующему использованию (утилизации);
- контроль эффективности газоочистных установок

Технологический процесс очистки промышленных выбросов включает следующие **стадии**:

1 Отбор газов или воздуха от источника выделения вредных веществ

Эта стадия определяет количество выбросов, содержание в них вредных веществ и в определенной мере приведенные затраты на очистку выбросов. Если на этой стадии удается эффективно отобрать образующиеся вредные вещества пыли от источника выделения, т. е. локализовать выбросы, с одновременным обеспечением установленных значений ПДК в рабочей зоне, то приведенные затраты на очистку будут, как правило, меньшими. И наоборот, если отбор производится неэффективно и выбросы, разбавленные воздухом, поступают на очистку в большом количестве, то для их очистки потребуется применение аппаратов больших размеров и, как следствие, приведенные затраты будут выше. Эффективность отбора (отсоса) газов и

воздуха зависит от степени конструктивного совершенства применяемых для этой цели укрытий открытого, полузакрытого и закрытого типов и скоростей отбора (рис.2.1).

Рисунок 2.1 – Сбор и отвод газов от источника выделения с помощью аспирационных устройств

2 Подготовка промышленных выбросов к очистке

Обычно газообразные выбросы имеют различные физико-химический состав и технологические параметры в зависимости от реализуемого процесса. Газоочистные же аппараты рассчитаны на работу в строго определенных технологических режимах (температура и влажность газов, концентрация, дисперсность, физико-химические свойства вредных веществ и др.), которые колеблются в довольно узком диапазоне. Поэтому для обеспечения эффективной очистки газов желательно в каждом конкретном случае осуществить подготовку газов путем их предварительной обработки с таким расчетом, чтобы технологические параметры газов соответствовали оптимальным характеристикам газоочистных аппаратов, в которых они будут подвергаться очистке.

Только в том случае, когда каждый аппарат, входящий в состав системы очистки газов, будет работать в оптимальном режиме, на который он рассчитан, можно добиться высокой эффективности, надежности и рентабельности газоочистки.

Подготовка газов к очистке от взвешенных частиц обычно производится в следующих направлениях: объединение выбросов от группы оборудования, с подключением отдельных ответвлений к сборнику-коллектору; подвод очищаемых газов или воздуха к газоочистному аппарату с обеспечением равномерного их распределения по сечению; охлаждение газов; укрупнение частиц пыли с помощью различных механизмов коагуляции; снижение концентрации взвешенных частиц посредством предварительной очистки газов в простых неэнергоемких аппаратах; увлажнение газов.

3 Газоочистка

Данная стадия определяет целесообразный механизм осаждения взвешенных частиц, метод улавливания газообразных вредностей, тип газоочистного оборудования и параметры его работы.

При выбросе очищенных газов или воздуха в атмосферу степень очистки должна обеспечивать достижение требуемых норм предельно-допустимых выбросов (ПДВ).

Эффективность очистки воздуха, возвращаемого для рециркуляции, должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы концентрация вредных веществ в воздухе, поступающем в помещение, не превышала 30% ПДК тех же вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Схемы с рециркуляцией, на первый взгляд, требуют больших приведенных затрат, чем схемы с направлением очищенных выбросов в атмосферу. Однако следует учитывать возможную, при внедрении схем с рециркуляцией, экономию энергии, расходуемую на подогрев наружного приточного воздуха в холодные периоды года, что может быть весьма важным для крупных по объему производственных помещений. В настоящее время схемы газоочистки с рециркуляцией очищенного воздуха получили некоторое распространение в системах местной вентиляции только в виде индивидуальных пылеулавливающих установок (агрегатов) малой производительности в таких процессах и операциях, как обработка металлов и неметаллических материалов режущим и абразивным инструментом, автоматическая электросварка.

Выбор способа очистки, типа аппарата и других элементов технологической схемы газоочистки, направления утилизации уловленных веществ зависит также от физических и химических свойств этих веществ. Так, при улавливании пылей из выбросов, содержащих взрывоопасные газообразные смеси, необходимо отдавать предпочтение мокрым способам очистки, а при улавливании пылей, склонных к электризации, требуется устанавливать предохранительные мембраны на газоходах и воздуховодах, ограничивать объемы бункеров – сборников уловленной пыли. При возможности использования уловленной золы в качестве добавки при производстве вяжущих веществ следует применять сухие способы золоулавливания и транспортировки золы, т.к. при применении мокрых способов происходит выщелачивание, и зола теряет вяжущие свойства.

4 Выгрузка пыли, удаление и транспортирование уловленного продукта

От этой стадии зависит обеспечение нормальной работы газоочистного оборудования. Например, если устройства для сухой выгрузки пыли негерметичны или ненадежны в работе, то степень очистки выбросов в правильно рассчитанной циклонной установке будет ниже расчетной, а в некоторых случаях она может снизиться практически до нуля. На степень очистки отрицательное влияние могут оказывать неправильный выбор и эксплуатация устройств для удаления шламов и золы.

Другим важнейшим условием осуществления этой стадии является исключение вторичного загрязнения воздуха и водных объектов уловленными продуктами. Вторичное загрязнение воздуха может происходить как при выгрузке, так и при транспортировке уловленного продукта.

5. Утилизация уловленного продукта

От этой стадии зависит, будет ли газоочистка комплексным технологическим процессом или в результате улавливания вредных веществ возникнет новый источник загрязнения окружающей среды. Причем для охраны окружающей среды, в конечном счете, не имеет особого значения, где будет использован уловленный продукт - на этом же предприятии или на предприятиях других отраслей промышленности, в строительстве или в сельском хозяйстве.

При разработке вопросов по использованию отходов газоочистных систем специалисты должны хорошо знать технологические процессы, реализуемые на родственных предприятиях и предприятиях других отраслей. Если не удается вернуть уловленный продукт в свой технологический процесс, необходимо подобрать другой процесс, где этот продукт будет служить в качестве исходного сырья для получения нового продукта с иными потребительскими свойствами.

Примером оптимального решения проблемы утилизации уловленного продукта является система очистки выбросов электролизера, применяемого в производстве алюминия. В качестве адсорбента при сорбционной очистке от фтористого водорода используется глинозем, служащий сырьем для алюминия. После насыщения улавливаемым компонентом фторированный глинозем отправляется на производство алюминия.

Неутилизируемые твердые отходы являются источником загрязнения почвы и вторичного загрязнения воздуха. Поэтому в соответствии с санитарными требованиями такие отходы должны собираться на предприятии и вывозиться в специально отведенные места для захоронения.

Технологическая схема представляет собой различные взаимосвязанные узлы, включающие:

– транспортные средства (вентиляторы, газодувки, компрессоры, многочисленные грузоподъемные и транспортирующие машины);

– оборудование для механического разделения, смешения, усреднения, отстаивания, фильтрования, сортировки и др.;

– оборудование для осуществления физических или физико-химических методов переработки (сорбции и десорбции, выпаривания, кристаллизации, ректификации, сушки, экстракции и пр.);

– реакторы разных типов для химической переработки;

– узлы биохимической переработки;

– узлы теплообмена и утилизации тепла;

– узлы термической переработки (печи, аппараты, сооружения для пиролиза, жидкофазного окисления и др.);

– узлы для создания требуемых параметров работы (узлы вакуумирования и др.);

– устройства для отбора (отсоса) газов или воздуха;

– средства для подготовки выбросов к очистке.

Непременной частью любого узла технологической схемы являются обвязочные трубопроводы, арматура, оборудование для контроля и автоматического регулирования.

Правильная работа каждого технологического узла обеспечивает необходимую степень надежности всей схемы, что способствует снижению потерь сырья, материалов, энергии.

Вопросы к разделу 2

1. Задачи технологии газоочистки.
2. Стадии газоочистки.
3. Отбор газа от источника выделения.
4. Подготовка газа к очистке.
5. Способы газоочистки.
6. Механизмы осаждения аэрозолей.
7. Методы улавливания газообразных выбросов.
8. Выгрузка пыли, удаление и транспортировка продукта.
9. Утилизация улова.
10. Основные узлы технологической схемы.

3 ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

3.1 Основные свойства взвешенных частиц

Выбор, надежность и эффективность работы систем пылеочистки в значительной степени зависит от физико-химических свойств осаждаемых частиц. Эти свойства определяются, главным образом, химическим составом частиц и способом их образования.

Плотность частиц

Различают истинную **d** , кажущуюся δ и насыпную Δ плотности.

Истинная плотность частицы представляет собой отношение массы гладкой монолитной частицы к занимаемому ею объему.

Кажущаяся плотность частиц - отношение массы частиц к занимаемому ими объему, включая поры, пустоты, неровности и т.п. Гладкие монолитные, как и первичные частицы имеют кажущуюся плотность, совпадающую с истинной. Снижение кажущейся плотности по отношению к истинной наблюдается у пылей, склонных к коагуляции или спеканию первичных частиц, например, у сажи, оксидов металлов и пр.

Насыпная плотность пыли, в отличие от истинной, учитывает наличие воздушных зазоров между частицами свеженасыпанной пыли. Насыпной плотностью пользуются для определения объема, который занимает пыль в бункерах в первое время до начала ее слеживания. Насыпная плотность слежавшейся пыли обычно в 1,2−1,5 раза больше, чем у свеженасыпанной.

Дисперсность частиц

Методы улавливания пыли зависят от ее дисперсности, т.е. количественного распределения частиц пыли по размерам.

Частицы пыли имеют различные размеры, т.е. полидисперсны. Кроме того, имеют различную форму. В процессе коагуляции первичные частицы пыли объединяются в агломераты, т.е. укрупняются. Поэтому в технике газоочистки для дисперсного анализа пыли введены понятия стоксовского или седиментационного, аэродинамического и медианного диаметров.

Стоксовский или седиментационный диаметр - это диаметр сферической частицы, имеющей такую же скорость осаждения, как и данная несферическая частица или агрегат.

Аэродинамический диаметр - диаметр сферы, скорость осаждения которой соответствует скорости осаждения частицы плотностью 1000 кг/м^3.

Медианный диаметр или медиана распределения δ_{50} соответствует такому диаметру, по которому масса всех частиц делится на две равные части. Масса всех частиц, диаметр которых < δ_{50}, составляет 50 % от общей массы частиц. Медианный диаметр находят с помощью интегральной кривой распределения.

По дисперсности пыли классифицированы на 5 групп:

I − очень крупнодисперсная пыль, δ_{50} > 140 мкм;

II − крупнодисперсная пыль, δ_{50} = 40-140 мкм;

III − среднедисперсная пыль, δ_{50} = 10-40 мкм;

IV − мелкодисперсная пыль, δ_{50} = 1-10 мкм;

V − очень мелкодисперсная пыль, dm < 1 мкм.

Существует классификационная номограмма пыли по дисперсности. Для определения классификационной группы заданной пыли наносят на номограмму точки, соответствующие содержанию каждой фракции пыли. Положение образованной линии в той или иной зоне номограммы указывает на принадлежность заданной пыли к соответствующей классификационной группе.

Адгезионные свойства частиц определяют их склонность к слипаемости.

Повышенная слипаемость частиц может привести к частичному или полному забиванию аппаратов. Чем меньше размер частиц пыли, тем легче они прилипают к поверхности аппарата. Пыли, у которых 60−70 % частиц имеют диаметр меньше 10 мкм, ведут себя как слипающиеся, хотя те же пыли с размером частиц более 10 мкм обладают хорошей сыпучестью.

По слипаемости пыли делятся на 4 группы.

1. Неслипающаяся (сухая шлаковая, кварцевая; сухая глина).

2. Слабослипающаяся (коксовая; магнезитовая сухая; апатитовая сухая; доменная; колошниковая летучая зола, содержащая много несгоревших продуктов; сланцевая зола).

3. Среднеслипающаяся (торфяная, влажная магнезитовая; металлическая, содержащая колчедан, оксиды свинца, цинка и олова, сухой цемент; летучая зола без недожига; торфяная зола; сажа, сухое молоко; мука, опилки).

4. Сильнослипающаяся (цементная; выделенная из влажного воздуха; гипсовая и алебастровая; содержащая нитрофоску, двойной суперфосфат, клинкер, соли натрия; волокнистая (асбест, хлопок, шерсть)).

Со слипаемостью тесно связана другая характеристика пыли - ее ***сыпучесть***. Сыпучесть оценивается по углу естественного откоса, который принимает пыль в свеженасыпанном состоянии. Определяет характер движения пыли в бункерах.

Абразивность пыли характеризует интенсивность износа металла при одинаковых скоростях газов и концентрациях пыли. Она зависит от твердости, формы, размера и плотности частиц. От абразивности зависит выбор скорости запыленных газов, толщины стенок аппаратов. При прочих равных условиях по мере увеличения размеров частиц пыли износ металла сначала возрастает, а затем, достигнув максимума, снижается. Максимальный износ металла вызывают частицы пыли размерами около 90 мкм.

Смачиваемость частиц водой оказывает определенное влияние на эффективность мокрых пылеуловителей, особенно при работе с рециркуляцией. Гладкие частицы смачиваются лучше, чем частицы с неровной поверхностью, т.к. последние в большей степени оказываются покрытыми абсорбированной газовой оболочкой, затрудняющей смачивание.

По характеру смачивания все частицы из твердых материалов можно разделить на три основные группы:

1) *гидрофильные материалы* − хорошо смачиваемые (кальций, кварц, большинство силикатов и окисленных минералов, галогениды щелочных металлов);

2) *гидрофобные материалы* − плохо смачиваемые (графит, уголь, сера);

3) *абсолютно гидрофобные* − парафин, тефлон, битумы.

Гигроскопичность и растворимость частиц способствуют их улавливанию в аппаратах мокрого типа. Определяются химическим составом частиц, их размером, формой и степенью шероховатости.

Электрические свойства пыли зависят от физико-механических и химических свойств (форма, дисперсность), а также от внешних факторов – температуры, влажности и т.д. Электрические свойства влияют на поведение пыли в газоходах, пылеуловителях, прежде всего, в электрофильтрах, на сыпучесть пыли. Основными электрическими свойствами являются ***удельное электрическое сопротивление*** слоя пыли (УЭС) и ***электрический заряд частиц пыли (ЭЗЧ).***

УЭС характеризует электрическую проводимость слоя пыли, по величине которой пыль делят на три группы: хорошей проводимости, средней проводимости и низкой проводимости.

ЭЗЧ может быть получен частицами как в процессе образования, так и при трении, вследствие адсорбции ионов при ионизации среды. При этом электрическое состояние аэрозольной системы не остается постоянным во времени. Знак заряда зависит от химического состава и свойств соприкасаемого вещества. ЭЗЧ влияет на взрывоопасность и адгезионные свойства частиц. Например, в бункерах электрофильтров свежеуловленная пыль, сохраняя заряд, имеет угол естественного откоса примерно около 0 ^{o}C, т.е. ведет себя почти как жидкость. Через несколько часов, с потерей заряда угол возрастает до 50 ^{o}C, а иногда до 90 ^{o}C.

Способность пыли к ***самовозгоранию*** и образованию ***взрывоопасных*** смесей с воздухом являются крайне отрицательными свойствами многих видов пыли. Многие вещества в обычных условиях не являются взрывоопасными, но будучи приведенными в пылевидное состояние становятся не только пожаро-, но и взрывоопасными.

Горючая смесь вследствие сильно развитой поверхности контакта частиц с кислородом способна к самовозгоранию и образованию взрывчатых смесей с воздухом. Интенсивность взрыва пыли зависит от ее химических и термических свойств, от размеров и формы частиц, их концентрации в воздухе, от влагосодержания и состава газов, размеров и температуры источника воспламенения и от относительного содержания инертной

пыли. При повышении температуры воспламенение иногда происходит самопроизвольно. Способностью к воспламенению обладают некоторые пыли органических веществ, образующиеся при переработке зерна, красителей, пластмасс, волокон, а также пыли металлов (магния, алюминия, цинка).

Минимальные взрывоопасные концентрации взвешенной в воздухе пыли – 20-500 г/м^3, максимальные - 700-800 г/м^3. Чем больше содержание кислорода в газовой смеси, тем вероятнее взрыв, при содержании кислорода менее 16 % пылевое облако не взрывается.

3.2 Механизмы осаждения частиц

Процесс выделения взвешенных частиц из аэрозольной смеси называют осаждением. Работа любого пылеулавливающего аппарата основана на использовании одного или нескольких механизмов осаждения взвешенных в газах частиц.

3.2.1 Гравитационное осаждение частиц

Гравитационное осаждение или седиментация происходит в результате вертикального оседания частиц под действием силы тяжести при прохождении их через пылеуловитель (ПУ) (рис. 3.1 а).

При падении частица пыли испытывает сопротивление среды. Наиболее просто это сопротивление описывается при прямолинейном и равномерном движении шаровой частицы, то есть в том случае, когда можно пренебречь турбулентностью потока и конвекционными токами:

$$F_c = \xi_ч S_ч \frac{v_ч^2 \rho_г}{2}, \qquad (1)$$

где $\xi_ч$ - коэффициент лобового сопротивления частицы;

$S_ч$- площадь сечения частиц, перпендикулярного направлению движения, м^2;

$V_ч$ - скорость движения частицы, м/с;

$\rho_г$ - плотность газа, кг/м^3.

В случае шаровой частицы $S_ч = \frac{\pi d_ч^2}{4}$, где $d_ч$ - диаметр частицы.

$$F_c = \xi_ч \frac{\pi d_ч^2}{8} V_ч^2 \rho_г, \qquad (2)$$

$\xi_ч$ зависит от критерия $\mathrm{Re}_ч = \dfrac{V_ч d_ч \rho_г}{\mu_г}$.

При обычно соблюдаемом в промышленной практике соотношении dч >> li (где li - средняя длина свободного пробега молекулы газа в м) сопротивление среды описывается законом Стокса:

$$F_c = 3\pi \mu_г d_ч V_ч. \qquad (3)$$

Для частиц размером 0,2-2 мкм в уравнении (3) вводится поправка Кенингема - Милликена Ск, учитывающая повышение подвижности частиц, размер которых сравним со средней длиной свободного пробега газовых молекул li:

$$F_c = \frac{3\pi \mu_г d_ч V_ч}{C_k}; \quad C_k = f(l_i; d_ч). \qquad (4)$$

Для воздуха при температуре $t_г$=20 ^oC и P=760 мм. рт. ст. l_i=6.5·10^{-8}м.

Существует ряд зависимостей C_k от $d_ч$.

$d_ч$, мкм	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0	10,0
C_k	90,0	24,5	7,9	2,9	1,57	1,16	1,03	1,0

Подставляя (3) в (2), получим для области действия закона Стокса:

$$\xi_ч = 24 / \mathrm{Re}_ч. \qquad (5)$$

Закон Стокса применим при ламинарном движении частиц ($Re_ч \le 2$).

Для турбулентного режима движения частиц ($Re_ч$ > 500) $\xi_ч$ можно принимать постоянным, равным 0,44.

Для переходного режима (2< $Re_ч$ <500):

$$\xi_ч = 18{,}5 / \mathrm{Re}_ч^{0,65}. \qquad (6)$$

В случае нешарообразных частиц вводится понятие динамического коэффициента формы χ::

$$\chi = \frac{d_{чэ}^2}{d_ч^2}, \qquad (7)$$

где $d_{чэ}$ - эквивалентный диаметр частицы, равный диаметру шара, объем которого равен объему данной частицы, м.

В расчетных формулах для определения скорости осаждения частиц не шарообразной формы $\xi_ч$ заменяется на $\xi_ч\chi$, а $d_ч$ - на $d_{чэ}$.

Форма частиц	χ
Шаровая	1
Округленная с неровной поверхностью	2,4
Продолговатая	3
Пластинчатая	5
Для смешанных тел	2,9

В общем виде конечная скорость частицы $V_ч$ (м/с), достигается при установлении равновесия между силой сопротивления среды и внешней силой F_b, действующей на частицу:

$$V_ч = \sqrt{\frac{F_b}{S_ч \rho_г \xi_ч}}. \qquad (8)$$

В области действия закона Стокса выражение (8) принимает вид:

$$V_ч = \frac{F_b}{3\pi\mu_г d_ч}. \qquad (9)$$

При гравитационном осаждении шаровой частицы:

$$F_b = \frac{\pi d_ч^2}{6}(\rho_ч - \rho_г)g. \qquad (10)$$

Подставив выражение (10) в (9) получим $V_ч$ в области действия закона Стокса:

$$V_ч = \frac{d_ч^2(\rho_ч - \rho_г)}{18\mu_г} g. \qquad (11)$$

Если пренебречь $\rho_г$, то:

$$V_ч = \frac{d_ч^2 \rho_ч g}{18\mu_г}. \qquad (12)$$

Из формулы (12) следует, что скорость осаждения взвешенных частиц в ПУ, использующих действие силы тяжести, прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы.

Скорость падения частицы плотностью $\rho_ч$ =1000 кг/м^3 в неподвижном воздухе:

Диаметр частицы, мкм	100	10	1
Скорость падения, м/с	0,3	0,003	0,00003

Существуют графики зависимости $V_ч$ от $d_ч$ при определенной плотности.

3.2.2 Центробежное осаждение частиц

Этот метод нашел наиболее широкое применение в промышленности (в сухих и мокрых ПУ).

В области существования закона Стокса скорость центробежного осаждения шаровой частицы можно рассчитать, приравнивая центробежную силу $F_ц$, развивающуюся при вращении газового потока, стоксовой силе сопротивления среды $F_с$ (рис. 3.1 б).

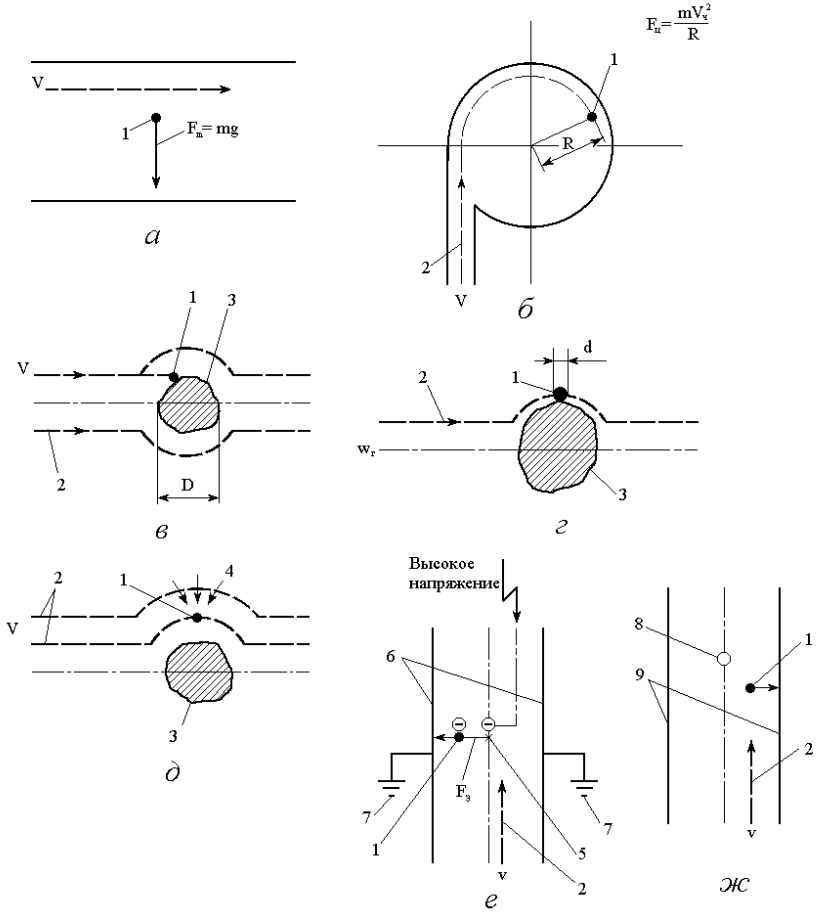
$$F_ц = m_ч \frac{V_w^2}{r}, \qquad (13)$$

где V_w - скорость вращения газового потока вокруг неподвижной оси; r - радиус вращения газового потока, м.

$$V_ч = \frac{d_ч^2 \rho_ч}{18\mu_г} \cdot \frac{V_W^2}{r}. \qquad (14)$$

Из выражения (14) следует, что скорость осаждения взвешенных частиц в центробежном ПУ прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы. Величина же скорости осаждения при центробежном осаждении больше, чем при гравитационном в V_w^2 / rg раз.

Параметр центробежного осаждения W:



а – действие силы тяжести; б – действие центробежных сил; в – инерционное осаждение; г – зацепление; д – диффузионное осаждение; е – электростатическое осаждение; ж – термофорез
1 – частица; 2 – газовый поток; 3 – тело осаждения; 4 – силы диффузии; 5 – электрод корронирующий; 6 – электрод осадительный; 7 – земля; 8 – нагретое тело; 9 – холодная поверхность

Рисунок 3.1 – Схемы механизмов выделения частиц пыли из газовых потоков

$$W = \frac{F_ц}{F_c} = \frac{\pi d_ч^3 \rho_ч}{6} \cdot \frac{V_w^2}{r} \cdot \frac{1}{3\pi \mu_г d_ч V_ц} = \frac{d_ч^2 \rho_ч V_w}{18 \mu_г r} = Stk_w. \quad (15)$$

Отношение в правой части уравнения (15) есть критерий Стокса Stk_w, в котором линейный параметр r представляет собой радиус вращения газового потока.

Это позволяет выразить коэффициент осаждения частиц под действием центробежной силы в виде:

$$\eta_w = f(\mathrm{Re}_w, Stk_w).$$

3.2.3 Инерционное осаждение частиц

Инерционное осаждение происходит в том случае, когда масса частицы или скорость ее движения настолько значительны, что она не может двигаться вместе с газом по линии тока, огибающей препятствие, а стремясь по инерции продолжить свое движение, сталкивается с препятствием и осаждается на нем.

При обтекании твердого тела (или капли) запыленным потоком частицы вследствие большой инерции продолжают двигаться поперек изогнутых линий тока газов и осаждаются на поверхности тела (рис. 3.1 в).

Коэффициент эффективности инерционного осаждения, η_{Stk} определяется долей частиц, извлеченных из потока при обтекании им тела.

Критерий Стокса является единственным критерием подобия инерционного осаждения. Stk называется «инерционным параметром» и характеризует отношение инерционной силы, действующей на частицу, к силе гидравлического сопротивления среды. Критерий числено равен отношению расстояния, проходимого частицей с начальной скоростью $V_ч$ при отсутствии внешних сил до остановки, к характерному размеру обтекаемого тела (например, диаметру шара).

3.2.4 Зацепление

Зацепление (эффект касания) наблюдается, когда расстояние частицы, движущейся с газовым потоком, от обтекаемого тела равно или меньше ее размера (рис. 3.1 г).

Размер частицы играет важное значение при захвате частиц за счет касания частей поверхности обтекаемого тела. Если пренебречь инерционными эффектами и считать, что частица точно следует в соответствии с линиями тока, то частица осаждается не только тогда, когда ее траектория пересечется с поверхностью тела, но и в случае пересечения линии тока на расстоянии от поверхности, равном ее радиусу.

Эффект зацепления характеризуется параметром R, который представляет собой отношение диаметров частицы $d_ч$ и обтекаемого тела d_T..

Эффективность осаждения при зацеплении может быть представлена в виде:

$$\eta_R = f\left(Stk; \frac{Stk}{\mathrm{Re}_T}\right),$$

где Re_T – критерий Рейнольдса для обтекаемого тела.

Анализ уравнений, описывающих зацепление показывает, что эффект зацепления увеличивается при осаждении частиц на сферах с малым диаметром. Осаждение частиц за счет эффекта зацепления не зависит от скорости газа, но в значительной степени определяется режимом течения газового потока.

3.2.5 Диффузионное осаждение

Частицы малых размеров подвержены воздействию броуновского (теплового) движения молекул, в результате которого возможно осаждение этих частиц на поверхности обтекаемых тел или стенок аппарата (рис.3.1 д).

Перемещение частиц в этом случае описывается уравнением Эйнштейна, согласно которому средний квадрат смещения частицы $\overline{\Delta}_X$ составляет:

$$\overline{\Delta}_X^2 = 2Д_ч T_ч,$$

где $Д_ч$ – коэффициент диффузии частицы, характеризующий интенсивность броуновского движения, м^2/с.

При справедливости закона Стокса, когда размер частиц больше среднего пути пробега молекул, $Д_ч$ можно выразить как функцию размера частиц:

$$Д_ч = \frac{C_k K_Б T_г}{2\pi \mu_г d_ч},$$

где $K_Б$ – постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Для воздуха при Р=760 мм рт.ст. и Т=273°С:

Размер частиц, мкм	10	1,0	0,1
Коэффициент диффузии, м^2/с	$2 \cdot 10^{-12}$	$2{,}7 \cdot 10^{-11}$	$6{,}1 \cdot 10^{-10}$

Как видно, $Д_ч$ увеличивается с уменьшением размера частиц. Однако скорость диффузии даже субмикронных частиц весьма мала по сравнению со скоростью молекул газов, поскольку коэффициент диффузии частиц на несколько порядков меньше. Анализ уравнений показывает, что эффективность диффузионного осаждения обратно пропорциональна размерам частиц и скорости газового потока.

3.2.6 Осаждение под действием электрических зарядов

Электрическая зарядка частиц может быть осуществлена тремя путями: при генерации аэрозоля, за счет диффузии свободных ионов и при коронном разряде. При применении первых двух способов число частиц, получивших положительные и отрицательные заряды, приблизительно одинаково. Коронный разряд, наоборот, приводит к зарядке частиц одним знаком (рис. 3.1 е).

Зарядка частиц при коронном разряде осуществляется по двум механизмам: воздействием электрического поля (частицы бомбардируются ионами, движущимися в направлении силовых линий поля) и диффузии ионов. Первый механизм доминирует при размерах частиц более 0,5 мкм, второй - при размерах частиц менее 0,2 мкм. Для частиц диаметром 0,2 – 0,5 мкм эффективны оба механизма, причем минимальная скорость зарядки наблюдается для частиц размером около 0,3 мкм.

Величина заряда $\boldsymbol{q}$ (Кл), приобретаемого под действием электрического поля (I механизм) может быть рассчитана:

$$q = 3\pi d_ч^2 \varepsilon_o E,$$

где ε_o – диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_o = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ ф/м;

E – напряженность электрического поля коронного разряда, В/м.

Величина заряда при II (диффузионном) механизме для обычно встречающихся на практике условий равна:

$$q \approx 10^8 d_ч e,$$

где **е** – величина заряда электрона, Кл, $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$

Таким образом, максимальная величина **q** для частиц диаметром более 0,5 мкм ~ $d_ч^2$, для частиц диаметром менее 0,2 мкм ~ $d_ч$

Электростатическая сила $\boldsymbol{F_E}$ (кулоновская сила), действующая на заряженную частицу в электрическом поле напряженностью Е:

$$F_E = qE.$$

В области применения закона Стокса $V_ч$ можно рассчитать, приравнивая F_E стоксовой силе F_c:

$$V_ч = \frac{q \cdot E \cdot C_k}{2 \cdot \pi \cdot \mu_ч \cdot d_ч}.$$

На методе электрического осаждения частиц основана работа электрофильтров. Кроме того, электрические силы могут оказывать влияние на осаждение частиц и в мокрых ПУ, где наблюдаются различные электрические силы.

3.2.7 Термофорез

Термофорез представляет собой отталкивание частиц нагретыми телами, вызванное силами, действующими со стороны газообразной фазы на находящиеся в ней неравномерно нагретые частицы аэрозоля (рис. 3.1 ж). Механизм этих сил существенно зависит от отношения размера частицы и средней длины свободного пробега газовых молекул.

При $d_ч << l_i$ термофоретическая сила F_T, действующая на частицу, определяется:

$$F_T = \frac{d_ч^2 P_г l_i}{T_г} \Delta T_г,$$

где $P_г$ – абсолютное давления газов, Па;

$\Delta T_г$ – градиент температуры в газах, К/м.

Так как $P_г l_i$ = const, то $F_T \sim d_ч^2$ и не зависит от давления.

Явление термофореза, наблюдаемое в аэрозолях, называется **термопреципитацией**. Это явление играет существенную роль при улавливании частиц из горячих газов в случае их прохождения через холодные насадки. В узких каналах при разнице температур 50 ^oC можно получить температурный градиент 1000 К/см. Расчеты показывают, что это должно привести к осаждению на 98,8 % частиц размером 0,1 мкм в слое насадки глубиной 230 мм при 500 ^oC.

Представляет интерес зависимость скорости термофореза от температуры. Когда размер частиц больше 1 мкм, отношение скорости термопреципитации к тепловому градиенту увеличивается с температурой, в то время как для частиц размером менее 1 мкм оно уменьшается.

Явление термофореза приводит и к отрицательным результатам. Так, твердые частицы, оседающие из горячих газов на холодных стенках котлов и теплообменников образуют слой с низкой теплопроводностью, что приводит к значительному снижению коэффициента теплопередачи.

3.2.8 Диффузиофорез

Диффузиофорез – движение частиц, вызываемое градиентом концентрации компонентов газовой смеси. Это явление отчетливо проявляется в процессах испарения и конденсации.

При испарении с поверхности капли (или пленки жидкости) возникает градиент концентрации пара, но так как общее давление пара должно оставаться постоянным, происходит гидродинамическое течение парогазовой смеси (ПГС), направленное перпендикулярно к поверхности испаряющейся капли и компенсирующее диффузию газов к этой поверхности.

Это гидродинамическое движение называется **стефановским** и может оказывать существенное влияние на осаждение частиц. Так, при улавливании частиц распыленной водой при недосыщении газов водяным паром стефановское течение препятствует, а при перенасыщении - способствует захвату частиц каплями.

Математическое выражение рассмотренного явления носит название закона Стефана и при конденсации паров имеет вид:

$$W_П = \frac{Д_П M_П P_{ПГ}}{R_г T_г (P_{ПГ} - P_П)} \Delta P_П,$$

где $W_П$ – количество вещества, продиффундирующего за 1с через 1 м^2 поверхности, кг/м^{2}с;

$P_{ПГ}$ – давление ПГС, Па;

$P_П$ – парциальное давление пара, Па;

$Д_П$ – коэффициент диффузии пара, м^2/с;

$M_П$ – масса 1 кмоль пара, кг/моль;

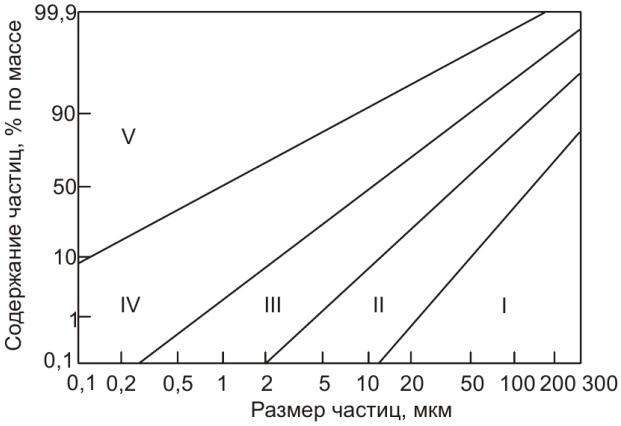
$\Delta P_П$ – изменение парциального давления пара по оси, нормальной к поверхности капли - градиент парциального давления пара, Па/м.

Уравнение Стефана справедливо и при испарении, в этом случае в правой части уравнения появляется знак минус.

3.3 Методы улавливания аэрозолей

3.3.1 Классификация пылеуловителей

Аэрозоли воздушных выбросов различных предприятий характеризуются большим разнообразием дисперсного состава и других физико-химических свойств. В связи с этим для очистки выбросов создан большой ассортимент пылеуловителей (ПУ), который в большинстве случаев позволяет провести оптимальный выбор средств очистки соответственно ее задачам. ПУ в зависимости от размеров эффективно улавливаемых частиц и эффективности их улавливания подразделяют на пять классов (табл. 3.1., ГОСТ 12.2.043-80 «Средства пылеулавливающие. Классификация»). Пределы эффективности для каждого класса ПУ соответствуют границам зон классификационных групп пылей по их дисперсности. ГОСТ 12.2.043-80 подразделяет все пыли в зависимости от дисперсности на пять групп: I — наиболее крупнодисперсная пыль; II — крупнодисперсная пыль; III — средне дисперсная пыль; IV — мелкодисперсная пыль; V — наиболее мелкодисперсная пыль. Номограмма для определения группы дисперсности пыли показана на рис. 3.2



I-V – зоны, характеризующие группы дисперсности пыли

Рисунок 3.2 – Номограмма для определения группы дисперсности пыли

ПУ применяют для улавливания из воздуха пылей I-IV групп по дисперсности. Пыли V группы в ПУ, как правило, эффективно не улавливаются вследствие их высокой дисперсности.

ПУ 4 и 5 классов применяют, например, для очистки воздуха до допустимых концентраций пыли только при сравнительно небольшой начальной запыленности его. Вследствие этого сухие ПУ 4 и 5 классов следует применять в качестве первой ступени очистки воздуха, например перед мокрыми ПУ более высоких классов для уменьшения количества образующегося шлама или перед сухими ПУ, когда по технологическим соображениям целесообразно отделение крупных фракций.

ПУ 1 класса предназначены для эффективного улавливания пылей IV группы по дисперсности. Верхняя граница дисперсности этой группы пылей соответствует дымам металлургических печей, а также конденсационным туманам кислот и масел. Требованиям этого класса удовлетворяют высокотурбулентные ПУ типа Вентури, рукавные фильтры некоторых конструкций, а также многопольные электрофильтры.

Улавливание частиц из пылей III группы по дисперсности осуществляется в ПУ типа Вентури 2 класса, а также в много-

численных разновидностях тканевых и электрических ПУ 2 класса при обычном режиме их использования. Из инерционных ПУ требованиям 2 класса могут удовлетворять также струйные ПУ типа ПВМ, «Ротоклон» и т. п.

Частицы пылей II группы по дисперсности улавливаются струйными ПУ 3 класса. Требованиям этого класса удовлетворяют также некоторые разновидности ПУ циклонного типа, смачиваемые водой.

ПУ 4 класса представлены простейшими мокрыми ПУ, высокоэффективными сухими циклонами СН, СКН, УЦ, СИОТ и батарейными циклонами. ПУ 4 класса удовлетворяют достаточно полно пыли II группы дисперсности, а некоторые из них применяют для улавливания пылей 3 группы, хотя эффективность циклонов при улавливании, например, цементной пыли редко превышает 70 %.

К ПУ 5 класса можно отнести циклоны средней эффективности большого диаметра, например ЦН-24, хорошо приспособленные к большим пылевым нагрузкам, пылеосадочные камеры и т. д.

Таблица 3.1 – Классификация пылеуловителей

Класс ПУ по эффективности	Размеры улавливаемых частиц, мкм	Эффективность по массе пыли, %, при классификационной группе пыли по дисперсности				
		I	II	III	IV	V
I	>0,3-0,5	-	-	-	99,9-80	<80
II	>2	-	-	99,9-92	92-45	-
III	>4	-	99,9-99	99-80	-	-
IV	>8	>99,9	99,9-95	-	-	-
V	>20	>99	-	-	-	-

3.3.2 Осаждение в гравитационном поле

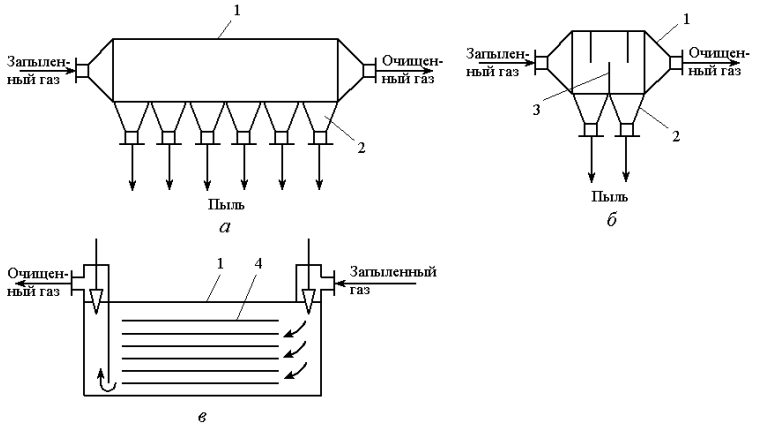
Осаждение пыли под действием сил тяжести происходит в пылеосадительных камерах (ПОК). Скорость газа в ПОК 0,2–1,5 м/с. Гидравлическое сопротивление 50–300 Па. Применяются для улавливания крупных частиц размером более 50 мкм.

Степень очистки не превышает 40–50 %. Достоинства ПОК – простота конструкции, низкая стоимость и энергоемкость, возможность улавливания абразивной пыли, отсутствие температурных ограничений очищаемых газов. Эффективность улавливания высокодисперсной пыли (менее 6 мкм) близка к нулю. Ввиду низкой эффективности используется для грубой очистки. Кроме того, имеет ограниченное применение из-за трудности удаления уловленной пыли из межполочного пространства.

Простейший тип гравитационного осадителя – ПОК, где частицы дисперсной фазы осаждаются под действием сипы тяжести при медленном движении пылегазового потока через объем камеры (рис. 3.3 а).

Для улучшения сепарации горизонтальные камеры снабжают перегородками или колпаками, которые бывают поворотные или наклонные для удобства удаления уловленной пыли (рис. 3.3 б).

Повышение эффективности ПОК достигается уменьшением высоты, с которой частица опускается на дно камеры. Эта идея реализована в многополочной (многосекционной) камере (рис. 3.3 в).



а – простейшая камера; б – камера с перегородками;
в – многополочная камер
1 – корпус; 2 – бункеры; 3 – перегородка; 4 – полка

Рисунок 3.3 – Пылеосадительные камеры

Осаждение частиц в камере подчиняется законам седиментации. Для практических расчетов можно пользоваться формулой:

$$L / W_г = H / V_s = \tau_{os} \quad ,$$

где L и H -длина и высота камеры, м;

V_s - скорость осаждения частицы, м/с;

$W_г$ - скорость газа, м/с;

τ_{os} - время осаждения частицы, с

Фракционную эффективность пылеосадительных камер определяется отношением h/H, где h- путь, который проходит частица за время τ_{os}. Если величина h больше или равна H, то все частицы, имеющие скорость осаждения V_s (и более крупные), улавливаются в камере. Эффективность улавливания частиц данного размера η можно выразить в виде:

$$\eta = h/H = V_s L B / V_г = V_s L / W_г H,$$

где $V_г$ – расход газа, $м^3/с$.

3.3.3 Осаждение в инерционном поле

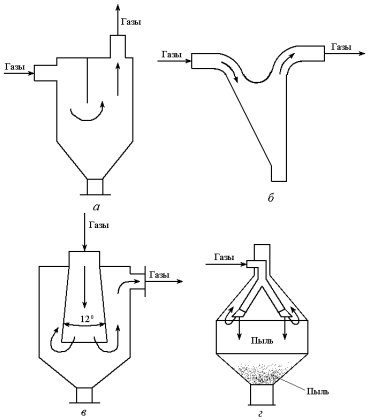
При резком изменении направления движения газового потока частицы пыли под действием инерционных сил будут стремиться двигаться в прежнем направлении и в дальнейшем могут быть выделены из этого потока. На этом принципе работает целый ряд пылеуловителей (ПУ).

Камера с перегородкой по эффективности не намного отличается от ПОК, но имеет более высокое гидравлическое сопротивление (рис. 3.4 а).

Плавный поворот в камере позволяет снизить гидравлическое сопротивление (рис. 3.4 б).

В камере с расширяющимся конусом частицы пыли подвергаются дополнительному усилию, что обеспечивает дополнительное ускорение порядка g/3. Снижается вторичный унос частиц. Скорость газа в свободном сечении камеры 1 м/с, во входной трубе 10 м/с. Частицы размером более 25-30 мкм улавливаются на 65–85 % (рис.3.4 в).

Эффективность ПУ с заглубленным бункером, в зависимости от скорости газов на входе (5–15 м/с) составляет 50–80 % (рис. 3.4 г).



а – камера с перегородкой; *б* – камера с плавным поворотом газового потока; *в* – камера с расширяющимся конусом; *г* – камера с заглубленным бункером

Рисунок 3.4 – Инерционные пылеуловители

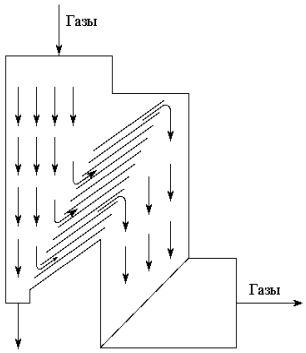


Рисунок 3.5 – Жалюзийный пылеуловитель

Принцип внезапного изменения направления газового потока при столкновении с решеткой, состоящей из наклонных пластин, использован в ПУ жалюзийного типа. Широко применяется для предварительной очистки газов перед циклонами или перед рукавными фильтрами. В нем около 90 % газов частично очищаются от пыли при прохождении через жалюзи, а остальной газовый поток с уловленной пылью отводится на очистку в циклон (рис. 3.5).

Скорость газов 12-15 м/с. Гидравлическое сопротивление решетки 100-500 Па. Применяется для улавливания частиц пыли крупнее 20 мкм. Недостатки: износ пластин решетки при высокой концентрации и возможность образования отложений при охлаждении газов до точки росы.

3.3.4 Осаждение в центробежном поле

Этот способ разделения неоднородных пылегазовых смесей более эффективен, чем гравитационное осаждение, поэтому он применяется для отделения более мелких (до 5 мкм) частиц пыли.

Соотношение сил (центробежной $F_ц$ и тяжести $F_т$) определяется фактором разделения $K_р$:

$$K_р = F_ц / F_т = w^2 / rg$$

где w – линейная скорость, м/с; r - радиус вращения, м

При аппаратурном оформлении процессов разделения неоднородных систем в центробежном поле применяют два принципа: вращение пылегазового потока в неподвижном аппарате (циклон); движение пылегазового потока во вращающемся роторе (центробежный ротационный пылеуловитель).

В обоих случаях на разделение кроме сип тяжести и центробежных сил значительное влияние оказывают инерционные силы.

Запыленные газы подаются в циклоны через тангенциальные или аксиальные завихрители и совершают внутри аппаратов сложное вращательно-поступательное движение. На частицы, взвешенные в потоке внутри циклона, действует сила инерции, которая стремится сместить их с криволинейных линий тока по касательным, направленным под некоторым углом вниз и к стенке корпуса. Частицы, соприкасающиеся с внутренней поверхностью стенки, под действием сил тяжести, инерции и опускающегося газового потока скользят вниз и попадают в пылеприемник (бункер). Частицы, не достигшие стенки, продолжают движение по криволинейным линиям тока и могут быть вынесены из циклона газовым потоком, который может захватить и некоторое количество осевших в бункер частиц.

Упрощенно считая, что траектории движения взвешенных частиц близки к окружностям, можно величину возникающей силы инерции принять пропорциональной квадрату тангенциальной скорости, массе частиц и обратно пропорциональной радиусу вращения. Так, при радиусе вращения менее метра и тангенциальной скорости в пределах 10-.15 м/с сила инерции на порядок превосходит силу тяжести. По этой причине сепарация

частиц в циклонах происходит намного интенсивнее, чем в гравитационных осадителях.

Поскольку инерционная сила пропорциональна массе, то мелкие частицы улавливаются в циклонах плохо. Степень очистки аэрозолей с размерами частиц свыше 10 мкм находится в пределах 80-95%, а более мелких частиц - намного хуже. Увеличение эффекта осаждения частиц за счет уменьшения диаметра циклона и повышения скорости потока возможно до некоторых пределов, ограниченных техническими и экономическими факторами, такими как рост энергетических затрат, ухудшение очистки вследствие повторного захвата отсепарированных частиц, абразивный износ, увеличение металлоемкости и другими.

В промышленной практике наибольшее распространение получили циклоны НИИОГаз, которые делятся на высокопроизводительные и высокоэффективные (рис. 3.6 а,б).

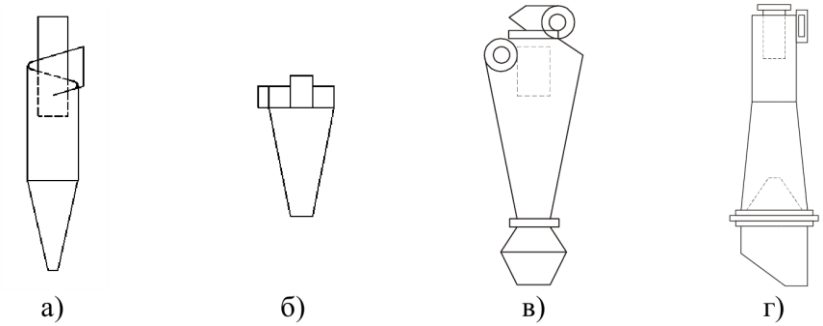
К аппаратам первого типа относятся цилиндрические циклоны НИИОГаз марки ЦН типа ЦН-11, ЦН-15, ЦН-15у, ЦН-24. Особенностью аппаратов этой группы является удлиненность цилиндрической части, угол наклона входного патрубка соответственно 11°, 15° и 24° и одинаковое отношение диаметра выхлопной трубы к диаметру циклона, равное 0,59. Диаметр циклонов не превышает 2000 мм, отличается небольшим гидравлическим сопротивлением, высокой производительностью.

К аппаратам второго типа относятся конические циклоны НИИОГаз марки С типа СДК-ЦН-33, СК-ЦН-34 и СК-ЦН-22. Они отличаются длинной конической частью, спиральным входным патрубком и малым отношением диаметров выхлопной трубы к корпусу циклона. Диаметр циклона не превышает 3000 мм, потери давления выше, чем в цилиндрических.

Кроме циклонов НИИОГаз в промышленной практике используются циклоны СИОТ (Свердловский институт охраны труда), ВЦНИИОТ, ЛИОТ (Ленинградский институт охраны труда), ЦКТИ и пр. (рис. 3.6 в, г).

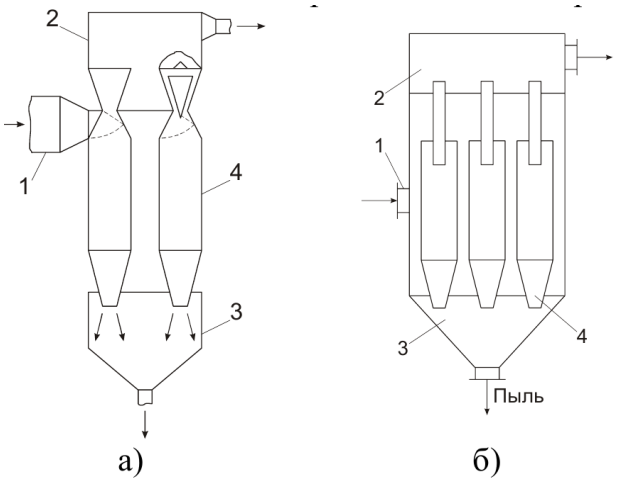
При создании систем пылеочистки применительно к большим или меняющимся расходам газовых потоков возникает проблема повышения единичных мощностей циклонной аппаратуры. С увеличением габаритных размеров циклонов, с одной стороны, падает эффективность пылеулавливания, а с другой –

возрастает строительная высота установки. Эту проблему можно решить групповой или батарейной компоновкой циклонов (рис. 3.7).



а – цилиндрический циклон; б – конический циклон,
в – циклон СИОТ, г – циклон ВЦИИИОТ

Рисунок 3.6 – Основные типы конструкций циклонов



а) групповой; б) батарейный
1 – входной патрубок; 2 – камера обеспыленных газов; 3 – бункер;
4 – циклонный элемент

Рисунок 3.7 – Конструкции циклонов

При больших расходах очищаемых газов применяют групповую компоновку циклонов. Это позволяет не увеличивать диаметр циклона, что положительно сказывается на эффективности очистки.

Батарейные циклоны - объединение большого числа малых циклонов (мультициклонов) диаметром 150-250 мм в группу. Снижение диаметра циклонного элемента преследует цель увеличения эффективности очистки. В мультициклоне батарея циклонных элементов размещена в общем корпусе, имеющем общий коллектор для подвода и отвода газов и общий бункер для сбора пыли. Ось циклонных элементов может располагаться вертикально или наклонно. Для закручивания газового потока применяют элементы с направляющими аппаратами типа «винт» или «розетка».

Представляют интерес и так называемые прямоточные циклоны (с нижним выводом очищенного газа), основные преимущества которых состоят в малом гидравлическом сопротивлении и возможности компоновки пылеулавливающих устройств.

Достоинствами циклонов являются:

- отсутствие движущихся частей в аппарате;
- надежность работы при высоких температурах (до 500 ^{o}C) и при высоких давлениях;
- возможность улавливания абразивных материалов при защите внутренних поверхностей циклонов специальными покрытиями;
- улавливание пыли в сухом виде;
- почти постоянное гидравлическое сопротивление аппарата;
- простота изготовления;
- сохранение высокой фракционной эффективности при увеличении запыленности газов.

Недостатки циклонов:

- высокое гидравлическое сопротивление 1250-1500 Па;
- низкая эффективность улавливания частиц размером менее 5 мкм;
- невозможность использования для улавливания слипающейся пыли.

Предварительный выбор типа циклона осуществляют в соответствии с оценкой комплекса показателей (экономичности, эффективности и особенностей компоновки) для основных типов циклонов и нормалей НИИОГаза, а также с учетом заданной производительности по газу.

Обычно существует следующий порядок расчета циклонов:

а) по производительности выбирают тип циклона, работающего в оптимальных условиях (при $\Delta P/\rho$=500-750 $м^2/с^2$);

б) по опытным или промышленным данным определяют гидравлическое сопротивление ΔP;

в) для рассчитанного значения ΔP строят кривую фракционной эффективности $\eta=f(d_ч)$;

г) на основании распределения частиц по размерам (в исходном газовом потоке) и фракционной эффективности рассчитывают общую эффективность пылеулавливания;

д) находят распределение частиц по размерам в осажденной пыли;

е) определяют распределение частиц по размерам в пыли, вынесенной из циклона газовым потоком;

ж) сравнивают расчетную эффективность с заданной, и если она не обеспечивается, то подбирают батарейный циклон, состоящий из нескольких циклонов, работающих параллельно, и расчет повторяют.

Особое место в газоочистительной технике занимают вихревые пылеуловители (ВПУ), которые также относятся к прямоточным аппаратам центробежного действия. Они позволяют извлекать из вентиляционных выбросов до 99 % пыли с заметным содержанием мелкодисперсных частиц диаметром 3-5 мкм. ВПУ получили широкое распространение для очистки газов после мельниц, сушилок, а также в горнорудной промышленности.

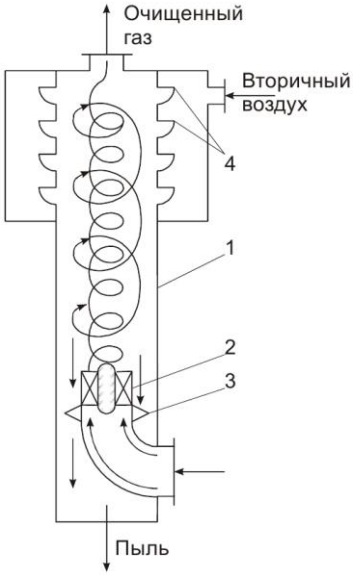
Основным отличием вихревых пылеуловителей от циклона является наличие вспомогательного закручивающего газового потока.

Применяют два вида вихревых пылеуловителей: сопловые (рис. 3.8) и лопаточные.

В аппарате того и другого типа запыленный газ поступает в камеру через входной патрубок с завихрителем типа «розетка» и

обтекателем. В кольцевом пространстве между корпусом аппарата и входным патрубком расположена подпорная шайба, которая обеспечивает безвозвратный спуск пыли в бункер.

В вихревом аппарате соплового типа запыленный поток закручивается лопаточным завихрителем и двигается вверх, подвергаясь при этом воздействию вытекающих из тангенциально расположенных сопел струй вторичного газового потока. Под действием центробежных сил взвешенные в потоке частицы отбрасываются к периферии, а оттуда - в возбуждаемый струями вихревой поток вторичного газа, направляющий их вниз в кольцевое межтрубное пространство. Обтекатель направляет поток газа к периферии. Пылевые частицы за счет воздействия центробежных сил перемещаются из центральной части потока к периферии.



1 – камера; 2 – лопаточный завихритель; 3 – подпорная шайба; 4 – сопла

Рисунок 3.8 – Вихревой пылеуловитель соплового типа

Далее процесс в аппаратах двух видов несколько отличается. В сопловом аппарате на запыленный поток воздействуют струи вторичного воздуха (газа), выходящие из сопел, расположенных тангенциально. Поток переходит во вращательное движение.

Отброшенные под действием центробежных сил к стенкам аппарата пылевые частицы захватываются спиральным потоком вторичного воздуха (газа) и вместе с ним движутся вниз в бункер. Здесь частицы пыли выделяются из потока, а очищенный воздух (газ) снова поступает на очистку.

Вихревой пылеуловитель лопаточного типа отличается тем, что вторичный поток вводится в верхней части аппарата через завихритель.

В качестве вторичного воздуха в ВПУ может использоваться свежий атмосферный воздух, часть очищенного или запыленного воздуха Расход вторичного газа составляет 30-35% от первичного.

Достоинствами ВПУ являются:

- более высокая эффективность улавливания высокодисперсной пыли;
- отсутствие абразивного износа внутренних поверхностей аппарата;
- возможность очистки газов с более высокой температурой за счет использования вторичного холодного воздуха;
- возможность регулирования процесса сепарации пыли за счет изменения количества вторичного газа.

Недостатки ВПУ:

- необходимость дополнительного дутьевого устройства;
- повышение общего количества газа, проходящего через аппарат; сложность аппаратурного оформления

К центробежным пылеуловителям относятся динамические (ротационные) пылеуловители. В этих аппаратах очистка газа от пыли осуществляется за счет центробежных сил и сил Кориолиса, возникающих при вращении рабочего колеса. Динамические ПУ помимо осаждения частиц пыли из газового потока выполняют роль тягодутьвого устройства.

В аппаратах типа ЦРП (центробежные ротационные ПУ) улавливаемые частицы перемещаются в направлении, обратном

движению газов в вентиляторе (рис. 3.9). Очищаемые газы всасываются через отверстия, расположенные на боковой поверхности вращающегося барабана. В пограничном споe частота вращения пылегазового потока достигает окружной частоты вращения барабана. Благодаря этому частицы пыли выделяются из газового потока в радиальном направлении.

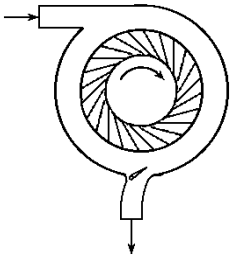


Рисунок 3.9 – Центробежный ротационный пылеуловитель

Наибольшее распространение из динамических пылеуловителей получил дымосос-пылеуловитель (ДП), который чаще всего комплектуется в паре с циклоном. ДП применяется для очистки дымовых газов малых котельных, в литейных производствах для очистки аспирационных выбросов и на асфальтобетонных заводах для очистки газов сушильных барабанов.

Преимущества динамических пылеуловителей по сравнению с другими центробежными аппаратами заключается в компактности, сокращении металлоемкости, совмещении в одном устройстве дымососа и сепаратора.

Недостатками является опасность абразивного износа лопаток дымососа, возможность образования отложений на лопатках, сложность в изготовлении.

3.3.5 Фильтрование аэрозолей

В основе работы пористых фильтров всех видов лежит процесс фильтрации газа через пористые перегородки - фильтрующую среду, в ходе которого твердые или жидкие частицы, взвешенные в газе, задерживаются в ней, и газ полностью проходит сквозь нее.

Применяемые в технике газоочистки фильтровальные перегородки могут быть разделены на *следующие типы*:

• гибкие пористые перегородки - тканевые материалы из природных, синтетических или минеральных волокон, нетканые волокнистые материалы (войлок, картон), пористые листовые материалы (губчатая резина, пенополеуретан, мембранные фильтры);

• полужесткие пористые перегородки - слои волокон, стружка, вязаные сетки, расположенные на опорных устройствах или зажатые между ними;

• жесткие пористые перегородки - зернистые материалы (пористая керамика или пластмасса, спеченные или спрессованные порошки металлов), волокнистые материалы (слои из стеклянных или металлических волокон); металлические сетки и перфорированные листы;

• зернистые слои - слои из кокса, гравия, кварцевого песка.

В зависимости от назначения и величины входной и выходной концентрации фильтры можно разделить на *следующие классы*:

• промышленные (тканевые, зернистые, грубоволокнистые) фильтры для очистки промышленных газов с высокой концентрацией дисперсной фазы (до 60 г/м^3). Для удаления накапливающейся пыли фильтры этого класса имеют устройства для регенерации, позволяющие удерживать производительность на заданном уровне и возвращать ценные продукты в производство, фильтры этого класса как правило являются составной частью технологического оборудования;

• фильтры для очистки атмосферного воздуха (воздушные фильтры) используются в системах приточной вентиляции и кондиционирования воздуха. Они рассчитаны на работу при концентрации пыли менее 50 мг/м^3 часто при высокой скорости фильтрации (2,5-3 м/с). Фильтры этого класса бывают нерегенерируемые, а также периодически или непрерывно регенерируемые;

• фильтры тонкой очистки (высокоэффективные или абсолютные фильтры) предназначены дня улавливания с очень высокой эффективностью (выше 99 %) в основном субмикронных

частиц из промышленных газов и воздуха при низкой входной концентрации (менее 1 мг/м^3) и малой скорости фильтрации (менее 10 см/с). Такие фильтры применяют для улавливания особо токсичных частиц, а также для тонкой очистки воздуха при проведении некоторых технологических процессов или в особо чистых помещениях, в которых воздух служит рабочей средой, обычно эти фильтры не подвергают регенерации.

3.3.5.1 Рукавные фильтры

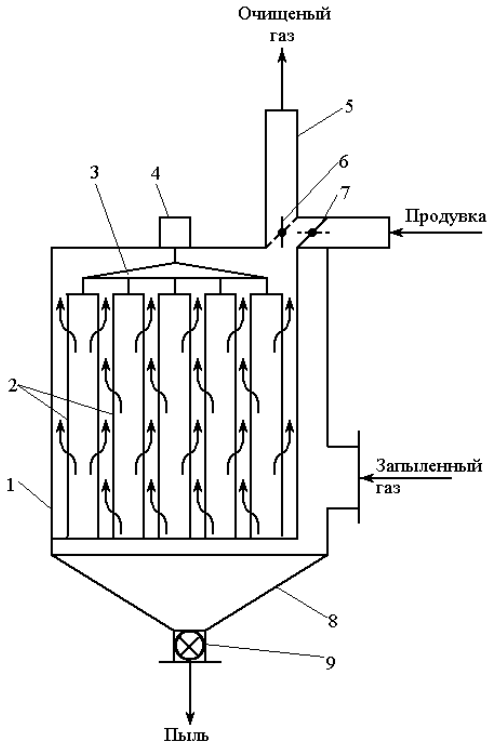
С целью увеличения фильтрующей поверхности в единице объема ПУ ткани обычно придают форму мешков круглого, овального и др. сечения различных размеров. Наиболее распространены ПУ, в которых ткань используется в виде цилиндрических мешков - рукавов. Такие ПУ называют рукавными фильтрами.

Ткани, используемые в качестве фильтровальных перегородок, должны удовлетворять следующим *требованиям*:

- высокая пылеемкость при фильтрации и способность удерживать после регенерации такое количество пыли, которое достаточно для обеспечения высокой эффективности очистки от тонкодисперсных частиц;
- сохранение оптимально высокой воздухопроницаемости в равновесно запыленном состоянии;
- высокая механическая прочность и стойкость к истиранию при изгибах;
- стабильность размеров и свойств при повышенной температуре и агрессивном воздействии среды;
- способность к легкому удалению накопленной пыли;
- низкая стоимость.

Важную роль играет способ, интенсивность регенерации ткани, их соответствие свойствам ткани, а также свойствам и начальной концентрации улавливаемой пыли.

Рукавные фильтры по способу ввода очищаемого воздуха в рукав подразделяют на противоточные - с вводом воздуха снизу через бункер и прямоточные - с вводом воздуха сверху.



1 – корпус; 2 – рукава; 3 – рама; 4 – встряхивающий механизм;
5 – коллектор очищенного газа; 6, 7 – клапаны; 8 – бункер; 9 – шнек

Рисунок 3.10 – Схема рукавного фильтра

В рукавном противоточном фильтре (рис. 3.10) в корпусе 1 расположены рукава 2 из фильтровальной ткани. Верхние концы рукавов закрыты и подвешены к раме 3, соединенной со встряхивающим механизмом 4, установленном на крышке фильтрационной камеры. Нижние концы рукавов закреплены замками на патрубках распределительной решетки. На крышке корпуса находится коллектор очищенного газа 5 и клапаны 6 (для вывода очищенного газа) и 7 (для подвода воздуха для обратной продувки). На крышке корпуса размещается распределительный механизм, с помощью которого отдельные секции

фильтра через определенные промежутки времени автоматически отключаются для очистки ткани от накопившейся пыли. Бункер 8 для сбора пыли разделен вертикальными перегородками и снабжен шнеком 9 для выгрузки пыли.

Скорость фильтрования газа через фильтровальную перегородку сравнительно невелика: от 0,007 до 0,08 $м^3/м^2*с$ при условии непрерывной регенерации ткани.

Число рукавов велико и устанавливаются они плотно. Диаметр рукавов 135-350 мм, однако известны конструкции, в которых они достигают 600 мм. Длина рукавов обычно 2400-3500 мм, а в некоторых ПУ превышает 10 м. Максимальное отношение длины рукава к диаметру равно 50:1.

Прямоточные рукавные фильтры распространены менее, чем противоточные. В этих фильтрах воздух водится в верхнюю часть корпуса и по подводящим коллекторам поступает в верхний открытый торец рукава, нижний конец которого сообщается с пылесборным бункером. Фильтруясь через стенки рукавов, воздух оставляет на их поверхности мелкую пыль, крупная пыль свободно падает в бункер, в меньшей степени загружая ткань рукавов, чем это происходит в противоточных фильтрах. Это отличие прямоточных фильтров является немаловажным: скорость вертикального потока в нижнем сечении противоточных рукавов составляет более 1 м/с, вследствие чего занесенные туда крупные частицы не имеют возможности выпасть в бункер и витают до тех пор, пока не осядут на ткани, увеличивая сопротивление фильтра.

Важную роль играет способ, интенсивность регенерации ткани, их соответствие свойствам ткани, а также свойствам и начальной концентрации улавливаемой пыли. Регенерация увязывается также с газовой нагрузкой на ткань. Совокупность параметров, действующих в ходе тканевой фильтрации, результируется в остаточной запыленности.

Для тканевых фильтров характерно следующее явление: при начале фильтрации газа через совершенно чистую ткань в первые мгновения наблюдается "проскок" наиболее тонких частиц. Он прекращается, как только на ткани осядет некоторое количество частиц, резко повышающих задерживающую способность ткани. Регенерация должна быть такой, чтобы этот до-

полнительный фильтрующий слой не разрушался - иначе проскок будет иметь место после каждого периода регенерации, и общая остаточная запыленность возрастает.

Существуют различные способы регенерации рукавных фильтров.

Обратная продувка применима для пылей, которые легко сбрасываются с ткани. Может производиться как воздухом, так и очищенным от пыли газом. Объем продувочного воздуха 7-10 % от объема очищаемого газа.

Импульсная регенерация осуществляется периодической подачей внутрь каждого рукава импульсов сжатого воздуха (при условии, что в период фильтрации газ движется снаружи внутрь рукава, т.е. слой осажденной пыли формируется на наружной стороне рукава). Импульс производит двойное действие: продувает рукав и резко встряхивает его.

Регенерация механическим встряхиванием часто применяется в сочетании с обратной продувкой, но во многих случаях применяется самостоятельно.

При струйной продувке продувочный воздух подается на ткань из кольцевой трубки-каретки, медленно движущейся вдоль рукава. Позволяет регенерировать толстую и плотную ткань любой фактуры, повысить скорость фильтрации до 4-4,5 м/мин, остаточная запыленность может быть снижена до 1,0-5,0 мг/м^3. Недостаток - сложная кинематика механизма перемещения каретки.

Расчет рукавных фильтров сводится к определению общей поверхности фильтрации F (м ^{2}) и числа фильтров или числа секций:

$$F = F\ раб. + F\ рег. = (V + Vпр) / q_ф + F\ рег.$$

где F раб. – поверхность фильтрации в одновременно работающих секциях, м^2;

F рег. – поверхность фильтрации в регенерируемой секции, м^2;

V – объемный расход очищаемых газов с учетом подсоса воздуха в фильтр, м^3/мин;

Vпр. – объемный расход продувочного воздуха, м^3/мин;

$q_ф$ – допустимая удельная газовая нагрузка , м^3/ (м^2. мин)

Число необходимых фильтров или секций n:

$$n = F / F1,$$

где F1 – фильтрующая поверхность всех рукавов, установленных в одном фильтре или секции.

Величина подсоса воздуха для всасывающих фильтров составляет 10 % от количества газов, поступающих на очистку.

$$Vnp / V = 1,3 - 2.$$

Периоды работы фильтра между регенерацией встряхиванием или продувкой ориентировочно можно определить в зависимости от входной запыленности:

Входная запыленность, г/м^3	5	10	20
Периоды между регенерацией, мин	10-12	8-9	4-7

3.3.5.2 Фильтры тонкой очистки

В связи с развитием таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, радиоэлектроника, точное приборостроение, промышленная микробиология и пр. разработаны волокнистые фильтры и материалы, способные обеспечить тонкую очистку больших объемов газа и воздуха от твердых частиц всех размеров, включая субмикронные. Это вызвано необходимостью очистки радиоактивных или других высокотоксичных аэрозолей, а также обеспечения ряда технологических процессов в рабочих помещениях совершенно свободным от обычной атмосферной пыли воздухом.

Для улавливания высокодисперсных аэрозолей с эффективностью не менее 99 % по наиболее проникающим частицам (размером 0,05-0,5 мкм) широко применяются фильтрующие материалы в виде тонких листов или объемных слоев из тонких или ультратонких волокон (диаметром менее 2 мкм). Скорость фильтрации в них 0,01-0,15 м/с, сопротивление чистых фильтров 200-300 Па, а забитых пылью 700-1500 Па. Улавливание частиц происходит в основном за счет броуновской диффузии и эффекта касания, поэтому очень важно для их изготовления использовать волокна диаметром 0,1-1 мкм.

Регенерация отработанных фильтров тонкой очистки как правило нерентабельна или невозможна. После работы в течение 0,5-3 лет они подлежат замене. Входная концентрация пыли

не должна превышать 0,5 мг/м^3; при увеличении концентрации срок службы фильтров сокращается.

Как правило, перед фильтрами тонкой очистки устанавливаются более простые по конструкции пылеулавливающие аппараты для снижения концентрации до 0,5 мг/ м^3.

В качестве тонковолокнистых сред широкое распространение получили фильтрующие материалы типа ФП (фильтры Петрянова) из полимерных смол. Они представляют собой слои синтетических волокон диаметром 1-2,5 мкм, нанесенные в процессе получения на марлевую подложку из скрепленных между собой более толстых волокон. В качестве полимеров для ФП чаще всего используются перхлорвинил (ФПП) и диацетатцеллюлоза (ФПА). Материалы ФП характеризуются высокими фильтрующими свойствами. Малая толщина слоев ФП (0,2-1 мм) дает возможность получать поверхность фильтрации до 100-150 м^2 в расчете на 1 м^3 аппарата.

Оптимальная конструкция фильтров тонкой очистки должна отвечать следующим основным требованиям:

- наибольшей поверхностью фильтрации при наименьших габаритах;
- минимальному сопротивлению;
- возможности более удобной и быстрой компоновки;
- герметичности групповой сборки отдельных элементов.

Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют рамочные фильтры (рис. 3.11). Фильтрующий материал в виде ленты укладывается между П-образными рамками, чередующиеся при сборке пакета открытыми и закрытыми сторонами. Между соседними слоями материала устанавливаются гофрированные разделители, чтобы не допустить примыкания их друг к другу. Рамки, разделители, боковые стенки корпуса могут быть из различного материала: фанеры, винипласта, алюминия, нержавеющей стали. Загрязненные газы поступают в одну из открытых сторон фильтра, проходят через материал и выходят с противоположной стороны.

Кроме фильтров с прямыми рамками-разделителями выпускаются фильтры марки Д-КЛ, представляющие собой набор цельноштампованных гофрированных рамок-разделителей из винипластовой пленки, имеющих форму клиньев. Такая форма

рамок позволяет увеличить фильтрующую поверхность в единице объема аппарата более чем на 25 %.

3.3.5.3 Зернистые фильтры

При наличии влажных газов или слипающихся пылей использование для очистки газов тканевых фильтров нецелесообразно из-за возможного залипания рукавов.

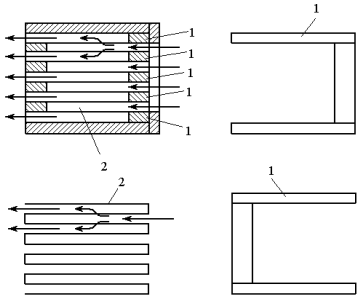
В таких ситуациях в качестве альтернативного варианта аппаратурного оформления процесса пылегазоочистки можно выбрать зернистые фильтры. Оптимальные области применения этих ПУ - высокотемпературная очистка газов без предварительного охлаждения с утилизацией тепла и сухая комплексная очистка от пыли и газообразных примесей с насыпным слоем адсорбента или катализатора.

Преимущества таких фильтров состоят в невысокой стоимости и доступности материалов, возможности работы с высокотемпературными и агрессивными средами при значительных механических нагрузках и перепадах давления.

Недостатки аппаратов: периодичность действия, громоздкость, небольшая производительность и несовершенство некоторых узлов, например устройств регенерации фильтрующего слоя.

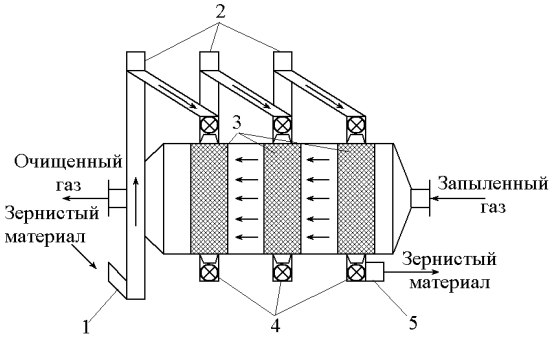
Зернистые фильтры делятся на две группы: насыпные и жесткие пористые. В насыпных (насадочных) фильтрах фильтрующий слой состоит из элементов (гранул, кусков), не связанных друг с другом. Это фильтры с неподвижным насыпным зернистым слоем, с подвижным слоем при гравитационном перемещении сыпучей среды (рис.3.12), а также с псевдоожижженным слоем фильтрующего материала.

В жестких пористых фильтрах зерна прочно связаны между собой в результате спекания, прессования или склеивания и образуют прочную неподвижную систему. К ним относится пористая керамика, пористые металлы, пористые пластмассы. Регенерацию проводят продуванием воздуха в обратном направлении, пропусканием жидких растворов в обратном направлении, пропусканием горячего пара, простукиванием или вибрацией трубной решетки с элементами.



1 – трехсторонняя рамка; 2 – фильтровальная перегородка (ткань ФП)

Рисунок 3.11 – Рамочный фильтр с тканью ФП



1 – короб для подачи зернистого материала; 2 – питатель;
3 –фильтрующие слои; 4 – затворы;
5 – короб для вывода фильтрующего материала

Рисунок 3.12 – Фильтр с движущимися слоями зернистого материала

3.3.5.4 Мокрые фильтры-туманоуловители

Принцип действия волокнистых и сеточных фильтров-туманоуловителей (ТУ) основан на захвате жидких частиц волокнами при пропускании туманов через волокнистый слой с непрерывным выводом из него уловленной жидкости.

Отличительной особенностью фильтров-ТУ является коалесценция уловленных жидких частиц при контакте с поверхно-

стью волокон и образование на них пленки жидкости, удаляющейся по мере накопления из слоя в виде струек или крупных капель, перемещающихся внутри слоя и с тыльной стороны под действием силы тяжести, увлечения газовым потоком или капиллярных сил. При этом обычно не требуется никаких механических воздействий на фильтрующие слои, т.е. фильтры работают с постоянным сопротивлением в стационарном режиме саморегенерации (самоочищения).

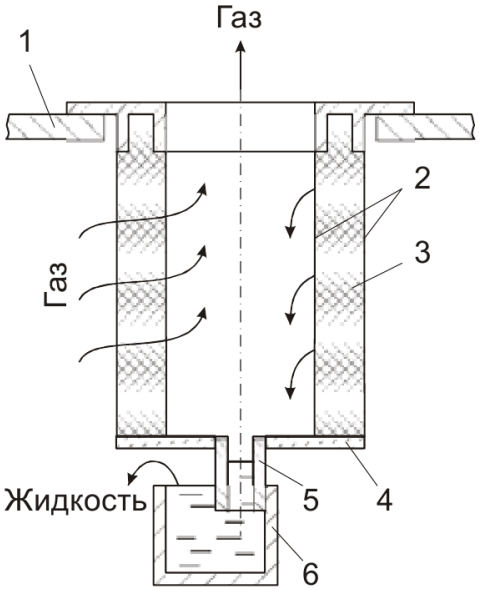
Существенный недостаток фильтров-ТУ – возможность зарастания при наличии в тумане значительного количества твердых частиц и при образовании в слое нерастворимых солевых отложений за счет взаимодействия солей жесткости воды с кислыми газами.

В соответствие с основным механизмом осаждения частиц фильтры-ТУ разделяют на низкоскоростные (скорость менее 0,2 м/с), работающие в режиме осаждения частиц за счет диффузии и касания и использующие тонкие волокна, и высокоскоростные, т.е. инерционные фильтры на основе грубых волокон и объемных сеток.

Применять тонковолокнистые фильтры с диаметром волокон менее 5 мкм для очистки промышленных туманов нерационально вследствие высокого гидравлического сопротивления, низкой скорости вывода жидкости, быстрого зарастания твердыми примесями и низкой эффективности из-за вторичной генерации тумана. Как установлено, оптимальными составами являются смеси волокон с определенным соотношением грубых и тонких. Грубые упругие волокна обеспечивают равномерное объемное распределение более тонких, увеличивают скорость вывода жидкости из слоя, придают слою механическую прочность и стабильность, обеспечивая возможность работы более тонким волокнам по всей глубине слоя.

Одна из конструкций низкоскоростного фильтрующего элемента (рис. 3.13) состоит из двух соосно расположенных цилиндрических сеток из проволоки диаметром 3,2 мм, приваренных к дну и входному патрубку-фланцу. Пространство между сетками заполнено волокном, дно элемента оборудовано трубкой, погруженной в стакан - гидрозатвор, из которого жидкость

перетекает в корпус. В одном корпусе может монтироваться от 1 до 50-70 элементов.



1 – опорная перегородка; 2 – сетки; 3 – стекловолокнистый слой; 4 – дно; 5 – трубка гидрозатвора; 6 – стакан

Рисунок 3.13 – Цилиндрический фильтрующий элемент

С повышением скорости фильтрации габариты волокнистых фильтров-ТУ уменьшаются, снижается и стоимость аппаратов. При этом определяющим механизмом осаждения частиц становится инерционный, эффективность проявления которого резко растет с увеличением скорости фильтрации.

Высокоскоростные ТУ фирмы Monsanto типа H-V и S-C выполнены в виде плоских элементов, в которых волокно уложено между решетками.

В установках большой производительности они смонтированы в многогранном опорном каркасе, снизу которого расположен поддон конической формы для уловленной жидкости. Фильтры типа H-V предназначены для очистки грубодисперсных туманов, а типа S-C – только для сепарации брызг. Реко-

мендуемые скорости фильтрации составляют 120-150 м/мин при эффективности улавливания частиц менее 3 мкм при гидравлическом сопротивлении 1500-2000 Па.

Для фильтрующих слоев наиболее пригодны иглопробивные нетканые полотна (войлоки), например, из полипропилена. Эти войлоки успешно применяют для улавливания туманов разбавленных и концентрированных кислот и крепких щелочей. Разработано несколько типов конструкций фильтров, оснащаемых полипропиленовыми и лавсановыми иглопробивными материалами. Самоочищающийся сернокислотный ТУ представляет собой цилиндрический фильтрующий элемент, установленный в слой уловленной кислоты. Фильтрующий элемент представляет собой перфорированный или решетчатый барабан с глухой крышкой. Соосно с ним установлен брызгоулавливающий элемент большего диаметра. На решетчатом барабане крепится пакет из винипластовых сеток или складчатый грубоволокнистый войлок толщиной 3-5 мм.

Для улавливания жидких частиц размером более 5 мкм используются сеточные брызгоуловители. Они состоят из пакетов вязаных металлических сеток из проволоки диаметром 0,2-0,3 мм, которые при высокой нагрузке и большой скорости потока устойчиво сохраняют форму и размеры ячеек. Материалом для сеток служат легированные стали, сплавы коррозионностойких металлов, фторопластовое моноволокно. Сетки гофрируют, (высота гофр 3-10 мм) и с целью получения максимальной пористости слоя укладывают в пакеты толщиной 50-300 мм.

Для аппаратов диаметром менее 2 м сетки свертывают в цилиндрические элементы (насадка Гудлое). Для аппаратов большого диаметра пакеты изготавливают стандартных размеров и форм для монтажа через люки.

3.3.6 Осаждение в электрическом поле

При поступлении пылегазовой системы в неоднородное электрическое поле в местах с большим напряжением образуются ионы, которые движутся в направлении осадительного электрода под действием сил поля. Эти ионы при движении поглощаются частицами пыли, увеличивая их заряд. Заряженные час-

тицы будут двигаться к осадительному электроду и оседать на нем.

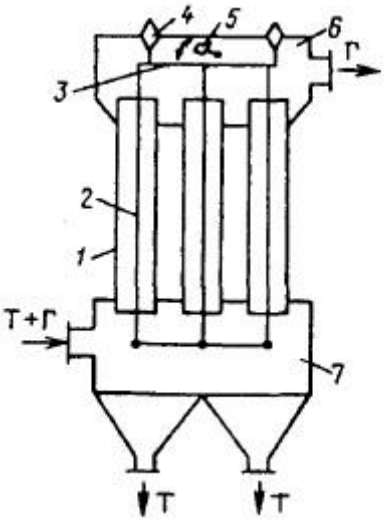
Электрическая очистка газов имеет следующие основные особенности:

- в зависимости от конкретных условий и требований можно сконструировать ЭФ на любую степень очистки (до 99,9 %) и на широкий диапазон производительности (от нескольких куб. м/час до нескольких млн. куб. м/ч);
- ЭФ обладают наименьшим гидравлическим сопротивлением из всего известного оборудования для очистки газов;
- ЭФ конструируют для работы как при атмосферном, так и при давлениях выше и ниже атмосферного;
- концентрация взвешенных частиц в очищаемых газах может колебаться от долей г/куб. м до 50 г/куб. м и более, а их температура может достигать 500 ^{o}C и выше; очистка газов может быть как сухой, так и мокрой;
- ЭФ улавливают частицы размером от 100 до 0,01 мкм;
- ЭФ могут выполняться из материалов, стойких к кислотам, щелочам и другим агрессивным веществам;
- процесс очистки газов в ЭФ можно полностью автоматизировать;
- расход электроэнергии на очистку газов обычно меньше, чем при применении газоочистных аппаратов других типов.

Установка для электроочистки включает обычно электрофильтр и преобразовательную подстанцию с соответствующей аппаратурой (рис. 3.14).

Конструкцию электрофильтра конкретного назначения в основном определяют технологические условия его работы: состав и свойства очищаемых газов и содержащихся в газах взвешенных частиц, температура, давление и влажность очищаемых газов, требуемая степень очистки и др.

Электрофильтры классифицируют по способу удаления осажденных частиц (сухие и мокрые); по числу полей или секций, из которых состоит активная зона ЭФ (одно- и многопольные или одно и многосекционные); по направлению хода газа в активной зоне (горизонтальные и вертикальные); по типу электродной системы (пластинчатые и трубчатые осадительные электроды).



1 – осадительный электрод; 2 – коронирующий электрод; 3 – рама; 4 – высоковольтный изолятор; 5 – встряхивающее устройство; 6 – верхняя камера; 7 – сборник пыли

Рисунок 3.14 – Электрофильтр

Наиболее распространенный тип сухих ЭФ – многопольный горизонтальный ЭФ. При наличии нескольких последовательных полей улучшаются условия улавливания благодаря возможности дифференцировать электрический режим и режим встряхивания электродов по полям.

Вертикальные электрофильтры в большинстве своем – однопольные, что значительно ограничивает их применение для сухого пылеулавливания из-за относительно низкой эффективности. Вместе с тем вертикальные однопольные ЭФ широко используют как мокрые аппараты. Вертикальные многопольные аппараты применяют редко из-за конструктивной сложности.

Значительное влияние на конструкцию и условия работы ЭФ оказывает тип используемых в них осадительных электродов. Пластинчатые электроды используют в горизонтальных и вертикальных ЭФ, а трубчатые – только в вертикальных. ЭФ с трубчатой электродной системой обеспечивают лучшие, по

сравнению с пластинчатой, условия улавливания частиц благодаря лучшим характеристикам электрического поля, а также благодаря отсутствию пассивных зон. Однако обеспечить хорошее встряхивание трубчатых электродов сложно и поэтому их редко применяют в сухих ЭФ; в мокрых ЭФ они находят широкое применение.

Следовательно, можно выделить три основных конструктивных типа электрофильтра: горизонтальный пластинчатый, вертикальный пластинчатый, вертикальный трубчатый; каждый из этих типов может быть использован как мокрый или сухой аппарат.

Основными элементами ЭФ являются:

– узлы подвода, распределения и отвода очищаемых газов;

– корпус, а иногда каркас, где размещаются системы коронирующих и осадительных электродов;

– электроды коронирующие и осадительные;

– устройства для удаления уловленного продукта с электродов;

– устройства для вывода уловленного продукта из аппарата;

– изоляторные коробки – узла ввода в ЭФ тока высокого напряжения.

Равномерное распределение газов между параллельно работающими ЭФ или секциями, а также по сечению каждого ЭФ – обязательное условие их эффективной работы. Скорость газа в подводящих газопроводах во избежании осаждения в них пыли не должна быть менее 20 м/с. Входные и выходные участки газопроводов выполняют по возможности прямыми с плавными переходами. На входе в ЭФ устанавливают специальные газораспределительные устройства, на выходе – чаще всего делают плавный переход (конфузор) от сечения ЭФ к сечению газопровода или дымовой трубы.

В корпусе ЭФ размещаются осадительные и коронирующие электроды и собирается улавливаемый продукт. При использовании трубчатых осадительных электродов корпус иногда выполняют из двух частей: нижней – входной коробки с бункерами

и верхней – выходной коробки; трубчатые осадительные электроды в этом случае расположены открыто между коробками.

Для удаления осевшей пыли с электродов в мокрых ЭФ используются брызгала и форсунки, с помощью которых промывается поверхность электродов. В сухих ЭФ для удаления с электродов уловленного продукта применяют различные механизмы встряхивания: ударно-молотковый, пружинно-кулачковый, магнитно-импульсный, вибрационный.

Для вывода уловленного продукта из аппарата в сухих ЭФ применяют шиберные и дисковые затворы, мигалки, цепные транспортеры. В мокрых ЭФ жидкость выводится обычно без подсоса воздуха (при разряжении) или без пропуска газа наружу (при избыточном давлении) с помощью гидрозатворов, рассчитанных на разность давлений внутри и снаружи ЭФ.

Коронирующие электроды по принципу действия можно разделить на две группы:

-электроды не имеют фиксированных разрядных точек и при отрицательной короне точки разряда располагаются вдоль электрода на разном расстоянии друг от друга, коронирующие элементы выполняют круглого или более сложного сечения;

-электроды с фиксированными точками разряда по их длине, у них источниками разряда являются острия или шипы, расположенные на определенном расстоянии друг от друга. Изменяя расстояния между иглами или длину иглы, можно управлять коронным разрядом, поэтому электроды этого типа называют электродами с управляемым коронным разрядом. Типичным представителем электродов этой группы является обычная колючая проволока.

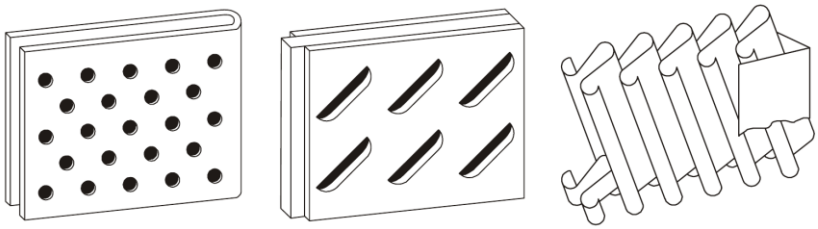
Коронирующие электроды 1 группы применяются в трубчатых и пластинчатых ЭФ, а 2 группы – только в пластинчатых. Коронирующие электроды размещают строго по осям трубчатых осадительных электродов. Коронирующие электроды подвешивают верхними концами к раме, расположенной над осадительными электродами и изолированной от корпуса ЭФ; к нижним концам электродов прикрепляют натяжные грузы. В нижней части их связывают рамой, расположенной под осадительными электродами. Коронирующие электроды пластинчатых

ЭФ размещают в плоской раме между осадительными электродами.

Осадительные электроды трубчатых ЭФ выполняют из труб круглого, квадратного или шестиугольного сечения диаметром 200-300 мм длиной 3-5 м. Осадительные электроды мокрых пластинчатых ЭФ представляют собой гладкие пластины. Осадительные электроды сухих пластинчатых ЭФ делятся на гладкие, коробчатые и желобчатые.

Гладкие электроды изготовляют в виде пластин из листового материала, вставленных в рамки в виде сеток, полос или прутков. Применяются при скорости газов не более 0,8-1 м/с, при больших скоростях наблюдается вторичный унос уловленной пыли.

Коробчатые электроды имеют внутреннюю полость для транспорта удаляемой с электродов пыли. Выполняются в виде коробки, наружные стенки которой, обращенные к КЭ, снабжены отверстиями различной конфигурации. Допустимая скорость газов – до 1,5 м/с. Наиболее широко из электродов этого типа в горизонтальных ЭФ применяется перфорированный электрод с круглыми отверстиями и карманный электрод с выштампованными навстречу газовому потоку под углом 40 ° карманами (3.15 а, б)



а) б) в)

а – перфорированный; б – карманный; в – желобчатый

Рисунок 3.15 – Осадительные электроды пластинчатых электрофильтров

Стремление исключить вторичный унос пыли даже при значительной скорости газового потока привело к созданию

электродов желобчатого типа. Они представляют собой желоба сложного профиля (U,C, Z, W-образные), установленные в жесткой раме наклонно под углом около 7 ° к вертикали таким образом, что их отогнутые края образуют наклонные желоба, по которым осаждающаяся пыль ссыпается в бункер ЭФ (рис. 3.15 в).

Теоретическую степень очистки газов η в ЭФ определяют по формулам:

для трубчатого ЭФ $\eta = 100\,(1 - e)^{-2\,W_ч L / W_г R}$

для пластинчатого ЭФ $\eta = 100\,(1 - e)^{-W_ч L / W_г h}$

где $W_ч$ – скорость движения частиц к осадительным электродам (скорость дрейфа частиц), м/с;

$W_г$ – скорость газа в активном сечении ЭФ, м/с;

L – активная длина ЭФ, т.е. протяженность электрического поля в направлении хода газов, м;

R – радиус трубчатого ЭФ, м;

h – расстояние между коронирующими электродами и пластинчатым осадительным электродом, м

В пределах применимости формулы Стокса $W_ч$ рассчитывается:

для частиц $d > 1$ мкм $W_ч = 0{,}118 * 10^{-10}\, E^2 d / 2\mu$

$d < 1$ мкм $W_ч = 0{,}17 * 10^{-11}\, E\, Ск / \mu$

где E – напряженность электрического поля в ЭФ, В/м;

d – диаметр частицы, м; μ – вязкость газа, Па*с;

Ск – поправка Кенингема - Милликена,

$$Ск = 1 + 2\,A\,\lambda / d,$$

A – коэффициент, равный 0,815 - 1,63;

λ – длина свободного пробега молекул газа, м; $\lambda = 10^{-7}$.

3.3.7 «Мокрая» очистка газов

«Мокрая» очистка применяется для тонкой и высокоэффективной очистки газов. В основе «мокрого» пылеулавливания лежит контакт запыленного газового потока с жидкостью, которая захватывает взвешенные частицы и уносит их из аппарата в виде шлама.

«Мокрую» очистку применяют в тех случаях, когда допустимо увлажнение и охлаждение газа, причем отделяемые от газа частицы не представляют ценности.

«Мокрые» пылеуловители (ПУ) имеют следующие преимущества перед другими ПУ:

- сравнительно небольшая стоимость изготовления;
- высокая эффективность;
- возможность использования при высокой температуре и повышенной влажности газов, а также в случае опасности самовозгорания или взрыва очищаемых газов или улавливаемой пыли;
- возможность одновременной очистки газов от взвешенных частиц, извлечение газообразных примесей (абсорбция) и охлаждение газов (контактный теплообмен).

Недостатки мокрых ПУ:

- брызгоунос, что приводит к необходимости включать в схему очистки каплеотделители;
- улавливаемый продукт выделяется в виде шлама, что связано с необходимостью обработки сточных вод и, следовательно, с удорожанием процесса очистки;
- в случае очистки агрессивных газов аппаратуру и коммуникации необходимо изготавливать из антикоррозионных материалов или применять покрытия.

В целях уменьшения количества отработанной жидкости применяют замкнутую систему орошения.

Наиболее принятая классификация мокрых ПУ основывается на их способе действия и включает:

- полые газопромыватели;
- насадочные скрубберы;
- скрубберы с подвижной насадкой;
- центробежные скрубберы;
- тарельчатые газопромыватели (барботажные и пенные);
- скоростные газопромыватели;
- скрубберы ударно-инерционного действия.

3.3.7.1 Полые газопромыватели

В полых скрубберах запыленные газы проходят через завесу распыленной жидкости. При этом частицы пыли захватыва-

ются каплями жидкости и осаждаются, а очищаемые газы удаляются из аппарата.

К аппаратам этого типа относятся участки газопроводов, орошаемые жидкостью; промывные камеры. Наибольшее применение имеет полый форсуночный скруббер с противоточным движением фаз. Используется в основном для предварительной очистки газов и подготовки их к дальнейшей очистке. Представляет собой колонну круглого или прямоугольного сечения, в которой жидкость распыливается форсунками под давлением Рж=300-400 кПа. Высота цилиндрической части H=2,5 D. Скорость газа $w_г$= 0,6-1,5 м/с. Удельный расход жидкости m=10 л/м^3. При улавливании частиц пыли с диаметром более 10 мкм эффективность очистки составляет 90-92 %. Гидравлическое сопротивление в отсутствии каплеуловителя и газораспределительной решетки не превышает 250 Па.

Расчет полого газопромывателя заключается в следующем:

1. Определение площади сечения скруббера, м :

$$S = V_г / w_г ,$$

где $w_г$ – скорость газа в свободном сечении, м/с, при $w_г > 1$ м/с наблюдается интенсивный брызгоунос, необходим каплеуловитель.

$$H = 2,5\ D$$

2. Удельный расход жидкости m выбирается в пределах от 0,5 до 8 л/м^3 (при больших концентрациях пыли на входе (10-12 г/м^3) m = 6-8 л/м^3). Общий расход жидкости $V_ж = m\ V_г$

3. Для противоточного скруббера эффективность очистки η:

$$\eta = 1\text{-}\exp[-3\ V_ж\ \eta_з\ (w_г + V_k)\ H / 2\ V_г\ d_k\ ],$$

где $\eta_з$ – эффективность захвата каплями частиц определенного диаметра, $\eta_з = Stk / (Stk + 0,35)$;

V_k – скорость осаждения капли, м/с, $V_k = f\ (d_k\ )$;

H – высота скруббера с поперечным орошением, м

3.3.7.2 Насадочные скрубберы

Насадочные скрубберы применяют при улавливании тумана, хорошо растворимой пыли, а также при совместном протекании процессов ПУ, охлаждения газов и абсорбции.

В противоточных скрубберах скорость газов $w_г$ = 1,5 - 2,0 м/с, а расход орошаемой жидкости m = 1,3-2,6 л/ $м^3$, гидравлическое сопротивление ΔP = 300-850 Па.

В зарубежной практике используются насадочные скрубберы с поперечной подачей жидкости. Считается, что в таком аппарате потребляется на 40 % меньше промывочной воды и более низкое гидравлическое сопротивление. Для обеспечения полного смачивания насадки она наклонена на 7-10° к направлению газового потока.

При выводе зависимости для расчета эффективности ПУ в насадочном скруббере было принято ряд допущений:

- запыленный газовый поток, двигаясь через слой насадки по каналу шириной b, описывает в каждом ее ряду полукруг;

- ширина канала между элементами насадки b=jd, где j – коэффициент пропорциональности;

- по высоте слоя насадки H газовый поток совершает $n = H/(d_н + b)$ таких поворотов;

- скорость газового потока в канале $Vo = w_г /(So - q_ж)$,

где $q_ж$ -количество удерживаемой жидкости, приходящейся на единицу поверхности насадки, $м^3/ м^3$;

$$q_ж = a\ \delta_{пл}$$

So- свободный объем насадки; a- удельная поверхность насадки;

$\delta_{пл}$- толщина пленки жидкости;

- осаждение частиц пыли на поверхности насадки происходит за счет центробежной силы, возникающей при огибании ее газовым потоком;

- газовый поток при прохождении слоя насадки полностью перемешивается.

С учетом вышеизложенного

$$\eta = 1 - \exp\left[-\pi\ H\ Stk / ((j+j^2)\ (S_o - q_ж)\ d_н)\right]$$

Типы насадок	$d_н$,мм	j
Кольца Рашига, седла Берля	12,7	0,192
Шарики, седла «Инталокс»	25,4	0,190
	38,0	0,165
Кокс	76-127	0,030

3.3.7.3 Скрубберы с подвижной насадкой

В скрубберах с подвижной насадкой устранен основной недостаток насадочных скрубберов - забивание пылью насадки.

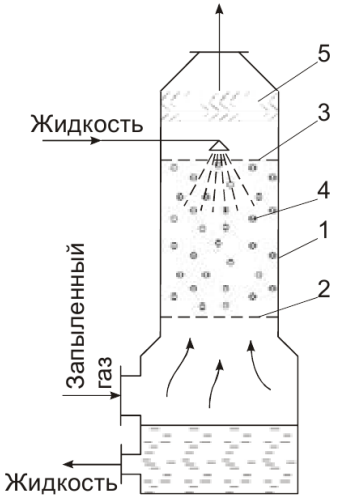
В корпусе аппарата 1 (рис. 3.16) между нижней опорно-распределительной тарелкой 2 и верхней ограничительной тарелкой 3 помещается слой полых или сплошных шаров, колец и тел другой формы 4 из полимерных материалов, стекла или пористой резины. Для обеспечения свободного перемещения насадки в газожидкостной смеси $\rho_ш$ не должна превышать $\rho_ж$.

Предельно-допустимую скорость газов в аппарате $W_г$ (м/с), отнесенную к полному сечению аппарата, рассчитывают по формуле:

$$W_г = 2{,}9\, S_o^{0,4} (V_ж/V_г)^{-0,15}$$

где S_o – свободное сечение опорной тарелки, $м^2/м^2$;

$V_ж$ и $V_г$ – расходы жидкости и газа соответственно.



1 – корпус; 2,3 – опорная и ограничительная тарелки; 4 – шары; 5 – каплеуловитель

Рисунок 3.16 – Пылеуловитель с псевдоожиженной насадкой

Рекомендуется применять скорость газов 5-6 м/с, а удельное орошение 0,5-0,7 л/ $м^3$. Доля свободного сечения опорной

тарелки S_o = 0,4 $м^2/м^2$ при ширине щелей 4-6 мм. При очистке газов, содержащих смолистые вещества, а также пыль, склонную к образованию отложений, применяют щелевые тарелки с большей долей свободного сечения (0,5-0,6 $м^2/м^2$). Свободное сечение ограничительной тарелки 0,8-0,9 $м^2/м^2$.

При выборе диаметра шаров необходимо соблюдать соотношение $D / d_ш > 10$. Оптимальным являются шары $d_ш$ = 20-40 мм и плотностью 200 - 300 кг/ $м^3$.

Минимальная статическая высота слоя насадки $H_{ст}$ составляет 5-8 диаметров шара, а максимальная определяется из соотношения Нст/D < 1.

Высота секции (расстояние между тарелками):

$$H_{секц} = H_{дин} + H_{сеп},$$

где $H_{дин}$ – динамическая высота слоя псевдоожижженной шаровой насадки;

$H_{сеп}$ – высота сепарационной зоны

$$H_{дин} = 0{,}118\ W_ж^{0,3}\ H_{ст}^{\ 0,6}\ (Wг/So)^{0,93}$$

$W_ж$ – массовая нагрузка по жидкости;

$$H_{сеп} = (0{,}1\text{-}0{,}2)\ H_{дин}$$

$$\Delta P = 700\ \text{-}1200\ Па$$

3.3.7.4 Центробежные мокрые пылеуловители

Пылеуловители данного типа являются наиболее многочисленной группой разделительных аппаратов самого различного назначения.

В циклоне с водяной пленкой (ЦВП) внутренняя стенка корпуса орошается водой, подаваемой из коллектора через сопла, которые установлены под углом 30° вниз касательно к внутренней поверхности корпуса по направлению вращения запыленного потока газа для предотвращения брызгоуноса. В нижней конической части корпуса находится гидрозатвор. ПУ типа ЦВП нормализованы в расчете на производительность от 1000 до 20000 $м^3$/ч. Расход воды при диаметре аппарата 1000 мм равен 0,05 л/ $м^3$.

Гидравлическое сопротивление аппаратов 400-2000 Па.

Аналогичен по принципу действия скоростной промыватель СИОТ, рассчитанный для обработки больших расходов запыленных газов (до 280000 $м^3$/ч). Гидравлическое сопротивле-

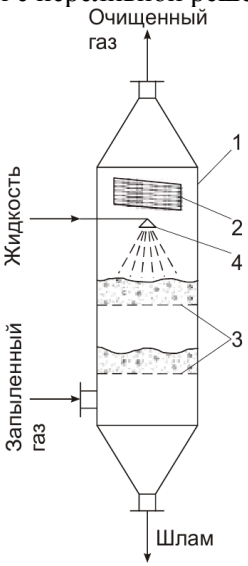
ние и расход воды близки с соответствующим параметрам аппаратов типа ЦВП.

Конструкции центробежных ПУ отличаются стабильностью работы в широком диапазоне производительности по газу и расходов воды на орошение при минимальном брызгоуносе. Изменение нагрузки по газу на 30 % не оказывает существенного влияния на эффективность пылеулавливания.

3.3.7.5 Тарельчатые газопромыватели

В пенных аппаратах запыленный поток газа проходит через слой жидкости со скоростью 2-3-м/с (превышающей скорость свободного всплывания пузырьков при барботаже), в результате чего создаются условия для образования слоя высокотурбулизированной пены.

Пенные аппараты изготовляют двух типов: с провальными решетками (рис. 3.17) и с переливной решеткой.



1 – корпус; 2 – каплеуловитель; 3 – решетки; 4 – оросительное устройство

Рисунок 3.17 – Пенный аппарат с провальной тарелкой

В аппаратах с провальными решетками вся жидкость, необходимая для образования пены, поступает из оросительного устройства 4 на решетку 3, проваливается через отверстия на нижнюю решетку и затем выходит снизу из аппарата. Конструкция аппарата с переливной решеткой отличается тем, что орошающая решетку жидкость поступает в аппарат из коробки через порог, а через решетку проваливается только частично. Остальная жидкость проходит над решеткой в виде пены. На нижних решетках процесс повторяется. Отработанная жидкость в виде шлама стекает с нижней решетки и выводится из аппарата. Для предупреждения прорыва воздуха по переливным трубам на их нижнем конце устанавливают гидравлический затвор.

В пенных аппаратах с провальными решетками скорость газа ограничена и не должна превышать 2 м/с. В аппаратах с переливными решетками допустимы большие колебания нагрузок по газу и жидкости и расходуется примерно в 3 раза меньше жидкости. Однако решетки провального типа меньше забиваются пылью.

Дальнейшее совершенствование конструкции привело к установлению на провальной решетке стабилизатора пенного слоя, который представляет собой сотовую решетку из вертикально расположенных пластин. Применение стабилизатора позволяет работать при скорости газа до 3,5 м/с; при этом резко снижается удельный расход жидкости.

В пенных аппаратах с переливными решетками для уменьшения опасности инкрустирования осадком отверстий решетки газ увлажняется до φ = 70-100 %. С этой целью в газовом потоке на входе в аппарат распыляют орошающую жидкость каплями размером 15-20 мкм.

Вариант дальнейшего развития пенных аппаратов представляют собой циклонно-пенные аппараты (ЦПА). Эти аппараты рекомендуется применять для пылеулавливания частиц со скоростью витания около 0,007 м/с, а также для охлаждения и нагрева газов, для абсорбции и десорбции хорошо растворимых паров и газов.

Эффективность пылеулавливания в ЦПА зависит от скорости газа и высоты пенного слоя. Промышленные испытания ЦПА показали их пригодность для пылеулавливания в доста-

точно широком диапазоне размеров фракций пыли. Производительность ЦПА изменяется в пределах до 30000 куб.м/ч, гидравлическое сопротивление - до 1000 Па. Габариты ЦПА примерно вдвое меньше по сравнению с циклонами с водяной пленкой и пенными аппаратами той же производительности.

3.3.7.6 Скоростные газопромыватели

Широкое применение имеют скрубберы Вентури, высокая эффективность которых позволяет обеспечить очистку газа практически до любой концентрации улавливаемой пыли. Эта конструкция отличается простотой изготовления, монтажа и небольшими габаритами по сравнению с другими мокрыми ПУ. Минимальное гидравлическое сопротивление трубы Вентури обеспечивается при следующих ее геометрических соотношениях: угол сужения конфузора $\alpha_к$= 25-28°; угол раскрытия диффузора $\alpha_д$ = 6 - 20°; длина горловины $L_г$ = 0,15 $d_г$. Скорость газа в горловине трубы Вентури $V_г$ = 30-200 м/с; удельное орошение m=(0,1 - 6) 10^{-3} $м^3/м^3$ газа. Частицы размером более 10 мкм извлекаются из газа практически полностью.

В зависимости от величины гидравлического сопротивления ΔP различают низконапорные скрубберы Вентури (ΔP<5 кПа) и высоконапорные (ΔP = 5-25 кПа). Аппараты первого типа рекомендуют применять для улавливания пыли с диаметром частиц более 3 мкм.

По способу подачи жидкости в конфузор (или перед ним) скрубберы Вентури классифицируют следующим образом (рис. 3.18 а-г):

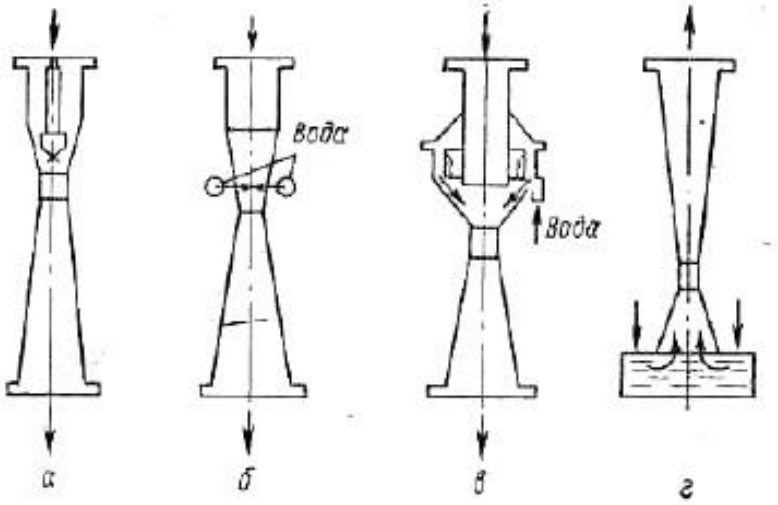
а – с центральным форсуночным подводом жидкости в конфузор;

б – с периферийным орошением (в конфузоре или горловине);

в – с пленочным орошением;

г – с подводом жидкости за счет энергии газа.

Для работы при переменных расходах газа для обеспечения постоянства скорости газа необходимо регулировать сечение горловины, либо возвращать часть газа в трубу.



а – с центральным форсуночным подводом жидкости в конфузор;
б – с периферийным орошением (в конфузоре или горловине);
в – с пленочным орошением;
г – с подводом жидкости за счет энергии газа

Рисунок 3.18 – Конструкции скрубберов Вентури

Для подачи воды в трубы круглого сечения применяют форсунки различных систем. Для труб с щелевым сечением используют разработанные НИИОГазом плоскофакельные форсунки, действующие под давлением 0,4 - 0,7 МПа. Средний размер капель жидкости при распылении с помощью форсунок изменяется в пределах от 200 до 600 мкм и возрастает с увеличением диаметра форсунок и вязкости жидкости, а уменьшается при росте скорости жидкости.

Выбор конструкции скруббера Вентури проводят при учете следующих исходных характеристик процесса улавливания: объемного расхода запыленного газа, его температуры, влагосодержания, давления, плотности или состава, вязкости, концентрации и состава улавливаемой пыли, а также требуемой степени очистки.

К скоростным газопромывателям можно отнести эжекторные скрубберы. В них вся энергия, затрачиваемая на очистку

газов, подводится к орошающей жидкости, которая подается в трубу-распылитель через расположенную в конфузоре форсунку под давлением 600-1200 кПа, увлекая за собой очищаемый газовый поток. Скорость газового потока в сечении камеры от 10 до 12 м/с, а длина камеры смешения равна примерно трем ее диаметрам. Удельный расход жидкости m = 7-10 л / м^3.

Гидравлическое сопротивления аппарата ΔP_{an} складывается из ΔP трубы Вентури ($\Delta P_р$) и ΔP каплеуловителя ($\Delta P_{ку}$)

$$\Delta P_{an} = \Delta P_р + \Delta P_{ку}$$

$$\Delta P_р = \Delta P_г + \Delta P_ж,$$

где $\Delta P_г$ – сопротивление, обусловленное движением газа (без подачи орошения);

$\Delta P_ж$ – обусловлено вводом орошающей жидкости

$$\Delta P_г = \zeta\ сух\ V_г\ \rho_г / 2,$$

где $V_г$ – скорость газа в горловине;

ζ сух – коэффициент гидравлического сопротивления трубы Вентури без ввода орошающей жидкости.

Для труб с круглой и прямоугольной горловиной длиной $L=0{,}15\ d_э$

$$\zeta\ сух = 0{,}12\text{-}0{,}15;$$

Для труб Вентури с $0{,}15\ d_э < L < 10\ d_э$

$$\zeta\ сух = 0{,}165 + 0{,}034\ L_г / d_э - (0{,}06 + 0{,}028\ L_г / d_э)\ M,$$

где $M = V / V_{ЗВ}$ - число Маха ($V_{ЗВ}$ - скорость звука)

$$\Delta P_ж = \zeta_ж\ V_г^{\ 2}\ \rho_ж\ m / 2,$$

где $\zeta_ж$ – коэффициент гидравлического сопротивления орошаемой трубы Вентури;

m – удельный расход орошающей жидкости, м^3 / м^3

$$\zeta_ж = A\ \zeta\ сух\ [(V_ж/V_г)\ (\rho_г / \rho_ж)]^{1+B}$$

A, B – эмпирические коэффициенты;

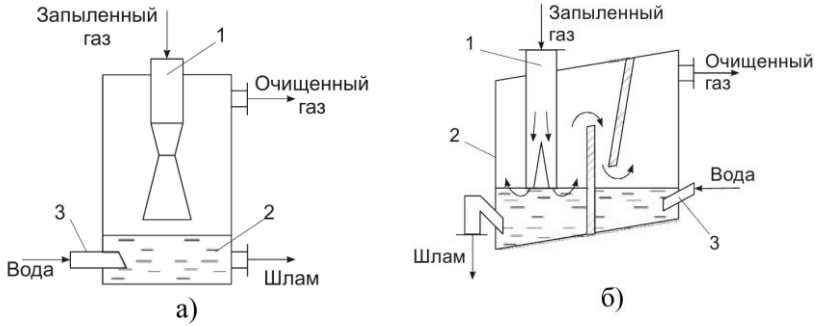
$V_ж$ и $V_г$ – массовые скорости жидкости и газов.

3.3.7.7 Скрубберы ударно-инерционного действия

К скрубберам ударно-инерционного действия (УИД) относится большая группа мокрых ПУ, в которых контакт газов с

жидкостью осуществляется за счет удара газового потока о поверхность жидкости с последующим пропусканием газожидкостной взвеси через отверстия различной конфигурации. В результате такого взаимодействия образуются капли диаметром 300-400 мкм. Особенностью аппаратов УИД является полное отсутствие средств перемещения жидкости и поэтому вся энергия, необходимая для создания поверхности контакта, подводится через газовый поток.

Наибольшее распространение из аппаратов данного типа получили пылеуловитель УИД (рис. 3.19 а), скруббер Дойля (рис.3.19 б), газопромыватель типа ПВМ.



1 – вход газа; 2 – резервуар с жидкостью; 3 – сопло
а) пылеуловитель УИД; б) скруббер Дойля

Рисунок 3.19 – Скрубберы ударно-инерционного действия

3.3.7.8 Подвод орошающей жидкости в мокрые пылеуловители

Способ подачи жидкости в мокрые ПУ в значительной степени влияет на распределение энергии, затрачиваемой на осуществление процесса улавливания. В аппарате, где главная роль в энергетических затратах принадлежит орошающей жидкости (полые форсуночные скрубберы, эжекторные аппараты) применяются энергоемкие средства орошения - форсунки высокого давления. В аппаратах, где затраты энергии, подводимые к жидкости, играют второстепенную роль (скрубберы Вентури) используются низконапорные форсунки. В тех аппаратах, где

практически вся энергия подводится к газовому потоку (насадочные скрубберы, тарельчатые колонны) и требуется равномерное орошение всего сечения аппарата, применяются оросители различных конструкций.

В отличие от форсунок, назначение оросителей - не создание тонкого распыла жидкости, а лишь равномерное распределение ее по сечению аппарата.

По режиму истечения жидкости оросительные устройства (ОУ) делятся на разбрызгивающие (перфорированные стаканы, щелевые брызгалки) и на струйные неразбрызгивающие (плиты, желоба и др.). Орошение сечения аппарата может быть точечным, зональным и сплошным. При точечном орошении струйными неразбрызгивающими ОУ потоки нераздробленной жидкости равномерно распределяются по всему сечению аппарата. Такой вид орошения целесообразен при ограниченном расходе жидкости и при недопустимости брызгоуноса. Разбрызгивающие оросители позволяют обеспечить зональное или сплошное орошение. При зональном орошении жидкость распределяется не так равномерно, как при точечном, но обеспечивается лучшая смачиваемость. Это особенно важно для насадочных скрубберов; кроме того, при этом способе орошения значительно уменьшается зарастание насадки пылью. Недостатками является большой расход орошающей жидкости и перекрытие смежных зон орошения, т.е. значительная неравномерность плотности орошения по сечению.

3.4 Рекуперация пылей

В зависимости от способа улавливания (сухие и мокрые), природы, количества, свойств, концентрации компонента, его токсичности, стоимости, возможности последующей переработки существуют методы рекуперации, ликвидации и изоляции промышленных пылей.

Возможные пути использования пылей:

- использование в качестве целевых продуктов;
- возврат в производство, в технологии которого образуется данный вид пыли;

- переработка пыли в другом производстве с получением товарных продуктов;
- утилизация в строительных целях;
- сельскохозяйственное использование.

Первый способ относится к производствам, где целевой продукт получают в виде тонкодисперсного материала (производство сажи).

В целом ряде производств, сопровождающихся пылеобразованием продуктов на отдельных стадиях, используют различные рекуперационные схемы. Так, при производстве аммиачной селитры на стадиях охлаждения высушенного продукта и сушки готового продукта образуются пылевоздушные смеси с большим содержанием этих веществ. Для их улавливания и очистки воздуха перед его выбросом в атмосферу используют аппараты мокрого поглощения, орошаемые водными растворами извлекаемых компонентов, циркулирующими в системе очистки до достижения определенной концентрации, после чего образующиеся рассолы возвращают в тот или иной аппарат технологической схемы.

Примером утилизации пыли, уловленной в одном производстве, в качестве сырья для другого является огарковая пыль, улавливаемая в процессе очистки обжигового газа при производстве серной кислоты из колчедана, которую используют после соответствующей обработки в шахте для выплавки чугуна.

Вопросы к разделу 3

1. Механизм гравитационного осаждения аэрозолей.
2. Основы центробежного осаждения аэрозолей.
3. Механизм осаждения аэрозолей в инерционном поле.
4. Механизм зацепления.
5. Диффузионное осаждение аэрозолей.
6. Электрическое осаждение аэрозолей.
7. Термофорез.
8. Диффузиофорез.
9. Классификация пылеуловителей.
10. Пылеосадительные камеры.

11. Инерционные пылеуловители.
12. Осаждение аэрозолей в центробежном поле.
13. Основные типы конструкций циклонов.
14. Конструкции циклонов НИИОГАЗ.
15. Групповые и батарейные циклоны.
16. Вихревые пылеуловители.
17. Центробежные ротационные пылеуловители.
18. Фильтрование аэрозолей.
19. Рукавные фильтры для очистки газов от аэрозолей.
20. Способы регенерации рукавных фильтров.
21. Фильтры тонкой очистки.
22. Зернистые фильтры.
23. Мокрые фильтры-туманоуловители.
24. Электрическая очистка газов.
25. Классификация электрофильтров.
26. Основные элементы электрофильтров.
27. Типы осадительных и коронирующих электродов.
28. «Мокрая» очистка газов.
29. Классификация «мокрых» пылеуловителей.
30. Полые газопромыватели.
31. Насадочные скрубберы.
32. Скрубберы с подвижной шаровой насадкой.
33. Центробежные мокрые пылеуловители.
34. Тарельчатые газопромыватели.
35. Скоростные газопромыватели.
36. Скрубберы ударно-инерционного действия.
37. Способы подвода жидкости в «мокрые» пылеуловители.
38. Рекуперация пылей.

4 ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

4.1 Абсорбционные методы

4.1.1 Физико-химические закономерности абсорбционных процессов

Абсорбционная очистка (АО) отходящих газов применяется как для извлечения ценных компонентов из газового потока и возврата их снова в технологический процесс для повторного использования, так и для удаления из газового потока токсичных веществ с целью санитарной очистки газов. Обычно рационально использовать абсорбционную очистку тогда, когда концентрация целевого компонента в газовом потоке достаточно велика: свыше 1 % об.

Абсорбция - процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газовых смесей жидкими поглотителями. Газовую фазу, в которой находится компонент, подлежащий удалению, называют газом-носителем, поглощаемый компонент - абсорбтивом, а жидкий поглотитель - абсорбентом.

В зависимости от физико-химической основы процесса различают физическую и химическую абсорбцию (хемсорбцию, т.е. абсорбцию, сопровождающуюся химической реакцией поглощаемого из газа компонента с абсорбентом).

Физическая абсорбция

Для физической абсорбции обычно применяют воду, органические растворители - неэлектролиты, не реагирующие с растворимым газом, и их водные растворы. К методам физической абсорбции можно отнести водную очистку от диоксида углерода, очистку от диоксида углерода метанолом при низких температурах, очистку от оксида углерода и метана жидким азотом.

Современная теория растворов в общем случае не позволяет предсказать растворимость газа по свойствам чистых компонентов, но дает возможность сделать качественные или полуколичественные оценки. Это относится в первую очередь к термо-

динамике разбавленных растворов, наиболее распространенных в практике абсорбции.

Теория растворов дает следующие основные закономерности для расчета растворимости газов при физической абсорбции по минимальному количеству экспериментальных данных.

Зависимость растворимости газа от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее бесконечно разбавленные растворы) и небольших давлениях описываются законом Генри:

$$K_r = P_i/x_i.$$

Влияние давления при давлениях, отличных от нуля, на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости описывается уравнением Кричевского-Казарновского:

$$lnf_2/x_2 = lnk_{2,r} + V_2\,(P - P_1^o)/R\,T,$$

где f_2 - летучесть газа над раствором;

V_2 - парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе;

P_1^o - давление насыщенного пара чистого растворителя.

Большая часть процессов очистки практически ведется при давлениях, не превышающих 30 кгс/см^2 (2,94 МПа). Превышение давления сверх этого значения приводит к отклонениям от закона Генри на 10-30 %.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей - растворенных газов, воды, солей - необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе (x_2 мала, но не равна нулю) и от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малом давлении P_2 описывается уравнением Сеченова:

$$lnK_ф = P_2/x_2 + ax_2 + bx_3 + ..,$$

где $K_ф = P_2/x_2$ (при $x_2 \neq 0$) - коэффициент физической растворимости.

Зависимость растворимости газа от температуры приближенно описывается термодинамическим уравнением:

$$lnK_{2,г} = A - \Delta H/R \cdot T,$$

где ΔH - теплота растворения газа (изменение энтальпии раствора при растворении газа по сравнению с энтальпией исходных компонентов).

Если раствор нагревается при смешении газа с жидкостью, то $\Delta H < 0$. В ограниченном интервале температур теплота растворения постоянна. В широком интервале температур необходим учет зависимости ΔH от температуры в соответствии с законом Кирхгофа. Поэтому более общим уравнением является следующее:

$$lnK_г = A + (\Delta C_p/R)lnT - \Delta H/R \cdot T,$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей раствора и исходных компонентов.

В большинстве случаев растворимость хорошо растворимых газов уменьшается при увеличении температуры (в достаточно широком интервале температур может проходить через минимум). Растворимость мало растворимых газов, (например, водорода) во многих случаях возрастает при увеличении температуры.

Поскольку при физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя, теплота растворения невелика (не более 4000 ккал/моль или 17 кДж/моль). В этом случае растворимость мало зависит от температуры, поэтому десорбцию необходимо проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленности регенерация абсорбента осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или остаточного 0,2 - 0,3 атм, или за счет отдувки газом.

В процессе абсорбции количество абсорбента L зависит от равновесной растворимости в условиях низа абсорбера:

$$L = G_2/(X_{2,H}\ \eta_{H,a} - X_{2,p}),$$

где G_2 – количество извлекаемого компонента;

$X_{2,H}$ – растворимость извлекаемого компонента в нижней части абсорбера;

$X_{2,p}$ – количество компонента в регенерированном растворе;

$\eta_{H,a}$ – степень приближения к равновесию в нижней части абсорбера.

В большинстве процессов физической абсорбции $K_ф$ мало зависит от состава раствора и давления, поэтому $K_ф=K_г$

$$L/G= K_г/P\cdot\eta_{Ha},$$

т. е. количество расходуемого физического абсорбента не зависит от количества извлекаемого газа и определяется величинами коэффициента Генри и давления абсорбции. Поэтому расход энергии на единицу извлекаемого компонента тем меньше, чем больше его концентрация в смеси. В этом заключается преимущество физической абсорбции. Принципиальным недостатком этого метода является невозможность тонкой очистки газа вследствие относительно большого давления извлекаемой примеси над регенерированным раствором.

Химическая абсорбция

К процессам химической абсорбции отходящих газов относятся моноэтаноламиновая (МЭА), поташная и щелочная очистка газов от диоксида углерода, многие процессы очистки газов от сероводорода, медноаммиачная очистка от оксида углерода и другие процессы.

Протекание химической реакции в процессе абсорбции оказывает влияние как на равновесие между фазами, так и на кинетику абсорбции. В этом случае кинетика абсорбции определяется не только скоростью массообмена, но и кинетическими закономерностями реакции.

При протекании в жидкой фазе реакции между растворенным газообразным компонентом и поглотителем часть компонента переходит в связанное состояние и концентрация свободного компонента в жидкости понижается. Такое понижение приводит к увеличению концентрационного градиента и ускорению абсорбции в жидкой фазе по сравнению с физической абсорбцией. Это ускорение тем больше, чем выше скорость химической реакции.

При очень значительных скоростях реакции ускорение абсорбции может быть настолько большим, что сопротивление жидкой фазы становится равным нулю. Наоборот, при очень медленных реакциях ускорение настолько мало, что им можно пренебречь и рассматривать процесс как физическую абсорбцию.

Ускорение абсорбции при протекании химической реакции в жидкой фазе может быть учтено, если принимать движущую

силу такой же, как при физической абсорбции; или увеличением движущей силы, если принимать коэффициент массоотдачи таким же как при физической абсорбции.

Между обоими способами существует зависимость:

$$W_a = \beta_{ж}^{I} F\Delta_{ж} = \beta_{ж}F(\Delta_{ж} + \delta),$$

где $\beta_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции; $\beta_{ж}^{I}$ – то же при протекании реакции, отнесенный к движущей силе при физической абсорбции; $\Delta_{ж}$ – движущая сила процесса физической абсорбции; δ – увеличение движущей силы в жидкой фазе при протекании в ней реакции

Отсюда коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании в ней реакции χ равен:

$$\chi = \beta_{ж}^{I}/\beta_{ж} = 1 + \delta/\Delta_{ж}.$$

Поглотительная способность раствора зависит в значительной мере от константы химической реакции. Зависимость растворимости от давления в данном случае более сложная, чем при физической абсорбции. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в медленном, как правило, росте растворимости с увеличением давления. Чем выше давление, тем медленнее увеличивается растворимость.

Теплота растворения при этом велика (до 125 кДж/моль), поэтому растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко снижается при уменьшении температуры. Это позволяет достигнуть более тонкой очистки, чем при физической абсорбции.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе, а регенерацию необходимо проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

4.1.2 Технологическое оформление процессов. Разомкнутый и циркуляционные процессы

К разомкнутым относятся процессы, в которых отсутствует стадия регенерации абсорбента.

Преимущества разомкнутых процессов:

– простота аппаратурно-технологического оформления;

– возможность весьма тонкой очистки газа из-за отсутствия извлекаемых компонентов в используемых абсорбентах. Кроме того, могут быть применены сильные нерегенерируемые хемосорбенты, позволяющие добиться тонкой очистки газа;

– малый расход энергии на очистку (только на циркуляцию абсорбента).

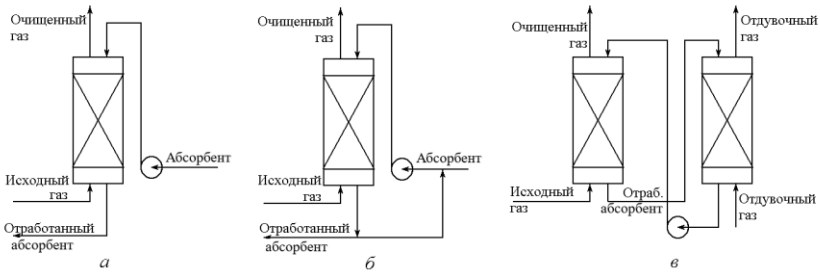
Однако разомкнутые процессы имеют важный недостаток, связанный с однократным использованием абсорбента, и, как следствие, удорожание процесса. При этом возникают трудности с использованием (или со сбросом) отработанного абсорбента. Наконец, нельзя получить все компоненты газовой фазы в чистом виде. Поэтому область применения разомкнутых процессов ограничена и они используются лишь в тех случаях, когда необходима тонкая очистка, при наличии весьма дешевого абсорбента, и когда получается продукт, который может быть использован в качестве готового продукта или полупродукта для другого процесса.

Из процессов физической абсорбции к разомкнутым процессам можно отнести абсорбцию оксида углерода жидким азотом и (в некоторой мере) абсорбцию диоксида углерода водой (частично разомкнутый процесс). Оба процесса дороги: первый из-за глубокого охлаждения, второй - вследствие малой поглотительной способности воды.

Характерным примером разомкнутого процесса хемосорбции является абсорбция диоксида углерода растворами щелочи. Процесс применяется для тонкой очистки при малых концентрациях CO_2 в исходном газе.

Примеры технологических схем разомкнутых процессов приведены на рис. 4.1 а, б.

Применение рециркуляции позволяет увеличить скорость абсорбции, когда коэффициент массопередачи зависит от плотности орошения; увеличить поверхность массообмена, и, следовательно уменьшить высоту аппарата; полнее использовать абсорбент, если реакция протекает медленно.



а – разомкнутая схема; б – разомкнутая схема с частичной циркуляцией абсорбента; в – циркуляционная схема

Рисунок 4.1 – Примеры технологических схем абсорбционных процессов

Циркуляционные (или абсорбционно-десорбционные) процессы (рис. 4.1 в) отличаются от разомкнутых наличием замкнутого цикла абсорбента.

Растворитель, насыщенный в абсорбере растворенным газом, поступает в десорбер, где происходит обратный процесс - выделение растворенного газа, после чего абсорбент поступает вновь на абсорбцию.

Десорбция осуществляется за счет сдвига равновесия газ-жидкость в сторону уменьшения растворимости газа. Это достигается одним из следующих способов:

– снижением общего давления до атмосферного или остаточного;

– снижением парциального давления газа над раствором, что достигается отдувкой газа другим газом или парами абсорбента;

– повышением температуры, что в большинстве случаев приводит к снижению растворимости.

Преимуществами циркуляционных методов является снижение расхода абсорбента, возможность выделения в чистом виде хорошо растворимых газов. Однако при этом возрастает расход энергии и усложняется аппаратурно-технологическое оформление процесса.

К циркуляционным процессам относятся многие процессы очистки газов от диоксида углерода, очистка газа от оксида углерода медно-аммиачными растворами.

Технологические схемы циркуляционных процессов включают кроме абсорбера и десорбера разнообразное оборудование, причем число десорберов может достигать 3-4 при необходимости селективного выделения различных газов за счет постепенного сброса давления или постепенного нагрева.

Технологическое оформление циркуляционных процессов зависит от физико-химических особенностей процесса.

Так, при физической абсорбции относительно малая растворимость и близкая к линейной зависимость ее от давления приводит к необходимости проводить абсорбцию под давлением. Чем выше давление, тем экономичнее процесс. По этой же причине десорбцию выгоднее вести не при нагревании, а путем сброса давления или отдувкой.

Ввиду малой растворимости газов расход электроэнергии на циркуляцию абсорбента велик. Он снижается при проведении процесса при пониженных температурах. Характерным примером такого процесса является очистка от диоксида углерода и др. примесей холодным метанолом.

При циркуляционном процессе физической абсорбции трудно достичь тонкой очистки, т.к. наличие даже небольшого количества растворенного газа в регенерированном растворе приводит к существенному увеличению его давления над раствором.

Ввиду линейной зависимости растворимости газа от его давления при физической абсорбции количество циркулирующего раствора теоретически не зависит от концентрации извлекаемого компонента в исходном газе, т.к. с увеличением количества извлекаемого газа возрастает его парциальное давление и поглотительная способность раствора. Повышение концентрации примеси приводит к увеличению высоты абсорбера или (при заданной высоте) к возрастанию циркуляции раствора. Поэтому при физической абсорбции возможна рециркуляция газовых потоков после промежуточной десорбции с подачей вновь в абсорбер.

Особенности технологического оформления процесса физической абсорбции иллюстрируются на примере процесса водной очистки от диоксида углерода.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

– возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа из-за более высокой поглотительной способности раствора;

– относительно низкая циркуляция раствора и малый расход электроэнергии;

– регенерация путем нагревания из-за резкого уменьшения растворимости с ростом температуры, при этом относительно велик расход тепла на регенерацию;

– поскольку регенерация проводится часто при кипении абсорбента, его пары играют роль десорбирующего агента;

– достижение весьма тонкой очистки;

– более высокая селективность, и, следовательно отсутствие рециркуляции газовых потоков;

– возрастание коррозии и протекание побочных реакций из-за применения повышенных температур и щелочных реагентов - сильных и слабых электролитов.

В целом технологическое оформление процесса физической абсорбции проще, чем процесса хемосорбции. При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии.

При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию на второй ступени. Применяются и трехступенчатые схемы. В качестве третьей ступени очистки от диоксида углерода используется тонкая очистка растворами щелочей.

Технологические схемы циркуляционных процессов разнообразны. Могут применяться схемы с двумя и большим числом потоков абсорбента. Обычно верхний поток охлаждают до более низкой температуры или глубже регенерируют. Такие схемы

позволяют добиться более тонкой очистки и одновременно сократить расход энергии на регенерацию, сократить циркуляцию абсорбента, упростить схемы (заменив двухступенчатую очистку одноступенчатой). Применяются схемы с отводом тепла абсорбции (неадиабатическая абсорбция), что способствует увеличению поглотительной способности абсорбента. В стадии регенерации также применяются схемы с разделенными потоками абсорбента, позволяющие снизить расход тепла.

4.1.3 Требования к абсорбентам

Абсорбционная емкость растворителя, т.е. растворимость в нем извлекаемого компонента является основным свойством растворителя, от которого зависят все главные параметры процесса: расход абсорбента, расход тепла на десорбцию, расход электроэнергии, условия десорбции, габариты аппарата.

Селективность растворителя характеризуется отношением между растворимостями извлекаемого компонента α_2 и наиболее близкого к нему по растворимости α_1 компонента очищаемого газа (при одинаковых температурах и парциальных давлениях):

$$C = \alpha_2 / \alpha_1,$$

где C – коэффициент селективности.

От селективности зависят потери менее растворимого газа при абсорбции, возможность полного разделения смеси, особенности технологической схемы.

Давление насыщенных паров при температуре абсорбции должно быть невелико во избежание потерь растворителя, а температура кипения растворителя соответственно достаточно велика.

В некоторых случаях возможно применение весьма летучих растворителей (водные растворы аммиака, метанол). Это бывает оправданно при понижении температуры абсорбции или повышении давления, особенно в сочетании с конкретной схемой производства.

Температура кипения в значительной мере определяется требованиями к давлению насыщенных паров растворителя, поэтому оптимальная температура должна быть выше 150^0С.

В ряде случаев, особенно при хемосорбции, очень высокая температура, т. е. малое давление насыщенных паров нежелательно. При накоплении в рабочем растворе примесей (продуктов побочных реакций, примесей, попавших с очищаемым газом) целесообразна ректификация абсорбента. Чрезмерно высокая температура кипения растворителя приводит к необходимости вести ректификацию при очень высокой температуре или в условиях глубокого вакуума.

Практически широкое распространение получили абсорбенты с температурой кипения 170–200 ^{0}С и давлении насыщенных паров при 30 ^{0}С до 13,33 Па.

Вязкость влияет на скорость тепло- и массопередачи и, соответственно, на габариты аппаратов и расход электроэнергии при перекачивании раствора. Поэтому при прочих равных условиях используются абсорбенты с минимальной вязкостью.

Термохимическая устойчивость. В условиях циклических абсорбционных процессов продолжительность пребывания абсорбента в системе велика. Полный обмен растворителя происходит в течение 6-18 месяцев. В связи с этим абсорбент должен быть устойчив в работе (не подвергаться разложению, окислению, осмолению), необходимо учитывать даже весьма медленные побочные реакции (взаимодействие с компонентами исходного газа, гидролиз и др.)

К другим требованиям, предъявляемым к абсорбентам, относятся низкая коррозионная активность и невысокая стоимость.

4.1.4 Регенерация абсорбентов

Десорбцию можно проводить путем пропускания десорбирующего агента (инертного газа или водяного пара) через слой отработанного абсорбента. Десорбируемый компонент переходит из жидкой фазы в газовую 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 регене-

раторах) колонного типа с непрерывным или ступенчатым контактом.

В качестве инертного газа обычно используется воздух.

Если температура воздуха и поступающего на десорбцию отработанного абсорбента одинаковы и теплотой десорбции можно пренебречь, то процесс десорбции протекает в изотермических условиях. В этом случае процесс аналогичен процессу изотермической абсорбции. Однако при таких условиях 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 токе инертного газа. В этом случае проводят частичную конденсацию парогазовой смеси в конденсаторе, установленном над десорбером, с целью максимально сконденсировать пары абсорбента и вернуть их в десорбер, а целевой компонент с десорбирующим газом выводится из системы. Дальнейшее их разделение затруднено, поэтому такую газовую смесь (с более высоким содержанием целевого компонента в инертном газе) направляют на переработку, например сконцентрированный сернистый ангидрид из десорбера направляют в цех производства серной кислоты.

Часто в качестве десорбирующего агента используют острый 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 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.

4.1.5 Аппаратурное оформление абсорбционных процессов

При абсорбции определяющей характеристикой является межфазная поверхность, от состояния которой во многом зависит скорость переноса целевого компонента из газовой фазы в жидкую. Поэтому интенсификация абсорбционных процессов проводится по пути создания аппаратов с наиболее развитой поверхностью контакта фаз, способных работать при высоких скоростях газового потока, рассчитанных на полное поперечное сечение, т. е. по пути создания аппаратов большой единичной мощности.

В современных абсорбционных аппаратах применяются самые разнообразные конструкции контактных устройств. Можно выделить следующие направления, по которым ведутся эти разработки:

– создание аппаратов с контактными элементами, работающими в условиях повышенных нагрузок взаимодействующих фаз;

– разработка аппаратов с контактными элементами, эффективно работающими в широком диапазоне изменения расходов фаз;

– создание аппаратов с контактными элементами, обладающими малым гидравлическим сопротивлением.

Для проведения процесса абсорбции выбирают такие аппараты, в которых можно создать развитую поверхность контакта фаз (газ - жидкость). По способу образования такой поверхности аппараты подразделяются на следующие группы:

1) поверхностные – контакт происходит на зеркале жидкости или на поверхности жидкой пленки, стекающей по каналам различной формы (пленочные), или по элементам насадки (насадочные), или на элементах движущихся частиц (механические);

2) барботажные – контакт происходит на поверхности пузырьков и струй, возникающих при пропуске газа через слой жидкости на тарелке. Такие аппараты называются барботажные тарельчатые с подвижной насадкой;

3) распыливающие – контакт происходит на поверхности капель распыляемой жидкости (полые, скоростные, механические газопромыватели).

4.1.5.1 Поверхностные абсорберы

Применяются для поглощения хорошо растворимых газов. В традиционных видах поверхностных абсорберов газ проходит над поверхностью неподвижной или движущейся жидкости. Так как поверхность соприкосновения в таких абсорберах мала, то устанавливают несколько последовательно соединенных аппаратов, в которых газ и жидкость движутся противотоком друг к другу.

Разновидностью поверхностных абсорберов является пластинчатый абсорбер, состоящий из двух систем каналов: по каналам большого сечения движутся противотоком газ и абсорбент, по каналам меньшего сечения - охлаждающий агент.

Среди поверхностных абсорберов привлекают внимание и получают широкое применение пленочные абсорберы. Конструктивной особенностью пленочных контактных устройств с фиксированной поверхностью контакта фаз являются каналы круглого, прямоугольного, треугольного и других сечений, по внутренней поверхности которых движется тонкая жидкостная пленка, взаимодействуя с газовым потоком. Взаимодействие фаз на контактной ступени может быть как прямоточным, так и противоточным. Обычно используют принцип прямоточного взаимодействия на каждой ступени с обеспечением противотока в аппарате в целом.

С целью интенсификации процесса абсорбции и улучшения сепарации фаз в каналах круглого сечения устанавливают за-

вихрители. Дополнительное вращательное движение, сообщаемое двухфазному потоку, увеличивает эффективность массопереноса в 1,5-2 раза и позволяет использовать возникающую центробежную силу для разделения фаз после выхода из контактной зоны, в которой жидкость под действием этой силы образует на внутренней поверхности канала винтообразно движущуюся вверх пленку. Это явилось стимулом для использования закрученного движения фаз в зоне контакта при разработке высокоскоростных абсорбционных аппаратов. Расчеты показывают, что аппарат диаметром 2,4 м с прямоточными тарелками с завихрителем может заменить аппарат с колпачковыми тарелками диаметром 5 м при равной производительности.

Завихрители могут выполняться:

- с осевыми лопастями, состоящими из нескольких радиально расположенных пластин, установленных под углом к горизонтали и образующих каналы для прохода газовой фазы;
- с винтовыми лопастями (в виде шнека), установленными в контактных элементах трубчатого типа;
- с тангенциальными лопастями, выполненными в виде ряда вертикальных пластин, расположенных по окружности под углом друг к другу;
- с тангенциальными каналами, направляющими газовую фазу по касательной к стенке контактного элемента

Разделение фаз в контактных ступенях осуществляется в два этапа: отделение жидкости от газа в поле центробежных сил, возникающих при вращении газожидкостного потока; отделение жидкости из газового потока за счет гравитационных или инерционных сил.

К поверхностным абсорберам относят также широко распространенные насадочные колонны. К основным элементам насадочных колонн относятся: насадка, устройства для орошения и распределения жидкости, опорные колосники и другие устройства, поддерживающие слой насадки.

По способу расположения насадки по высоте аппарата колонны подразделяются на полностью насаженные, разделенные на секции и частично насаженные.

Полностью насаженные колонны с насадкой, загружаемой навалом, имеют обычно высоту слоя насадки не более 6-8 диа-

метров, что обусловлено как тенденцией жидкости растекаться к периферии, так и значительным возрастанием веса и распорных усилий, действующих на обечайку колонны с ростом высоты насадки.

Когда требуется высота слоя более (6-8)D, насадку в аппарате располагают отдельными секциями. После каждого слоя жидкость собирают и с помощью распределительных устройств равномерно орошают нижний слой насадки. Общая высота колонны с насадкой, разделенной на секции, может достигать 30-40 м.

Колонны, частично загруженные, имеют над слоем насадки значительное свободное пространство, в котором жидкость реагирует с газом в распыленном состоянии. Уменьшение высоты насадки приводит к снижению гидравлического сопротивления колонны.

К насадке предъявляются следующие основные требования: большая поверхность в единице объема, механическая прочность, нечувствительность к загрязнениям и осадкам, малое гидравлическое сопротивление, простота изготовления и низкая стоимость.

Различают насадки насыпные - из отдельных элементов, и хордовые - из полос, пластин и решеток.

К насыпным насадкам относятся кольца Рашига, кольца Палля, седловинная насадка. Элементы насадки изготовляют из керамики, фарфора или тонколистового металла. К насадкам из крупных элементов следует отнести хордовую, которую набирают из деревянных, пластмассовых или керамических брусьев, а также насадку из сеток и гофрированных листов. За последнее время освоены плоскопараллельные и сотовые насадки, состоящие из вертикально установленных пластин или сотовых элементов.

Насыпную насадку укладывают на опорную решетку (колосник). Решетка должна иметь минимальное гидравлическое сопротивление и обладать достаточной механической прочностью, чтобы выдерживать вес насадки и удерживаемой ею жидкости. Размер в свету между колосниками решетки должен быть не более 0,6-0,7 от наименьшего размера насадочного элемента. Решетки больших аппаратов выполняются из нескольких сек-

ций, которые укладывают на опорные балки. Колосниковые решетки малых размеров делают цельносварными.

Недостатки насадочных колонн:

- сравнительно небольшая скорость газового (парового) потока, отнесенная к свободному сечению аппарата (0,5-1,0 м/с) в зависимости от свойств орошающей жидкости;

- большие габариты аппарата, являющиеся следствием первого недостатка;

- неравномерность смачивания насадки;

- в связи с большим весом загружаемой в аппарат насадки на фундамент действуют значительные нагрузки

В зависимости от скорости газового потока при одном и том же орошении насадочные колонны могут работать в пленочном режиме, режиме подвисания и эмульгирования. Последний режим соответствует максимальной эффективности насадочных колонн. Однако поддержание этого режима представляет большие трудности в связи с тем, что режим неустойчив и при незначительном увеличении скорости газового потока наступает «захлебывание» аппарата, а затем и унос жидкости из аппарата.

4.1.5.2 Барботажные абсорберы

Конструкции барботажных (тарельчатых) абсорберов весьма разнообразны.

В результате взаимодействия фаз (жидкость является сплошной фазой, а газ - дисперсной) на тарелках образуется газожидкостный слой, состоящий из относительно чистой жидкости и вспененной. Полная высота слоя на тарелке и ее составляющие зависят от конструктивного оформления тарелки, от соотношения материальных потоков и физико-химических свойств системы.

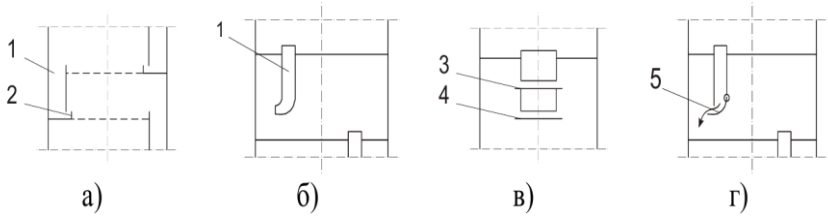
К тарелкам предъявляются следующие требования: высокий КПД, низкое гидравлическое сопротивление, устойчивость работы при значительном колебании нагрузок по пару и жидкости, простота конструкции, удобство эксплуатации, малый вес, нечувствительность к осадкам и отложениям.

Среди барботажных контактных устройств особое место занимают ситчатые, колпачковые и клапанные тарелки.

Колпачковые тарелки сложны и металлоемки по сравнению с тарелками других типов и некоторые их показатели уступают более совершенным типам тарелок, однако они хорошо освоены в промышленности и находят широкое применение. Колпачки изготовляют обычно круглыми, реже тунельными .

Колпачки распределяют на тарелках по вершинам равносторонних треугольников или в шахматном порядке. Расстояние между краями колпачков принимают 40-60 мм. Если это расстояние велико, то образуется слой невспененной жидкости и ухудшается контакт между фазами. При очень малом расстоянии возрастает гидравлическое сопротивление и тарелка начинает «захлебываться». Большое значение имеет также выбор зазора между колпачками и краем тарелки. Благодаря расположению сливного и подающего патрубков на противоположных краях тарелки жидкость проходит через зону барботажа всех колпачков, что обеспечивает хороший контакт между жидкостью и газом.

Переливное устройство обеспечивает переток жидкости с тарелки на тарелку по высоте аппарата. Переток может осуществляться при наличии или отсутствии приемного кармана в переливном устройстве (рис. 4.2 а,б). Переливные устройства без приемного кармана позволяют увеличить рабочую площадь тарелки и, следовательно, повысить производительность колонны.



1 – перелив; 2 – затворная планка; 3, 4 – кольцевые щели; 5 – заслонка
а) с приемным карманом; б) без приемного кармана;
в, г) с приспособлением, регулирующим сечение для прохода жидкости

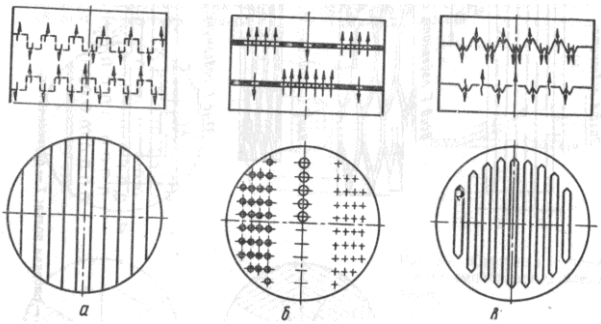
Рисунок 4.2 – Конструкции переливных устройств

В тех случаях, когда диапазон работы переливного устройства лимитирует работу тарелки в целом, целесообразно устанавливать регулирующие переливные устройства, например, с

кольцевыми щелями (рис. 4.2 в), поочередно вступающими в работу, или с поворотными заслонками (рис. 4.2 г), регулирующими проходное сечение переливного устройства.

Ситчатая тарелка представляет собой лист с пробитыми в ней круглыми или щелевидными отверстиями шириной 3-10 мм. Скорость пара в отверстиях 10-12 м/с. Разновидностью ситчатых тарелок являются провальные тарелки, в которых отсутствуют переливные патрубки. Отверстия в них несколько шире ситчатых. Интересна волнистая решетчатая тарелка. Волны придают ей жесткость и позволяют применять ее при больших диаметрах аппарата. Тарелки этих типов просты и эффективны, недостатками является необходимость регулирования заданного режима и чувствительность к осадкам. Недостатки провальных тарелок – сравнительно узкий диапазон работы в отношении нагрузок по газу.

Интенсификация процесса абсорбции в аппаратах с провальными тарелками в последнее время проводится по пути создания тарелок с упорядоченным перетоком жидкости и постоянным свободным сечением, с укрупненной перфорацией и с регулируемым и саморегулируемым свободным сечением.



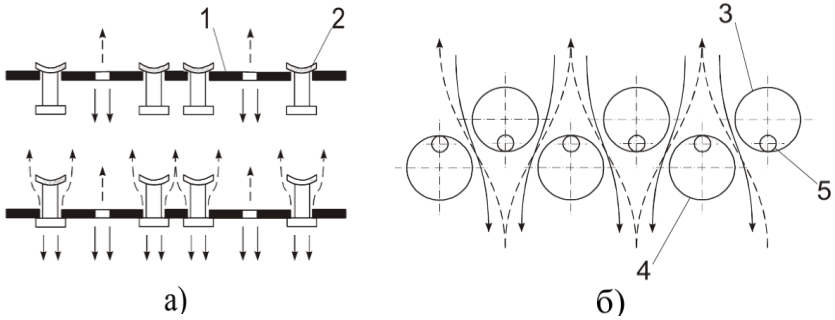
а – ступенчатая тарелка; б – тарелка с разной перфорацией;
в – щелевая тарелка с отогнутыми краями щелей

Рисунок 4.3 – Тарелки с упорядоченным перетоком жидкости

Среди противоточных контактных тарелок с упорядоченным перетоком жидкости и постоянным свободным сечением

следует отметить ступенчатую тарелку, тарелку с разной перфорацией и щелевую тарелку с отогнутыми краями щелей, имеющими отверстия для раздельного прохода газа и жидкости через основание тарелки (рис. 4.3 а-в).

Если в процессе абсорбции значительно изменяются нагрузки по газу и жидкости, то применяют клапанные тарелки (провальные и беспровальные). Основными конструктивными элементами этих тарелок являются перфорированное основание тарелки и клапаны, в нерабочем состоянии перекрывающие отверстия в основании тарелки, а под действием газового потока поднимающиеся на некоторую высоту, определяемую ограничителем. При этом скорость пара в сечение между клапаном и полотном тарелки остается примерно постоянной, что обеспечивает распределение пара по площади тарелки, уменьшение уноса жидкости и меньшее гидравлическое сопротивление. Благодаря широкому диапазону устойчивости, малому весу и простоте конструкции клапанные тарелки являются весьма перспективными.



1 – основание тарелки; 2 – клапан; 3, 4 – клапаны из труб; 5 – опорные стержни; а) с упорядоченным перетоком жидкости; б) с неупорядоченным перетоком жидкости

Рисунок 4.4 – Клапанные тарелки с противоточным движением фаз

Существуют клапанные противоточные тарелки, сочетающие преимущества провальных и клапанных (беспровальных) тарелок. В тарелках с упорядоченным перетоком жидкости (рис. 4.4 а), который осуществляется через специальное пере-

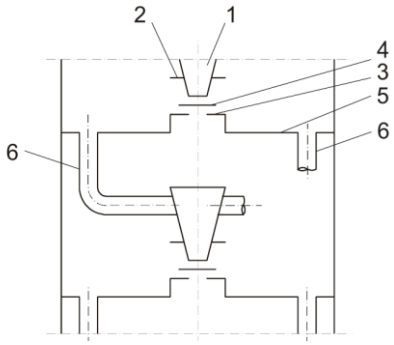
точное устройство, расположенное в клапане, вытекающая жидкость в виде струй или пленки создает дополнительную зону контакта фаз в межтарельчатом объеме.

Среди противоточных тарелок с неупорядоченным перетоком жидкости одной из основных конструкций является провальная тарелка с круглыми клапанами, а также трубчатая тарелка, состоящая из горизонтально расположенных труб на опорных неподвижных стержнях (рис. 4.4 б). Под действием газового потока трубы могут менять свое расположение в пространстве, изменяя тем самым свободное сечение тарелки.

4.1.5.3 Распыливающие абсорберы

Особенностью распыливающих (струйных) тарелок является диспергирование жидкости газовым потоком (газовая фаза - сплошная, жидкость - дисперсная) в начальный момент их взаимодействия и последующее их совместное прямоточное и перекрестно - прямоточное движение в направлении, определяемом конструкцией тарелки.

В вихревой тарелке направление движения жидкости от центра к периферии осуществляется за счет центробежных сил, способствующих дальнейшему разделению фаз.



1 – патрубок; 2, 3, 4 – диски; 5 – тарелка; 6 – переток

Рисунок 4.5 – Струйная тарелка

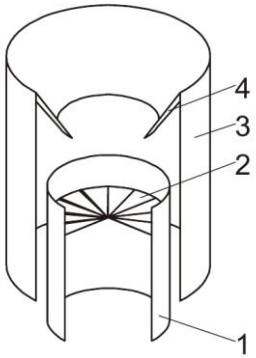
Прямоточное движение фаз в радиальном и аксиальном направлении осуществляется в распылительных контактных устройствах, диспергирование жидкости в которых происходит в

наиболее узком сечении. В абсорбере с контактными устройствами в виде кольцевого диффузора (рис. 4.5) жидкость из переливного устройства через зазор, образованный нижним торцом патрубка 1 и отбойным диском 2, вытекает в пространство между дисками 2 и 3 и дробится газом на мелкие капли, образуя при этом большую межфазную поверхность.

4.1.5.4 Брызгоуловители и брызгоотбойники

При конструировании абсорберов и других массообменных аппаратов для снижения брызгоуноса необходимо использовать брызгоуловители различного типа. По способу установки их подразделяют на встроенные и выносные.

Насадочные колонны часто оборудуются встроенными сепараторами, выполненными в виде расположенного на специальной решетке улавливающего слоя из мелкой насадки или кокса. Улавливающее действие этих брызгоуловителей заключается в укрупнении капель, оседающих в них при ударах и поворотах газового потока. Сопротивление слоя значительно, поэтому применение сепараторов этого типа ограничено из-за высоких скоростей газового потока.



1, 3 – внутренний и внешний патрубки; 2 – завихритель; 4 – конус

Рисунок 4.6 – Циклонный сепаратор

Циклонный сепаратор (рис. 4.6) может быть размещен непосредственно в аппарате. Он состоит из внутреннего 1 и внешнего 3 патрубков, завихрителя 2 и конуса 4. Проходя через за-

вихритель, газовый поток приобретает вращательное движение. Возникающая при этом центробежная сила отбрасывает капли к внутренней поверхности патрубка 1. Образуется пленка жидкости, движущаяся винтообразно вверх. При достижении верхнего торца патрубка 1 жидкость отбрасывается на внутреннюю поверхность внешнего патрубка 3, теряет скорость и под действием силы тяжести опускается вниз и отводится через гидрозатвор. Освобожденный от капель жидкости газовый поток выходит через расширительный конус 4.

4.2 Адсорбционная очистка газовых выбросов

4.2.1 Виды адсорбции

Адсорбционный метод является одним из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений.

Поглощаемое из газовой фазы вещество называется ***адсорбтивом,*** а твердое вещество, на поверхности или в порах которого происходит адсорбция поглощаемого вещества – ***адсорбентом***. Газовая фаза, в которой находится извлекаемый компонент – ***газ-носитель***, а после того, как извлеченный компонент перешел в адсорбированное состояние, его называют ***адсорбатом.***

Адсорбционную очистку применяют в том случае, когда другие методы оказываются неэффективны, либо когда концентрация загрязняющих веществ очень мала и требуется гарантированная рекуперация извлекаемой примеси из-за ее значительной стоимости или опасности. Методом адсорбции из отходящих газов удаляют диоксид серы, углеводороды, хлор, сероводород, сероуглерод и другие.

Явление адсорбции обусловлено наличием сил притяжения между молекулами адсорбента и адсорбтива на границе раздела соприкасающихся фаз. Переход молекул загрязняющих веществ из газа-носителя на поверхностный слой адсорбента происходит в том случае, если силы притяжения адсорбента больше сил притяжения, действующих на адсорбтив со стороны молекул газа-носителя. Молекулы адсорбированного вещества, переходя на поверхность адсорбента, уменьшают его энергию, в результа-

те чего происходит выделение теплоты, примерно 60 кДж/моль. Силы притяжения имеют разную - физическую или химическую природу.

Адсорбция, сопровождаемая химической реакцией, называется хемосорбцией. Это обычная химическая реакция, происходящая на поверхности поглотителя, который покрывается пленкой продуктов реакции.

Адсорбция, не сопровождающаяся химической реакцией, в свою очередь, делится на физическую и активированную.

При ***физической адсорбции*** взаимодействие молекул загрязняющих веществ с поверхностью адсорбента определяется слабыми дисперсными, индукционными силами (силы Ван – дер – Ваальса). При этом адсорбированные молекулы не вступают в химическое взаимодействие с молекулами адсорбента и сохраняют свою индивидуальность. Для физической адсорбции характерна высокая скорость процесса, малая прочность связи и малая теплота. С повышением температуры количество физически адсорбированного вещества уменьшается, а увеличение давления приводит к возрастанию величины адсорбции. Преимущество – легкая обратимость процесса путем уменьшения давления и увеличения температуры. Адсорбированные молекулы легко десорбируются без изменения химического состава, а регенерированный адсорбент может использоваться многократно. Процесс можно вести циклично, чередуя стадию поглощения и выделения извлекаемого компонента.

Активированная адсорбция обуславливается взаимодействием между молекулами поглощенного вещества и поглотителя с образованием поверхностного соединения, в котором молекулы поглотителя, вступившие в соединение с адсорбированными молекулами, остаются в кристаллической решетке поглотителя. При этом молекулы поглощенного вещества образуют на поверхности поглотителя только один слой (мономолекулярная адсорбция). Активированная адсорбция протекает медленно, для достижения равновесия требуется продолжительное время, необходима активация процесса путем повешения температуры, действия света и пр. Теплота активированной адсорбции выше теплоты физической. Активированная адсорбция избирательна, обратное выделение поглощенного вещества затруднено.

Хемосорбция происходит практически мгновенно и ведет к образованию обычных химических соединений, теплота хемосорбции выше теплоты активированной адсорбции, выделение поглощенного вещества практически невозможно. Действующие при этом силы значительно больше, а высвобождающееся тепло совпадает с теплом химической реакции и составляет 20 – 400 кДж/моль. Молекулы адсорбтива, легко вступив в химическое взаимодействие, прочно удерживаются на поверхности и в порах адсорбента; скорость реакции, при низких температурах мала, но возрастает с ростом температуры.

В некоторых случаях пар поглощается вследствие его конденсации в порах поглотителя. Это явление называется ***капиллярной конденсацией.***

На практике отдельные виды адсорбции протекают одновременно. Так, весьма часто совмещаются физическая адсорбция и капиллярная конденсация в поглотителях, имеющих поры различных размеров. Также часто совмещаются физическая и активированная адсорбция, причем при низких температурах преимущественно протекает первая, а при высоких - вторая.

4.2.2 Физико-химические закономерности процесса адсорбции

Установлено, что количество вещества, адсорбированное массовой или объемной единицей поглотителя, зависит от температуры процесса и концентрации поглощаемого вещества в парогазовой смеси:

$$a = f(C, t),$$

где a – концентрация поглощаемого вещества в поглотителе;

C – концентрация поглощаемого вещества в фазе, соприкасающейся с поглотителем;

t – температура процесса.

При постоянной температуре $a = f(C)$.

При поглощении вещества из парогазовой смеси концентрация поглощаемого вещества может заменяться его парциальным давлением Р:

$$a = f(P).$$

При достижении состояния адсорбционного равновесия кривая, выражающая данную зависимость, называется изотермой адсорбции.

Вид изотермы зависит от природы поглощаемого вещества и поглотителя и от температуры процесса. Т.к. газовая адсорбция экзотермична, количество адсорбированных паров и газов увеличивается с понижением температуры.

Скорость адсорбции $da/d\tau$, или количество адсорбируемого из потока вещества в единицу времени единицей объема слоя зернистого поглотителя, определяется из уравнения, называемого уравнением кинетики сорбции:

$$da/d\tau = \beta (C\text{-}y),$$

где β – кинетический коэффициент или коэффициент массопередачи;

$(C\text{-}y)$ – разность между содержанием вещества в газовом потоке и концентрацией газа, находящегося в равновесии с поглощенным веществом.

В основе расчета процессов очистки и рекуперации, осуществляемых с помощью твердых сорбентов, лежат закономерности динамики адсорбции. Динамика сорбционных процессов рассматривает пространственно-временное распределение компонентов между фазами системы, возникающее при перемещении этих фаз относительно друг друга.

При продувке газа через слой сорбента в газовой и твердой фазах образуется концентрационное поле поглощаемого вещества; движение точек поля происходит в соответствии с уравнением Викке:

$$U = w/(1+f(c)),$$

где U – скорость движения точки вдоль слоя сорбента, м/с;

w – скорость газа в слое, м/с;

$f(c)=da/dc$, причем $a=f(c)$; c – концентрация адсорбтива в газовой фазе.

Для выпуклой изотермы адсорбции при $c_2 > c_1$ $f(c_1) > f(c_2)$ и $U_1 < U_2$. Это означает, что точки, соответствующие меньшим концентрациям, движутся вдоль слоя адсорбента медленнее, чем точки с большими концентрациями и через определенный интервал времени в концентрационном поле должна установиться

единственная концентрация поглощаемого вещества, равная начальной. Образуется сорбционный фронт, перемещающийся в слое параллельно самому себе, что приводит к послойной обработке сорбента. При этом концентрация адсорбтива в газовой фазе распределяется от C=0 до C_i.

Последняя величина называется **концентрацией проскока** и является наименьшей концентрацией поглощаемого вещества на выходе из слоя адсорбента, которая определяется аналитически.

Время, при котором за слоем сорбента появляется проскоковая концентрация, называется временем проскока или **временем защитного действия слоя** $\tau_{пр}$.

Количество поглощенного слоем сорбента вещества при появлении за слоем сорбента проскоковой концентрации характеризует **динамическую активность** сорбента. Динамическая активность сорбента всегда меньше его **равновесной или статической активности**, соответствующей количеству поглощенного вещества после появления за слоем начальной концентрации адсорбата C_o.

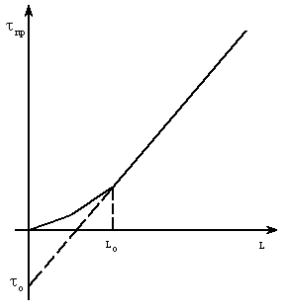


Рисунок 4.7 – Зависимость между временем защитного действия слоя адсорбента $\tau_{пр}$ и длиной слоя L

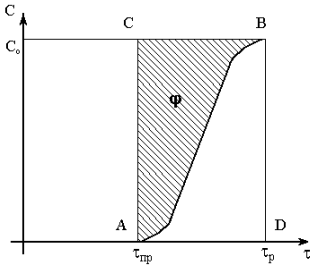


Рисунок 4.8 – Выходная кривая

Зависимость между временем защитного действия слоя $\tau_{пр}$ и его длиной L устанавливается **уравнением Шилова** (рис. 4.7):

$$\tau_{пр} = k\,L - \tau_o,$$

где $k=1/U$ – коэффициент защитного действия, показывающий, сколько времени задерживает 1 см слоя сорбента в условиях стационарного режима поглощаемое вещество;

τ_o – потеря времени защитного действия, связанная с начальным периодом формирования кривой распределения адсорбата;

U – скорость движения фронта.

Обычно, чтобы обеспечить высокую степень очистки, адсорбер перед наступлением «проскока» переключают на стадию десорбции. При этом, однако, часть адсорбционной емкости в работающем слое не используется; степень недоиспользования адсорбционной емкости в работающем слое определяют коэффициентом симметричности φ, который вычисляется из соотношения площадей (рис.4.8):

$$\varphi = S_{ABC}/S_{ABCD} ,$$

Величину работающего слоя определяют по выходной кривой, отражающей нарастание концентрации примеси за слоем адсорбента во времени (рис.4.8). Для этого можно пользоваться формулой Майклса-Трейбла:

$$L_o = L\cdot\Delta\tau/\{\tau_p - (1-\varphi)\cdot\Delta\tau\},$$

где $\Delta\tau$ – разность времени между появлением равновесной τ_p и проскоковой $\tau_{пр}$ концентрацией за слоем;

τ_p – время появления максимальной равновесной концентрации;

φ – коэффициент симметричности выходных кривых.

4.2.3 Характеристики адсорбентов

Любое вещество, обладающее поверхностью, потенциально является адсорбентом. Однако в технике газоочистки используют твердые адсорбенты с сильно развитой поверхностью.

Удельная поверхность адсорбента - поверхность весовой или объемной единицы твердого тела - важнейшая его адсорбционная характеристика. Количество адсорбата, поглощаемое адсорбентом, пропорционально его удельной поверхности.

Кроме того, промышленные адсорбенты должны удовлетворять ряду требований: иметь большую адсорбционную емкость; обладать высокой селективностью; быть химически

инертными по отношению к компонентам разделяемой смеси; иметь высокую механическую прочность; обладать способностью к регенерации.

Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты.

Активированный уголь (АУ) нейтрален по отношению к полярным и неполярным молекулам адсорбируемых соединений. Он менее селективен, чем другие адсорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Активированный уголь используют, в частности, для очистки газов от дурно пахнущих веществ, рекуперации растворителей и т.д.

Оксидные адсорбенты (ОА) обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. Их недостатком является снижение эффективности в присутствии влаги. К классу ОА относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия.

Импрегнированные адсорбенты (ИА) разделяют на три группы:

1) ИА, пропитанные химическим реагентом. Благодаря протеканию химической реакции на таких ИА облегчается адсорбция трудноадсорбируемых соединений. Например, введение йода улучшает адсорбцию на АУ паров ртути или этилена;

2) ИА, в которых пропитывающее вещество играет роль катализатора глубокого окисления удаляемых примесей. Катализ обеспечивается, например, введением в АУ кислородсодержащих соединений, способствующих окислению примесей в бескислородных газах;

3) периодически активируемые ИА. Активацию проводят, например, путем циклического повышения температуры после завершения адсорбции примесей.

В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционно-активные материалы. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов по своим емкостным характеристикам, они значительно превосходят их по ряду других показателей. Например, их отличают более высокая термическая и

химическая стойкость, однородность пористой структуры, значительный объем микропор и более высокий коэффициент массопередачи (в 10 - 100 раз больше, чем у зернистых сорбционных материалов). Установки, в которых используются волокнистые материалы, занимают значительно меньшую площадь. Масса адсорбента при использовании волокнистых материалов меньше, чем при использовании АУ в 15 -100 раз, а масса аппарата в 10 раз. Сопротивление слоя не превышает при этом 100 Па.

Следует отметить высокую эффективность очистки на активированных углях сотовой (ячеистой) структуры, обладающих улучшенными гидравлическими характеристиками. Такие сорбенты могут быть получены нанесением определенных композиций с порошком АУ на вспененную синтетическую смолу или вспениванием смеси заданного состава, содержащей АУ, а также выжиганием наполнителя из смеси, включающей АУ вместе со связующим.

Еще одним направлением усовершенствования адсорбционных методов очистки является разработка новых модификаций адсорбентов - силикагелей и цеолитов, обладающих повышенной термической и механической прочностью. Однако гидрофильность этих адсорбентов затрудняет их применение. Чтобы сделать силикагель гидрофобным, его модифицируют, например, высокомолекулярными органическими соединениями. В последние годы синтезированы высококремнеземные и сверхвысококремнеземные цеолиты (СВК-цеолиты), в которых отношение $Si0_2$: Al_20_3 может достигать 100 и выше, что также повышает их гидрофобность.

4.2.4 Способы осуществления процесса адсорбции

Можно выделить следующие основные способы осуществления процессов адсорбционной очистки:

1. После адсорбции проводят десорбцию и извлекают уловленные компоненты для повторного использования. Таким способом улавливают различные растворители, сероуглерод в производстве искусственных волокон и ряд других примесей.

2. После адсорбции примеси не утилизируют, а подвергают термическому или каталитическому дожиганию. Этот способ

применяют для очистки отходящих газов химико-фармацевтических и лакокрасочных предприятий, пищевой промышленности и ряда других производств. Данная разновидность адсорбционной очистки экономически оправдана при низких концентрациях загрязняющих веществ или многокомпонентности загрязнителей.

3. После очистки адсорбент не регенерируют, а подвергают, например, захоронению или сжиганию вместе с прочно хемосорбированным загрязнителем. Этот способ пригоден при использовании дешевых природных адсорбентов.

Наиболее широкое распространение в промышленности имеет периодическая адсорбция. Этот процесс проводится различными способами. Наибольшую известность получил четырехфазный способ: насыщение адсорбента поглощаемым компонентом; десорбция поглощенного компонента из адсорбента; сушка адсорбента, (если в качестве десорбирующего агента используется водяной насыщенный пар); охлаждение адсорбента.

Трехфазный процесс может быть без фазы охлаждения или сушки. По первому варианту адсорбент охлаждается в фазе адсорбции отработавшим воздухом. Фаза сушки может быть исключена, если после десорбции уголь имеет относительно невысокую влажность; полная регенерация достигается за период охлаждения.

По двухфазному способу нагретую примерно до 35-50 ^{o}C паровоздушную смесь пропускают через горячий и влажный уголь. Одновременно с поглощением адсорбент подсушивается и охлаждается.

Выбор того или иного цикла работы определяется характером подлежащих улавливанию растворителей, их содержанием в исходной паровоздушной смеси, технико-экономическими возможностями производства. При относительно высоких концентрациях летучих растворителей используют четырехфазный цикл, в случае средних и малых концентраций (2—3 г/м^3) целесообразнее применять трехфазный цикл (с исключением фазы охлаждения). Двухфазный цикл с адсорбцией паров из паровоздушной смеси при одинаковой температуре (до 35°С) может быть принят для рекуперации несмешивающихся с водой растворителей, а двухфазный цикл с

подогревом паровоздушной смеси до 50—60 °С нерационален в связи с работой поглотителя в этих условиях с пониженной активностью.

С целью непрерывности рекуперационного процесса установка улавливания паров летучих растворителей должна включать как минимум два адсорбера периодического действия (обычно от 3 до 6 и более).

Необходимость периодической регенерации насыщенных целевыми компонентами поглотителей предопределяет цикличность адсорбционных процессов. Среди операций (стадий), основной целью которых является восстановление сорбционной способности адсорбентов, ключевой является *десорбция,* в связи с тем, что для ее проведения требуется от 40 до 70% общих затрат по адсорбционной газоочистке. Этот процесс ведут, используя в основном повышение температуры, вытеснение адсорбата лучше сорбирующимся веществом, снижение давления (в том числе создание вакуума) или комбинацию этих приемов. Возможность эффективного осуществления десорбции в ряде случаев предопределяет целесообразность выбора адсорбции среди других приемов газоочистки.

Термическую десорбцию реализуют, нагревая насыщенный адсорбент до определенной температуры прямым контактом с потоком водяного пара, горячего воздуха. Температурный потенциал в области 100-200 °С обычно обеспечивает возможность десорбции целевых компонентов, поглощенных активными углями, силикагелями и алюмогелями. Область температур от 200 до 400 °С, как правило, является достаточной для десорбции примесей, поглощенных цеолитами.

Вытеснительная десорбция, называемая также холодной, основана на различии сорбируемости целевого компонента и вещества, используемого в качестве вытеснителя (десорбента). Для десорбции поглощенных адсорбентом органических веществ можно использовать диоксид углерода, аммиак, воду, некоторые органические и другие вещества, способные обеспечить эффективное вытеснение целевого компонента и относительную простоту последующей их десорбции из адсорбента. Перспективно применение этого метода десорбции при организации адсорбционных процессов на основе использова-

ния цеолитов. Последние характеризуются повышенной адсорбционной активностью в отношении паров воды, что предопределяет ее эффективность как десорбента поглощенных цеолитами веществ.

Десорбция снижением давления может быть реализована в двух вариантах:

- редуцированием давления в системе после насыщения поглотителя;
- созданием в ней разрежения при осуществлении стадии адсорбции под нормальным давлением.

Вакуумная десорбция ввиду необходимости значительных энергозатрат и обеспечения герметичности соответствующих установок крайне ограниченно используется в практике санитарной газоочистки. Принцип десорбции, основанный на перепаде давления между стадиями адсорбции и десорбции, нашел практическое воплощение в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции, получающих в последнее время все более широкое применение в целях осушки воздуха и других газов.

В некоторых процессах газоочистки со временем происходит накопление нежелательных примесей в адсорбенте, которые приводят к частичной, а чаще всего к полной потере адсорбционной способности поглотителей, т.е. к отравлению адсорбционного пространства адсорбента. В этих случаях прибегают к дополнительным стадиям регенерации, например, к высокотемпературной реактивации инертным газом или перегретым паром, к экстракции различными растворителями и пр.

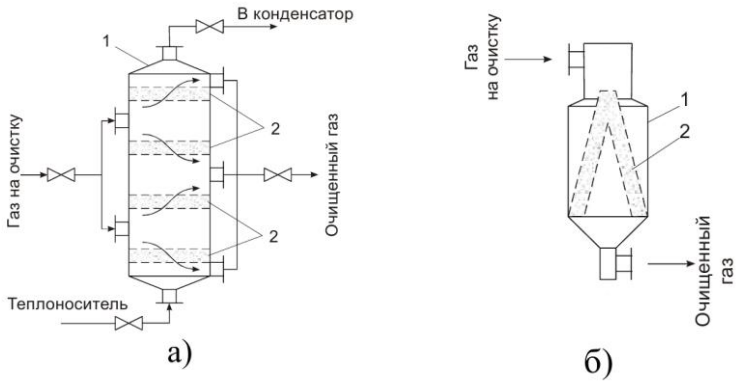
4.2.5 Аппаратурное оформление адсорбционных процессов очистки газовых выбросов

Основным типом адсорбционных установок до последнего времени остаются установки периодической адсорбции, в которых аппарат со стационарным слоем после окончания стадии адсорбции переключается на стадию десорбции. В рабочий цикл периодического адсорбера обычно включают ряд дополнительных стадий: сушки и охлаждения адсорбента, повышения и сброса давления и т.д.

Традиционные адсорберы периодического действия бывают трех основных типов: вертикальные, горизонтальные и аппараты с кольцевым слоем адсорбента.

Основные направления при разработке новых конструкций адсорберов периодического действия: увеличение эффективности аппаратов при большой единичной мощности, снижение гидравлического сопротивления, наилучшие условия для использования слоя адсорбента.

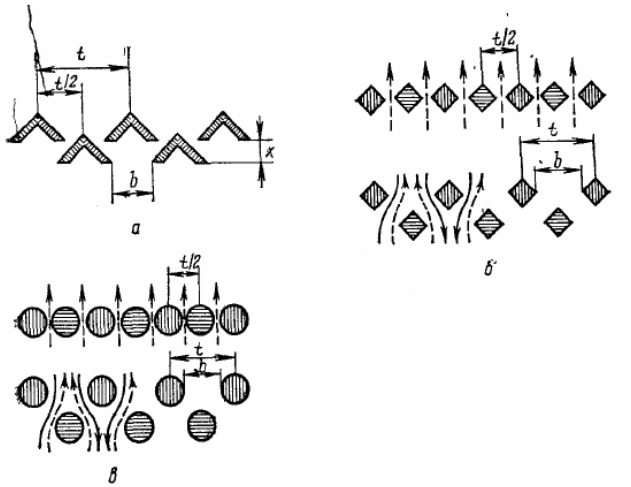
Для достижения этих целей предложен аппарат полочного многосекционного типа (рис. 4.9 а) или адсорбер, по принципу действия аналогичный адсорберам с кольцевым слоем адсорбента, но слой угля имеет вид конуса со стенкой, толщиной равной толщине слоя угля, а вершина конуса направлена против потока газа, идущего на очистку (рис. 4.9 б). Особый интерес представляют адсорберы периодического действия, в одном корпусе которых совмещены стадии адсорбции и десорбции. Восемь адсорбционных ячеек расположены по окружности колпака, который жестко соединен с полым валом. В зависимости от положения вала часть ячеек находится в режиме адсорбции, а часть - в режиме десорбции.



1 – корпус; 2 – слой адсорбента
а) многосекционный; б) с кольцевым слоем сорбента

Рисунок 4.9 – Адсорберы периодического действия

Интенсификация адсорбционных аппаратов непрерывного действия связана с использованием взвешенного слоя адсорбента. Различают аппараты с провальными тарелками и переточными устройствами на тарелках. В последнее время внимание специалистов привлекают адсорберы колонного типа с провальными тарелками регулируемого свободного сечения. Одним из типов таких тарелок является профильная тарелка, для изготовления которой используется стандартный прокат различных профилей: угольник, квадрат, круг (рис. 4.10).



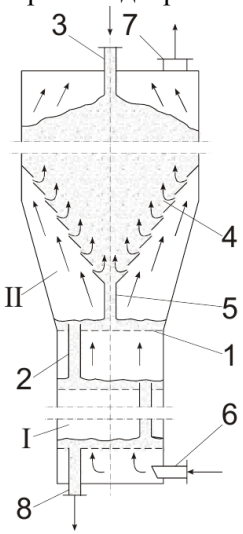
А – угольник; б – квадрат; в – круг

Рисунок 4.10 – Провальные тарелки регулируемого свободного сечения

Профильная тарелка является двухслойной. Свободное сечение тарелок регулируется при вертикальном перемещении нижнего слоя относительно верхнего. Максимальная ширина щели **в**, шаг расположения элементов **t.** Элементы одного слоя должны быть сдвинуты по отношению к элементам другого слоя на половину шага **t** .

На рис. 4.11 представлен комбинированный адсорбер, состоящий из колонны I, включающей в себя расположенные по ее высоте тарелки 1 и переточные устройства 2 для перемещения

адсорбента, и коническо-цилиндрической камеры II. Внутри этой камеры из зоны цилиндрической части опускается опрокинутый вершиной вниз конус 4 (промежуточный бункер) с перфорированной боковой поверхностью для прохождения газового потока внутрь конуса, в котором движется адсорбент в направлении на верхнюю тарелку через переток 5. Газовый поток после предварительной очистки на тарелках колонны I, направляется в зону II, где происходит доочистка газового потока от целевого компонента и одновременно очистка его от пыли, полученной в результате истирания адсорбента.

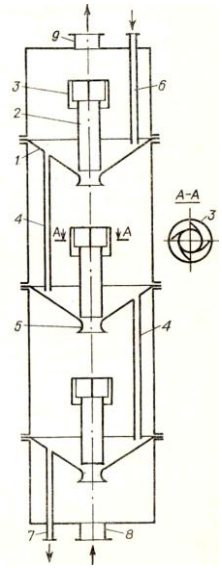


1 – тарелка; 2, 5 – перетоки; 3, 8 – вход и выход адсорбента; 4 – конус; 6, 7 – вход и выход газа

Рис. 4.11 – Комбинированный адсорбер

Привлекательной является идея создания аппарата, в одном корпусе которого размещается адсорбер, десорбер и камеры для охлаждения адсорбента, выходящего из десорбера. Адсорбент на всех стадиях обработки находится во взвешенном состоянии.

Для проведения процесса на микросферических адсорбентах (цеолит, силикагель с диаметром зерен 100 - 1000 мкм) при высоких скоростях газового потока предложена конструкция аппарата с инжекционным захватом адсорбента (рис. 4.12).



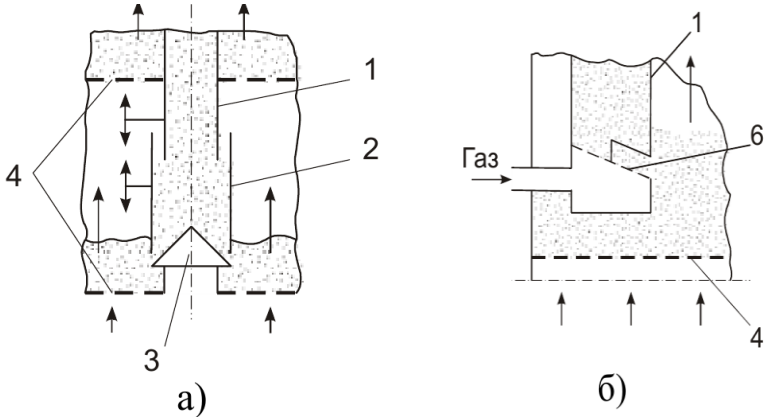
1 – тарелка; 2 – контактный патрубок; 3 – сепарационное устройство; 4 – перетоки; 5 – сопло; 6, 7 – вход и выход адсорбента; 8, 9 – вход и выход газа

Рисунок 4.12 – Адсорбер с инжекционным захватом адсорбента

Аппарат состоит из нескольких контактных ступеней, каждая из которых включает в себя тарелку типа усеченного конуса, контактный патрубок, вверху которого расположено сепарационное устройство, и перетоки. Между нижним концом патрубка и конической поверхностью тарелки имеется щель для выхода адсорбента с тарелки в пространство патрубка. Диаметр отверстия в центре тарелки меньше внутреннего диаметра контактного патрубка, поэтому при высокой скорости газового потока на начальном участке контактного патрубка создается разрежение, что способствует выходу адсорбента с тарелки в пространство контактного патрубка. Адсорбент, поступающий на верхнюю тарелку, движется самотеком по конической поверхности тарелки и через щель проникает в пространство газового патрубка, где подхватывается газовым потоком, движущимся снизу вверх с высокой скоростью (10-20 м/с). Из контактного патрубка ад-

сорбент с газовым потоком попадает в сепарационное устройство для центробежного разделения фаз. После разделения фаз адсорбент оказывается на поверхности тарелки и по мере накопления через перетоки поступает на нижележащую ступень, на которой процесс повторяется. Скорость газового потока в расчете на свободное сечение аппарата 2-4 м/с (в зависимости от зернения сорбента).

В многоступенчатых аппаратах непрерывного действия переточные устройства обеспечивают движение адсорбента с тарелки на тарелку. Надежность и устойчивость работы адсорбера в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и твердой фазам обеспечивается главным образом хорошей работой переточных устройств.



1, 2 – патрубки; 3 – конус; 4 – тарелка; 5 – щель; 6 – решетка
а) с коническим запорным устройством; б) с автономным подводом газа

Рис. 4.13 – Переточные устройства

Перетоки с коническими или дисковыми запорными устройствами (рис. 4.13 а) рационально использовать для больших расходов мелкозернистого адсорбента фракции 0,5-1 мм. Конструкция перетока обеспечивает регулирование высоты взвешенного слоя независимо от интенсивности подачи адсорбента и улучшает условия распределения газового потока. Производительность переточного устройства устанавливается высотой

слоя, которая задается положением патрубков 1 и 2 относительно тарелки 4 и конуса 3. В переточном устройстве (рис. 4.13 б) регулирование расхода адсорбента осуществляется с помощью дополнительного газового потока, подаваемого под наклонную решетку перетока 6. Изменяя подачу газа от независимого источника через щель 5, можно регулировать расход адсорбента в переточном устройстве.

4.3 Каталитическая очистка газов

4.3.1 Основные закономерности каталитических методов

Каталитические процессы очистки газов в отличие от рассмотренных ранее поглотительных методов основываются не на извлечении нежелательных примесей из газовых потоков, а на их превращении в соединения, присутствие которых в газовом потоке допустимо, или в соединения, последующее извлечение которых осуществляется значительно легче, чем примесей, первоначально присутствующих в газе.

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, сероводорода, различных органических соединений, оксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать, в большинстве случаев, образования вторичных загрязнителей. Возможный предел чистоты газа определяется условием химического равновесия протекающей реакции при данных температуре и давлении.

Каталитические методы очистки основаны на взаимодействии удаляемых веществ с одним из компонентов, присутствующим в очищаемом газе, или со специально добавляемым в смесь веществом на твердых катализаторах. К таким методам применимы общие закономерности гетерогенно-каталитических процессов.

Действие катализатора сводится к многократному промежуточному химическому взаимодействию катализатора с реагирующими компонентами, в результате которого образуются промежуточные вещества, распадающиеся в определенных условиях на целевой продукт и регенерированный катализатор. Благодаря такому постадийному пути реакции увеличивается скорость достижения равновесия, термодинамически возможного, но труднодостижимого в отсутствии катализатора.

Скорость каталитических процессов выражают общепринятым для всех химических реакций уравнением:

$$W = K \cdot C_1^a \cdot C_2^b,$$

где W – скорость реакции;

C_1, C_2 – концентрации веществ, участвующих в реакции;

K – константа скорости реакции;

a, b – порядок реакции по соответствующему компоненту.

4.3.2 Требования к катализаторам

Применение каталитических методов чаще всего ограничивается трудностью поиска и приготовления пригодных для продолжительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют в реакторе, загруженном твердым катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализаторов, достигающей 10^3 м^2/г.

В качестве эффективных катализаторов, находящих применение на практике, служат самые различные вещества - от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых массивных металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионными или металлическими связями, обладающие сильными межатомными полями. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору - устойчивость его структуры в условиях реакции. Например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения. Промышленные катализаторы, изго-

тавливаемые в виде колец и блоков сотовой структуры, обладают малым гидравлическим сопротивлением и высокой внешней удельной поверхностью.

Катализаторы должны обладать следующими свойствами:

- высокой активностью и селективностью к извлекаемому компоненту;
- пористой структурой;
- стойкостью к катализаторным ядам;
- механической прочностью;
- низкой температурой зажигания;
- большим температурным интервалом работы;
- термостойкостью;
- низким гидравлическим сопротивлением;
- иметь небольшую стоимость.

Современные катализаторы обезвреживания характеризуются высокой активностью и селективностью, механической прочностью и устойчивостью к действию ядов и температур.

Об **активности** катализатора судят по количеству продукта, получаемого с единицы объема катализатора, или по максимально допустимой объемной скорости, при которой обеспечивается требуемая степень превращения.

Селективность катализатора характеризуется массовым соотношением между целевым и побочным продуктами.

Под **прочностью** катализатора обычно подразумевают раздавливающее усилие по торцу или по образующей гранулы, отнесенное к единице площади поперечного сечения гранулы.

Обычно катализатор представляет собой смесь нескольких веществ (контактная масса): каталитически активного вещества, активатора и носителя.

Каталитически активное вещество – основа катализатора, именно оно вступают в реакцию обменного действия. В качестве каталитически активного вещества используются чистые металлы, оксиды металлов, а также большое количество химических соединений. Основные материалы, используемые в качестве каталитически активных веществ, применяемых при очистке газов: платиновые металлы, палладий, рутений, родий, сплавы, содержащие никель, хром, медь, цинк, ванадий.

Активаторы – вещества, которые повышают активность

катализаторов. При этом сами активаторы обычно не обладают каталитическими свойствами, но способны усиливать действие каталитически активных веществ. В качестве активатора могут использоваться самые разнообразные вещества, выбор которых осуществляется чаще всего эмпирическим путем.

Носители - основание, на которое наносится катализатор. В ряде случаев они могут оказывать влияние на активность и селективность катализаторов. В качестве носителей чаще всего используют инертные пористые вещества, обладающие развитой поверхностью: силикагели, алюмосиликаты, цеолиты и т. д.

В качестве контактной массы чаще всего используют:

1. Активный металлический катализатор на металлическом носителе. Например, катализатор - платина или другой благородный металл вместе с активаторами наносят на стружку из никелевого сплава. Разработаны специальные катализаторы для селективных реакций. Обычная каталитическая установка представляет собой неглубокую матрицу, хотя для некоторых операций используются цилиндрические патроны.

2. Активный металлический катализатор на носителе из оксида металла. Например, тонкий слой металла платиновой группы наносят на носитель – обожженный α-оксид алюминия либо фосфор (свечного типа). Носитель изготавливают в виде цилиндрических гранул, расположенных рядами, смещенными по отношению друг к другу.

Катализатором может быть также оксид алюминия с большой удельной поверхностью и платиновым покрытием. К этой же группе относится палладиевый катализатор на носителе из оксида алюминия.

3. Активный катализатор – оксид металла на подложке из оксида металла. Активные оксиды (например, γ-Al_2O_3), обладающие высокой удельной поверхностью, могут быть нанесены на носитель из оксида металла (например, на γ-$A1_2O_3$). Такая система обладает следующими преимуществами: она способна выдержать высокие температуры; в ее состав входят дешевые материалы (по сравнению с катализаторами из благородных металлов); кроме того, она может быть изготовлена в виде стержней или таблеток.

К этой категории относят также катализаторы, целиком со-

стоящие из активного материала, включая и носитель; такие катализаторы называют иногда «бесподложечные». К их числу относят смесь оксидов меди и марганца («Хопкалит»), обеспечивающую полное сгорание углеводородов при 300 - 400 °С, за исключением метана (30 % при 400 °С).

4. Активный оксид металла на металлическом носителе. Например, каталитическая система, представляющая собой металлическую проволоку в качестве носителя. В процессах очистки газов такие системы практически не используются.

В настоящее время разрабатываются комплексные катализаторы, обладающие активностью к нескольким реакциям (при обезвреживании нескольких вредных веществ).

Температура, которая обычно необходима для начала каталитической реакции (температура зажигания), зависит от присутствующих в газе веществ и типа катализатора.

Важнейшим требованием к катализаторам, используемым в очистке газов, является стойкость к каталитическим ядам.

Фосфорорганические соединения, встречающиеся в аэрозолях, образуемых смазками, при окислении дают фосфорную кислоту, которая покрывает катализатор тонким дезактивирующим слоем.

Тяжелые металлы – свинец и мышьяк – действуют подобно фосфатам, образуя тонкие дезактивирующие пленки. Дезактивация и засорение катализатора могут быть обусловлены присутствием пыли в очищенном газе.

Если эта пыль огнеупорная (оксиды алюминия, кремния и железа), ее дезактивирующее действие может быть постоянным; если не произошло спекание, фильтрующие элементы могут быть очищены и активность катализатора частично восстановится.

Временная потеря активности может быть вызвана отложением мелкой угольной пыли и сажи вследствие неполного сгорания. В этом случае уголь выжигается из катализатора при кратковременном повышении температуры до 350 °С.

Стоимость катализатора зависит от стоимости исходного сырья и технологии его получения. Часто для приготовления катализаторов используют драгоценные и редкие металлы: платину, серебро, радий, палладий, рутений, церий и другие, а также цветные металлы: медь, цинк, хром, никель кобальт, олово,

алюминий, титан, молибден и другие. С целью снижения стоимости следует синтезировать, где это возможно, катализаторы, не содержащие драгоценных металлов или снижать их содержание. В ряде случаев такие катализаторы по активности и другим показателям не уступают катализаторам, в состав которых входят драгоценные металлы.

Немаловажное влияние на стоимость катализаторов оказывает технология их приготовления. Технология получения катализаторов зависит от того, в каком виде его получают. Например, в виде металлических сеток, гофрированной ленты, керамических блоков, таблеток, колец, шариков и др. Наиболее часто контактные массы получают в виде таблеток путем совместного осаждения каталитически активных веществ с последующим добавлением активаторов и наполнителей.

Производство таких катализаторов включает следующие стадии: подготовку сырья, растворение, осаждение, фильтрование, промывку, сушку, прокаливание, формовку.

4.3.3 Методы осуществления каталитических процессов

Наибольшее распространение получили каталитические методы обезвреживания отходящих газов в неподвижном слое катализатора. Можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки - в стационарном и в искусственно создаваемом нестационарном режимах.

а) стационарный метод

Приемлемые для практики скорости химических реакций достигаются на большинстве дешевых промышленных катализаторов при 200 – 600 °С. После предварительной очистки от пыли (до 20 мг/м^3) и различных каталитических ядов (As, Cl_2 и др.) газы обычно имеют значительно более низкую температуру.

Подогрев газов до необходимых температур можно осуществлять за счет ввода горячих дымовых газов или с помощью электроподогревателя. После прохождения слоя катализатора очищенные газы выбрасываются в атмосферу, что требует значительных энергозатрат. Добиться снижения энергозатрат можно, если тепло отходящих газов используют для нагревания газов, поступающих на очистку. Для нагрева служат обычно рекуперативные трубчатые теплообменники.

При определенных условиях, когда концентрация горючих примесей в отходящих газах превышает 4-5 г/м^3, осуществление процесса по схеме с теплообменником позволяет обойтись без дополнительных затрат тепла.

В случае протекания обратимых экзотермических реакций для достижения глубокой очистки необходим промежуточный отвод тепла, что значительно усложняет технологическую схему. Переработка газов описанным способом затруднена, если газ подается с переменной нагрузкой и концентрация примесей в нем не постоянна. Наличие внешнего теплообменника повышает параметрическую чувствительность системы и увеличивает опасность перегревов и спекания катализатора даже при небольшом увеличении концентрации примесей и уменьшении расхода газа. Такие аппараты могут эффективно работать только при постоянных концентрациях (расходах) или при использовании совершенных систем автоматического управления процессом. Эти трудности удается преодолеть, проводя газоочистку в нестационарном режиме.

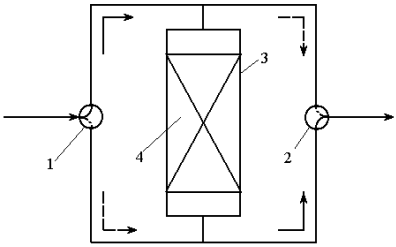
б) нестационарный метод (реверс-процесс)

Если неподвижный слой катализатора вначале разогреть до температуры, обеспечивающей протекание химической реакции с заметной скоростью, и направить в него реакционную смесь, температура которой недостаточна для осуществления реакции, то через некоторый промежуток времени в слое установится тепловой фронт, движущийся со скоростью в 100 – 1000 раз меньше скорости фильтрации газа через катализатор. Вторая особенность теплового фронта, которая заключается в том, что разность между максимальной и входной температурами может намного превышать перепад температур, обусловленный адиабатическим разогревом при полном превращении исходной смеси, создает возможность технологического применения этого явления.

Принципиальная схема нестационарного способа приведена па рис. 4.14, она предусматривает периодическое изменение направлении фильтрации газовой смеси в слое катализатора 3 с помощью клапанов 1 и 2.

Процесс протекает следующим образом. Слой катализатора предварительно нагревают до температуры, при которой каталитический процесс протекает с высокой скоростью. После этого в

аппарат подают очищаемый газ с низкой температурой, при которой скорость химического превращения пренебрежимо мала.



1, 2 – переключающие устройства; 3 – контактный аппарат; 4 – слой катализатора

Рисунок 4.14 – Технологическая схема процесса обезвреживания газов в нестационарном режиме

От прямого контакта с твердым материалом газ нагревается, и в слое катализатора начинают с заметной скоростью идти каталитические реакции. Слой твердого материала (катализатора), отдавая тепло газу, постепенно охлаждается до температуры, равной температуре газа на входе. Поскольку в ходе реакций выделяется тепло, температура в слое может превышать температуру начального разогрева. В реакторе формируется тепловая волна, которая перемещается в направлении фильтрации реакционной смеси, т. е. в направлении выхода из слоя. Периодическое переключение направления подачи газа на противоположное позволяет удержать тепловую волну в пределах слоя как угодно долго.

4.3.4 Аппаратурное оформление каталитических процессов

Конструкции каталитических реакторов должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая производительность;
- обеспечение непрерывности процесса при оптимальных технологических режимах;
- легкость в управлении;
- возможность автоматизации;

- малое гидравлическое сопротивление;

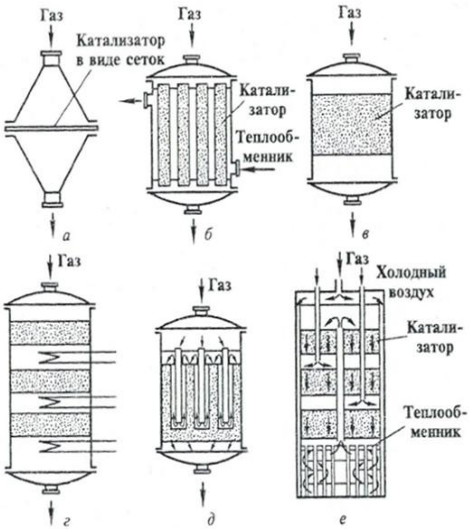
- доступность загрузки и выгрузки катализатора;

- наличие устройства для подогрева газовых смесей и рекуперации тепла;

- небольшая металлоемкость, доступность монтажа, ремонта и транспортировки.

По способу взаимодействия газов с катализатором аппараты подразделяются на 3 группы:

1. Каталитические реакторы с фильтрующим слоем катализатора.



а – контактный аппарат с катализатором в виде сеток; б – трубчатый контактный аппарат; в – контактный аппарат с перфорированными решетками; г – многослойный контактный аппарат; д – контактный аппарат с трубками Фильда; е – контактный аппарат с теплообменником

Рисунок 4.15 – Схемы контактных аппаратов с фильтрующим слоем загрузки

К аппаратам с фильтрующим слоем относятся емкостные, трубчатые и полочные аппараты, принцип действия которых основан на фильтрации газа через слой неподвижного катализатора

(рис. 4.15). На этом принципе основана работа большинства контактных аппаратов. Катализатор может находиться в виде металлических сеток, натянутых по ходу движения газа, трубчатых контактных аппаратов или в виде твердых тел различной формы, располагаемых на перфорированных решетках. Достоинства таких аппаратов: простота конструкции. К недостаткам следует отнести отсутствие теплообмена, что позволяет проводить в них только те реакции, которые сопровождаются небольшими тепловыми эффектами.

Для полноты протекания процесса в одном аппарате может быть установлено несколько слоев контактной массы. Многослойные контактные аппараты чаше всего устанавливают, когда имеется необходимость очищаемый газ подвергать дополнительной обработке (нагреванию, охлаждению и т. д.). Это позволяет вести процесс при оптимальном температурном режиме на каждой полке.

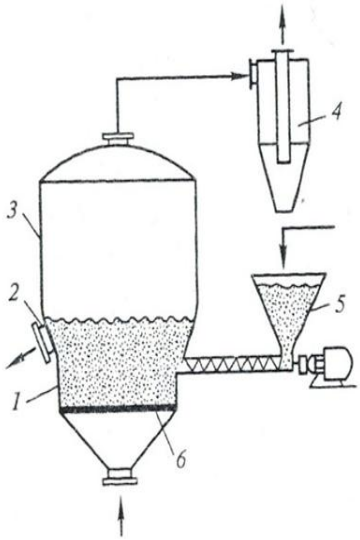
В зависимости от функционального назначения контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора имеют несколько вариантов конструктивного оформления: реакторы каталитические с твердым катализатором, размещенном в отдельном корпусе (тип К); ректоры каталитические, в которых в общем корпусе размещены контактный узел и подогреватель (тип ТК); реакторы термокаталитические, в которых в общем корпусе размещены контактный узел и рекуператор тепла (тип КВ); реакторы каталитические, в которых в общем корпусе размещены контактный узел и рекуператор тепла (тип ТКВ). Наиболее перспективными являются аппараты ТКВ, которые в максимальной степени отвечают экологическим требованиям. Например, в термокаталитическом дожигателе конструкции Гипрогазоочистка газ, содержащий вредные примеси, подогревается очищенными газами в теплообменнике-рекуператоре, затем смешивается с топочными газами, образующимися при сжигании топлива в горелках, после чего происходит обезвреживание на поверхности катализатора.

Недостатком аппаратов с фильтрующим слоем является возможность засорения катализатора твердыми частицами. В этом случае могут быть использованы трубчатые реакторы с нанесенными на внутреннюю поверхность трубок катализаторами.

Для отвода (подвода) тепла из реакторов с неподвижным слоем используют теплообменники, расположенные вне слоев катализатора.

2. Каталитические реакторы со взвешенным слоем катализатора.

Недостатком фильтрующего слоя является наличие зон, плохо омываемых газом в местах соприкосновения гранул катализатора. Для устранения недостатков используют кипящий слой, в котором каждая гранула катализатора интенсивно, со всех сторон соприкасается с газом, что интенсифицирует процесс очистки (рис.4.16).



1 – цилиндрическая часть корпуса; 2 – зернистый катализатор; 3 – верхняя часть корпуса; 4 – циклон; 5 – шнековое устройство; 6 – газораспределительная решетка

Рисунок 4.16 – Каталитический реактор с кипящим слоем катализатора

Достоинством таких аппаратов является также хорошая теплопроводность слоя, возможность механизировать и интенсифицировать процесс загрузки и выгрузки катализатора, исключение возможности локального перегрева или переохлаждения, возмож-

ность использовать мелкий катализатор (в фильтрующем слое мелкозернистый катализатор не используется из-за повышенного сопротивления и неравномерности температурного слоя).

К недостаткам взвешенного слоя следует отнести истирание и унос пылевидного катализатора из аппарата, что требует установки пылеулавливающего аппарата и предъявляет повышенные требования к прочности катализаторов, а также невозможность осуществления противотока, что снижает движущую силу процесса. Перечисленные недостатки не являются определяющими и многие из них могут быть полностью или частично устранены.

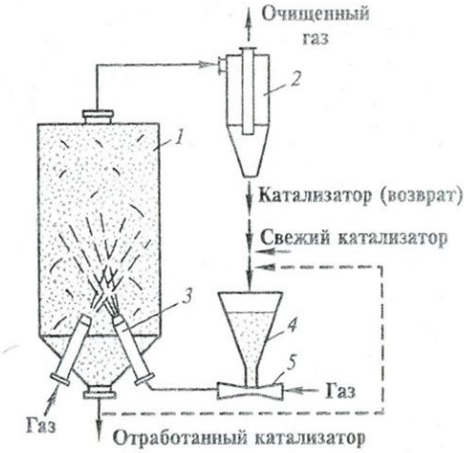
Для увеличения степени очистки газов используют многополочные аппараты с кипящим слоем.

3. Каталитические ректоры с пылевидным катализатором.

В аппаратах с пылевидным катализатором измельченный катализатор распыляют в рабочую зону с помощью специальных сопел (рис. 4.17). Этим достигается более полное использование реакционного объема. Реакция протекает в тот момент, когда частицы катализатора находятся в полете. Подлежащий очистке газ делят на 2 потока. Один поток поступает в эжекторное устройство, смешивается с катализатором и под напором подается в реактор. Сюда же через другое сопло подается второй поток газа, способствующий более полному перемешиванию газа с катализатором.

Частицы катализатора, находясь во взвешенном состоянии, со всех сторон интенсивно омываются газовым потоком благодаря чему процесс интенсифицируется. Реакция протекает в тот момент, когда частицы катализатора находятся в полете. Осевшие частицы катализатора собираются в нижней части аппарата и направляются через бункер в эжектор для повторного использования.

Каталитическое окисление используют для удаления диоксида серы из дымовых газов, очистки выбросов от окиси углерода, органических веществ, а каталитическое восстановление - для обезвреживания газов от оксидов азота.



1 – цилиндрический корпус; 2 – циклон; 3 – сопло; 4 – бункер; 5 – эжекторное устройство

Рисунок 4.17 – Каталитический реактор с пылевидным катализатором

После каталитического окисления газы направляют на дальнейшую переработку, например, абсорбцию, с получением готового продукта. Для некоторых газов эта стадия не предусмотрена, так как загрязнитель превращается в безвредное соединение. Чаще всего этими соединениями являются вода и диоксид углерода.

4.4 Термическое дожигание газовых выбросов

Дожигание представляет собой метод обезвреживания газов путем термического окисления различных вредных веществ, главным образом органических, в практически безвредные или менее вредные, преимущественно в CO_2 и H_2O. Обычные температуры дожигания для большинства соединений лежат в интервале 750-1200 ^{o}C. Применение термических методов дожигания позволяет достичь 99%-ной очистки газов. Небольшие габариты установок, простота их эксплуатации, низкие эксплуатационные

затраты даже при высоких концентрациях примесей привели к широкому распространению этого метода.

При рассмотрении возможности и целесообразности термического обезвреживания необходимо учитывать характер образующихся продуктов горения. Продукты сжигания газов, содержащих соединения серы, галогенов, фосфора, могут превосходить по токсичности исходный газовый выброс. В этом случае необходима дополнительная очистка.

Термическое дожигание весьма эффективно при обезвреживании многокомпонентных высококонцентрированных газов, содержащих токсичные вещества в виде твердых включений органического происхождения (сажа, частицы углерода, древесная пыль и т. д.).

Важнейшими факторами, определяющими целесообразность термического обезвреживания, являются затраты энергии (топлива) для обеспечения высоких температур в зоне реакции, калорийность обезвреживаемых примесей, возможность предварительного подогрева очищаемых газов. Повышение концентрации дожигаемых примесей ведет к значительному снижению расходов топлива. В отдельных случаях процесс может протекать в автотермическом режиме, т.е. рабочий режим поддерживается только за счет тепла реакции глубокого окисления вредных примесей и предварительного подогрева исходной смеси отходящими обезвреженными газами.

Преимущества метода:

- отсутствие шламового хозяйства;
- высокая эффективность;
- простота обслуживания;
- возможность полной автоматизации;
- относительно низкая стоимость очистки

Недостатки:

- образование продуктов реакции, превышающих по токсичности исходный газовый выброс (галогены, фосфор, сера);
- образование взрывоопасных смесей, поэтому концентрация горючих компонентов не должна превышать 25 % от нижнего предела взрываемости;

- образование в выбросах смол и горючих пылей, которые при транспортировке могут откладываться в местах резкого изменения направления движению и воспламенению.

К оборудованию термического обезвреживания выбросов предъявляют следующие требования:

- полнота сгорания, предотвращающая образование других вредных промежуточных и конечных продуктов;
- бездымность сгорания;
- стабильность технологического процесса горения при изменении расхода и состава газов;
- взрывобезопасность;
- шумность и безопасность в пределах санитарных норм.

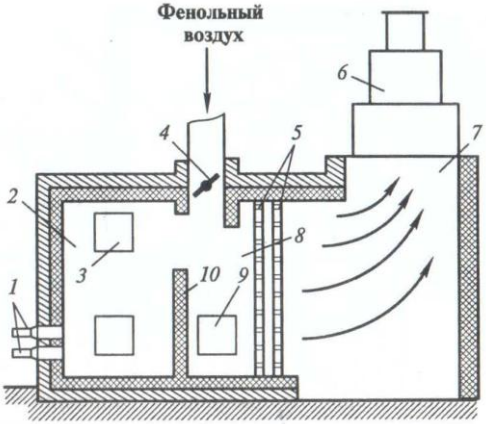
В зависимости от условий сжигания и технологического оформления процесса применяют два метода термического обезвреживания: в *печах (топках)* различной конструкции и в *факельных устройствах.*

Сжигание *в печах* (в замкнутом пространстве) используют, если содержание сжигаемых примесей в газах недостаточно. При этом приходится либо добавлять топливо, либо предварительно нагревать газовый поток до температуры сгорания.

Существует несколько различных систем термического обезвреживания, отличающихся друг от друга температурой процесса, гидродинамическими условиями в зоне реакции и временем пребывания газов в реакционной зоне.

Различают камерные печи, печи с циклонным движением газов, регенеративные установки термического обезвреживания, аппараты со струйным смешением, системы обезвреживания в технологических аппаратах (например, в котлах).

Камерные печи - одни из первых промышленных аппаратов термоочистки. Обычно рабочее пространство печи делится на две камеры: камеру горения вводимого в систему топлива и камеру смешения, куда вводится очищаемый воздух (рис.4.18). Гидродинамические условия в указанных зонах печей существенно отличаются, и поэтому требуется специальное перемешивание потоков. Время пребывания газов в камере смешения составляет 3-5 с, удельный расход тепла на обезвреживание 270-280 ккал/м^3 очищаемого газа.



1 – горелка; 2 – топка; 3 – взрывной клапан; 4 – поворотный клапан; 5 – сотовые перегородки; 6 – дымовая труба; 7 – газоход; 8 – камера смешения; 9 – окно; 10 – перегородка

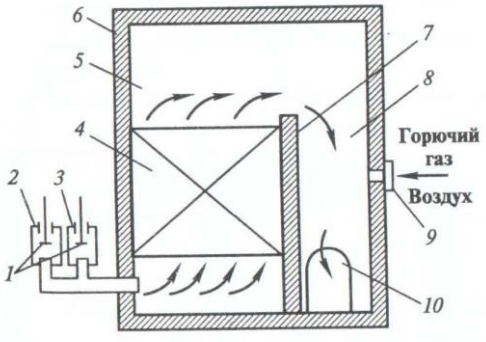
Рисунок 4.18 – Камерная печь

В настоящее время более распространены печи термического обезвреживания с использованием *циклонного принципа движения газов*. Циклонный принцип обеспечивает интенсивное перемешивание потоков и, как следствие, эффективное дожигание при меньших (0,1 - 0,5 с), чем в камерных печах, временах пребывания газов в реакционной камере. Такие печи применяют для дожигания газов в производстве битума, синтетических жирных кислот, на нефтеперерабатывающих заводах, в цехах эмалирования проводов электротехнических предприятий. Циклонное движение газов позволяет значительно снизить расходы тепла (до 200 ккал/м^3 очищаемого газа) по сравнению с камерным дожиганием.

В отдельную группу аппаратов выделяют *установки со струйным смешением компонентов*, подлежащих обезвреживанию. Основной элемент конструкции таких аппаратов - горелка со стабилизатором, выполненным в виде тела плохо обтекаемой формы, которое создает высокую турбулентность. Использование таких горелок, устанавливаемых в потоке очищаемого газа, позволило понизить температуру глубокой очистки газов от CO и CH_4 по сравнению с камерными печами на 150 - 200 ^oC.

В ряде случаев кислородсодержащие выбросы сжигают в топках котельных и других *технологических агрегатов*, где загрязненный воздух используется в качестве дутьевого. Степень очистки газов таким способом от органических кислот и альдегидов достигает 99 - 100 %. Процессы термического обезвреживания применяют при производстве технического углерода.

Одним из наиболее экономичных и перспективных методов считается термическое обезвреживание с использованием *регенеративных теплообменников*. Эти аппараты состоят из камеры горения и двух (или более) слоев регенеративной насадки. Периодическое изменение направления движения обезвреживаемых газов через слои насадки, либо вращение слоев насадки при неизменном направлении движения газов обеспечивают регенерацию тепла горячих очищенных газов и нагрев исходного очищаемого газа (рис. 4.19).



1 – клапаны; 2, 3 – патрубки; 4 – насадка; 5 –камера; 6 – корпус; 7 – перегородки; 8 – смесительные каналы; 9 – горелки; 10 – окна

Рисунок 4.19 – Печи с использованием регенеративных теплообменников

В целом последние годы характеризуются активным развитием термических методов обезвреживания на основе регенеративного принципа теплообмена. В отдельных случаях делаются попытки совместить каталитические методы с термическим путем совместного размещения в аппарате, как горелок,

так и слоев катализатора глубокого окисления. Термическое дожигание находит применение в самых различных отраслях промышленности. Простые варианты дожигания (например, факельные) используют на металлургических и химических (нефтехимических) предприятиях. Так, термическое дожигание широко применяют для обезвреживания отходящих газов чугунолитейных вагранок. Основным горючим компонентом вагранночных газов является оксид углерода, содержание которого составляет
8-15 об.%. При содержании CO от 11 до 15 об. % газа с температурой 300 - 350 ^{o}C можно сжигать практически без затрат топлива.

Термическое обезвреживание применяют и для дожигания отходящих газов алюминиевого и электродного производства. Выбросы, образующиеся в этом случае при прокаливании нефтяного кокса, содержат от 12 до 23 об.% газообразных горючих компонентов ($CO+H_2+CH_4$) и около 20 г/м^3 коксовой пыли.

Особое значение для химических производств имеет термическое дожигание газов, содержащих хлорорганические соединения. В условиях недостатка кислорода хлорорганические соединения окисляются не до элементарного хлора, а до HCl, который легко можно связать щелочью. Для дожигания хлорированных углеводородов используют также термическое разложение в плазмотронах или дуговых индукционных печах. Чтобы понизить температуру процесса и уменьшить количество образующегося хлора, используют ультрафиолетовое облучение, а также применяют вихревое дожигание.

Иногда для дожигания токсичных примесей газы пропускают над поверхностью расплавленного железа или алюминия. Не исключено, что образующаяся на поверхности металла оксидная пленка играет в этих случаях роль катализатора.

Большое внимание уделяется интенсификации существующих процессов термического дожигания, например, путем термического окисления примесей в кипящем слое жаропрочных частиц или посредством применения электродуговых печей.

При сжигании на *факельных установках* используется газообразное или жидкое топливо. При этом необходим избыток

кислорода на 10-15 % больше стехиометрического количества. Обычно на факельных установках сжигают попутные газы, метан, пропан и другие углеводороды. Оборудование для сжигания включает горелку, установленную на стальной трубе, по которой идет газ. Чтобы пламя было некоптящим, добавляют воду в виде пара. При этом происходит реакция водяного пара с углеводородами с образованием водорода и диоксида углерода.

В зависимости от характера сжигания факельные установки подразделяют на три типа:

- факелы, в которых сжигаемый газ и воздух предварительно смешиваются вне зоны горения;

- факелы, в которых кислород соединяется с газом в момент горения;

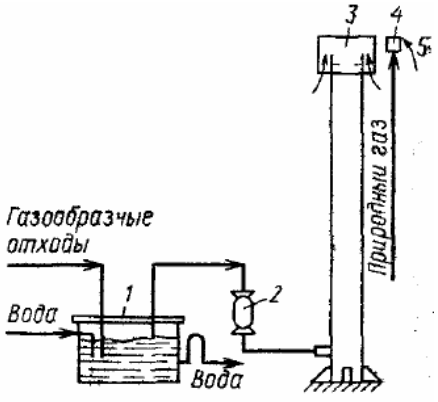
- комбинированные факелы, в которых часть кислорода предварительно смешивается с горючим газом и недостающий кислород поступает из окружающей среды.

По способу расположения факельные установки могут быть *высотными и наземными.*

В высотных установках горелка расположена в верхней части факельной трубы и продукты сгорания непосредственно попадают в атмосферу. В наземных установках горелка расположена на небольшом расстоянии от земли, а продукты сгорания отводятся через дымовую трубу.

В зависимости от состава газов, поступающих на сжигание, установки делятся на *сухие и мокрые.* Мокрые предназначены для сжигания газов, содержащих водяные пары и тяжелые углеводороды, а сухие – для сжигания сухих паров углеводородов с молекулярной массой менее 45 при температуре 0 градусов.

На рис. 4.20 показан вариант факельной установки. Сбрасываемые газы направляются через гидрозатвор 1 на сжигание в факельную трубу. Через дежурные 3 и запальные 4 горелки подводится природный газ.



1 – гидрозатвор; 2 – огнепреградитель; 3 – основная горелка; 4 – дежурная горелка; 5 – система зажигания дежурной горелки

Рисунок 4.20 – Установка для факельного сжигания газообразных отходов

Основной недостаток факельного сжигания – большой шум факела, т. к. для увлечения достаточного количества воздуха скорость газа должна приближаться к сверхзвуковой. Поэтому вокруг форсунок для впрыска газа располагают сопла для подачи пара с большой скоростью.

4.5 Мембранные процессы обезвреживания газов

Процессы мембранного разделения включают в себя стадии переноса исходной смеси к мембране, проникновения компонентов смеси в мембрану, переноса их через мембрану и последующий отвод разделенных продуктов. На практике применяют металлические мембраны на основе палладия, его сплавов, серебра, рутения, а также синтетические мембраны и мембраны на основе керамики. Синтетические мембраны создаются из полимеров на основе стирола, акрилонитрила, изопрена, силикона и других элементарных составляющих.

Мембранные методы хорошо зарекомендовали себя при производстве чистого водорода, извлечении гелия из природного газа, очистке газовых выбросов атомных электростанций,

очистке природного и нефтяного газов от диоксида углерода и сероводорода, в получении синтетического топливного газа при очистке биогаза и пр.

В последнее время исследованы растворимость и проникновение толуола в полистироле; спиртов, дихлорметана, бензола в поливинилпиридине; этилацетата, ацетона, метилхлорида, этанола в нитрате целлюлозы; толуола, ксилола, циклогексана в 1,2-полибутадиене. Было показано, что скорость проникновения паров различных органических веществ через полипропиленовую и тефлоновую пленки в десятки и сотни раз превосходит скорость проникновения воды (толуол/вода = 200 при 60 °С; н-гептан/вода = 360). Это позволяет создавать мембранные системы газоочистки. Например, для извлечения органических растворителей из воздушных выбросов покрасочных камер воздушный поток пропускают через мембранный модуль, материалом для которого служит полидиметилсилоксан на подложке из полисульфона. Пары органических растворителей диффундируют сквозь мембрану, а воздух, «обедненный» растворителем, циркулирует через покрасочную камеру.

Разработаны композиционные мембраны, проницаемость которых для растворителей в 60 - 160 раз больше, чем для азота. Это позволяет обеспечить высокую эффективность мембранных и различных комбинированных способов очистки газов. Так, например, применяют последовательно мембранное разделение и адсорбционное улавливание.

4.6 Химические методы очистки

Устранение нежелательных примесей в газах с использованием химических методов означает, что в основе процесса лежит химическая реакция и ее роль является преобладающей по сравнению с процессами адсорбции, абсорбции, конденсации или сжигания. В большинстве случаев, однако, технология сочетает в себе несколько операций и достаточно сложно классифицировать метод очистки в соответствии с вышеперечисленными физико-химическими методами.

Химические методы очистки основаны, прежде всего, на химическом преобразовании токсичных соединений в безвред-

ные (менее токсичные) или на активации химических реакций. Целесообразно отнести к ним и радиационно-химические методы, основанные на использовании ускоренных электронов. В ряде случаев для активации химических реакций полезно вводить в очищаемые газы озон.

Очистка газов от NO_x заключается в восстановлении примесей до N_2 и H_20. Гомогенное восстановление NO_x аммиаком протекает в основном при 900-1000 °С. При более высоких температурах существенно возрастает скорость окисления аммиака в оксиды азота, что снижает степень очистки.

Перспективным является стимулирование химических реакций с помощью электронного пучка. Под действием ***потока электронов*** химические превращения в газах значительно ускоряются. Метод обеспечивает восстановление NO_x и SO_2 из потока дымовых газов в реакции с аммиаком в отсутствие катализатора под действием стимулирующего излучения. Сначала поток дымовых газов очищают от золы. Затем подают аммиак, и газовую смесь подвергают облучению. В результате из аммиака, оксидов азота и серы образуется сухой порошок – смесь солей $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2SO_4 * 2(NH_4)_2SO_3$. После отделения солей (например на электрофильтре или рукавном фильтре) газ выбрасывают через дымовую трубу, а смесь солей используют в качестве удобрения. Основными достоинствами метода являются его простота и отсутствие вторичных загрязнителей, включая сточные воды. Обычно достигается степень очистки от NO_x 70-90 %. Разрабатываются различные модификации метода: с рециклом очищенного газа, с облучением газа в две стадии, когда большая часть дозы поглощается на первом этапе. Основным недостатком метода считаются значительные энергетические затраты.

В последнее время появились свидетельства возможности ***лазерного облучения*** очищаемых газов. Длину волны при этом выбирают так, чтобы в результате преимущественного поглощения излучения оксидами серы и азота происходила их диссоциация с выделением элементарной серы и азота.

Озонные методы применяют для обезвреживания дымовых газов от оксидов серы и азота и дезодорации газовых выбросов промышленных предприятий. Введение озона ускоряет реакции окисления NO до NO_2 и SO_2 до SO_3 . После образования

NO_2 и SO_3 в дымовые газы вводят аммиак и выделяют смесь образовавшихся комплексных удобрений (сульфата и нитрата аммония). Время контакта газа с озоном для очистки SO_2 (80-90%) и NO_2 (70-80%) составляет 0,4-0,9 с.

Применение озона для дезодорации газовых выбросов основано на окислительном разложении дурнопахнущих веществ. В одной группе методов озон вводят непосредственно в очищаемые газы, в другой газы промывают предварительно озонированной водой. Применяют также последующее пропускание озонированного газа через слой активированного угля или подачу его на катализатор. При вводе озона и последующем пропускании газа через катализатор температура превращения таких веществ как амины, ацетальдегид, сероводород понижается до 70 – 80 ^{o}C. В качестве катализатора используют как Pt/Al_2O_3, так и оксиды меди, кобальта, железа на носителе. Основное применение озонные методы дезодорации находят при очистке газов, которые выделяются при переработке сырья животного происхождения на мясожирокомбинатах.

Химические методы позволяют осуществлять комплексную очистку газов от соединений различных типов. Примером может служить способ одновременной очистки газов от диоксида серы и углеводородов. Для этого газ пропускают через слой горячего известняка при температуре, достаточной для крекинга углеводородов. Одновременно диоксид серы превращается в сульфид кальция. Регенерацию проводят кислородом, получая элементарную серу.

4.7 Биохимические методы очистки газов

Биохимические методы газоочистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Поглощение и обезвреживание вредных примесей, содержащихся в воздухе, при биологической очистке осуществляется за счет жизнедеятельности микроорганизмов. Особенностью метода является использование естественных биологических процессов без применения чуждых экологической системе материалов и реагентов.

Сущность биохимического метода состоит в аэробном разложении, окислении и ассимиляции микроорганизмами уловленных примесей. Разложение веществ происходит под воздействием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами под влиянием отдельных соединений или группы веществ, присутствующих в очищаемых газах.

При частом изменении состава газа микроорганизмы не успевают адаптироваться для выработки новых ферментов и степень разрушения вредных примесей становится неполной. Поэтому биохимические системы более всего пригодны для очистки газов постоянного состава.

Биологический метод очистки может быть реализован в аппаратах или устройствах трех типов:

- в фильтрах со слоем увлажненной почвы или компоста, через который пропускается очищаемый газ при нагрузке до 100 мг/(кг · ч);
- в биофильтрах с инертной насадкой, на поверхности которой искусственно выращивается биопленка активного ила (суспензия, содержащая 5-10 г/л активного ила);
- в аппаратах барботажного типа (скрубберах) с водной суспензией микроводорослей хлореллы или активного ила.

В качестве фильтрующего слоя используют почву, компост, торф, а также их смеси с активным илом, к которым добавляют питательные вещества (пивные дрожжи, фосфор, азот).

Фильтрующий слой должен удовлетворять следующим требованиям:

- присутствие микроорганизмов различных видов;
- достаточное пространство для размножения;
- обильная питательная среда и влагоемкость;
- хорошая сорбционная емкость и невысокая стоимость.

Оптимальным считают слой толщиной 0,5 – 1 м и время контакта 5 - 30 сек.

Установки для фильтрации газов в биослое просты по устройству. Однако нагрузка не превышает 10 тыс. $м^3$/ч.

Основные факторы, от которых зависит эффективность улавливания в биослое:

- концентрация активного ила не более 5 -7 кг/$м^3$;

- pH среды 6,5 - 8,5;
- постоянная подача свежей воды и отвод отработанной суспензии.

В биофильтрах очищаемый газ пропускают через слой насадки, орошаемый водой, которая создает влажность, достаточную для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Поверхность насадки покрыта биологически активной биопленкой (БП) из микроорганизмов. Микроорганизмы БП в процессе своей жизнедеятельности поглощают и разрушают содержащиеся в воздухе вещества, в результате чего происходит рост их массы. Эффективность очистки в значительной мере определяется массопереносом из газовой фазы в БП и равномерным распределением газа в слое насадки. Такого рода фильтры используют, например, для дезодорации воздуха. В этом случае очищаемый газовый поток фильтруется в условиях прямотока с орошаемой жидкостью, содержащей питательные вещества. После фильтра жидкость поступает в отстойники и далее вновь подается на орошение. В качестве среды обитания микроорганизмов в биофильтре (насадке) применяют компост, землю, торф, кору деревьев, пластмассовые элементы и др. Активность микроорганизмов зависит от температуры, влажности, кислотности среды, насыщения кислородом, наличия веществ для питания микроорганизмов в очищаемом воздухе.

Биофильтры используют достаточно широко для очистки отходящих газов от аммиака, фенола, крезола, формальдегида, органических растворителей покрасочных и сушильных линий, сероводорода, метилмеркаптана и других сероорганических соединений. Степень очистки отходящих газов составляет 95 – 99%. При нормальной эксплуатации после биофильтров наблюдается полная дезодорация дурнопахнущих соединений, например, метилмеркаптана и сероводорода. Гидравлическое сопротивление биофильтров составляет от 250 до 2000 Па, а среднее время контакта 10 – 25 с.

Биоскрубберы – это абсорбционные аппараты, в которых орошающей жидкостью служит водная суспензия активного ила с микроорганизмами. Обычно очищаемый газ подается в скруббер снизу и проходит через насадку в противотоке к орошающему абсорбенту. Процессы разложения уловленных

примесей протекают в реакторе-аэраторе. Для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов в систему непрерывно вводят необходимые питательные вещества. Биоскрубберы находят применение для очистки отходящих газов литейных производств, содержащих фенол, формальдегид, аммиак, синильную кислоту и продукты крекинга, а также для очистки газов окрасочных цехов от бутилацетата, ксилола, спиртов.

Суммарное содержание примесей в газах, поступающих на очистку, может составлять 750 – 800 мг/м^3. Производительность биоскрубберов достигает 300 тыс. м^3/ч, время контакта обычно не превышает 10 с, а гидравлическое сопротивление равно 1000-1500 Па. Степень очистки достигает 75-98 %.

Дальнейшее совершенствование систем биохимической газоочистки связано с интенсификацией процессов разложения уловленных примесей, чему способствует ввод мелкодисперсного активированного угля в орошающую жидкость. В этом случае микроорганизмы оказываются адсорбированными на развитой внутренней поверхности угля. Предпринимаются попытки интенсификации биохимической очистки путем наложения электрических полей на систему, содержащую активированный уголь.

Развитие методов биохимической очистки привело к созданию биофильтров с искусственно сформированной структурой и специально выращиваемой БП. Линейные скорости очищаемых газов в таких системах могут достигать 0,5 – 1,0 м/с, что почти в 80 раз выше, чем при использовании природных материалов. Самые крупные биофильтры такого типа эксплуатируются в Германии (70 тыс. м^3/ч). Это направление наиболее применимо для очистки газов с низкой концентрацией примесей. В биоскрубберах широко используют полимерные материалы (полиэтилен, поливинилхлорид). Биологические методы газоочистки рекомендованы для дезодорации отходящих газов ветсанутильзаводов, предприятий пищевой промышленности, станций очистки сточных вод.

4.8 Конденсационные методы

Конденсация применяется для удаления примесей из газов путем их охлаждения до температуры меньше точки росы удаляемых веществ, Этот метод наиболее эффективен и чаще всего используется для очистки (утилизации) от углеводородов и других органических соединений, имеющих достаточно высокие температуры кипения при обычных условиях и присутствующих в газовой фазе в значительных количествах. Удаление таких загрязнителей реализуется в конденсаторах с водяным и воздушным охлаждением. Для более летучих загрязнителей используют двустадийную конденсацию – водяное охлаждение на первой стадии и низкотемпературное захолаживание на второй. Охлаждение до низких температур только с целью удаления загрязнителей не является целесообразным, так как процесс очистки не удается провести достаточно полно. Так, например, даже при температуре 213 К и атмосферном давлении остаточные концентрации различных растворителей равны; для ацетона - 1775, метанола - 275, толуола - 8, изопропанола - 0,75 мг/м^3. В большинстве случаев конденсацию целесообразно рассматривать как предварительную стадию, служащую для выделения ценных растворителей и уменьшения количества загрязнителей при последующей обработке газов.

Конденсационную обработку отходящих 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 окрашивающих 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 (обычно используемых в качестве растворителей) с концентрациями не ниже 5-10 г/м^3. Конденсация более разбавленных загрязнителей представляет технически сложную задачу и требует значительных затрат.

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. Существуют три направления в области газоочистки, где конденсация не только полезна, но и необходима:

- предварительное осаждение основной массы паров загрязнителей перед адсорберами при высокой степени загрязнения выбросов;
- парциальное извлечение паров, содержащих соединения фосфора, мышьяка, тяжелых металлов, галогенов перед термообезвреживанием смеси загрязнителей;
- конденсация загрязнителей после химической обработки с целью перевода в легкоконденсируемые соединения, например, после хемосорбционных аппаратов.

Конденсацию проводят как при непосредственном контакте, так и путем косвенного охлаждения. В первом случае очищаемый газ непосредственно контактирует с охлажденной жидкостью, во втором - используется поверхностный трубчатый конденсатор. При непосредственном охлаждении большое значение имеет последующее разделение теплоносителя и уловленных примесей. Для этого подбирают такие компоненты, которые при определенных температурах за счет фазовых переходов образуют легко разделяющиеся составляющие. Конденсацию проводят также путем адиабатического расширения газов, подаваемых под давлением на очистку. Для разделения различных примесей, содержащихся в охлаждаемых газах, используют ионизацию и фракционирование в электрическом поле.

Применение методов конденсации осложняется образованием тумана при глубоком охлаждении очищаемого газа. Это происходит, когда скорость теплопередачи значительно превы-

шает скорость массопереноса и основная часть газа охлаждается до температуры значительно ниже точки росы конденсируемых примесей. Для предотвращения туманообразования используют непосредственную конденсацию, так как в этом случае основная масса газа находится в контакте с холодными поверхностями (каплями или пленкой жидкости) и частички конденсата в объеме не образуются.

Достоинством метода является простота аппаратурного оформления и эксплуатации установок конденсации. Однако проведение процесса очистки паровоздушных смесей методом конденсации осложнено, т.к. содержание паров летучих растворителей в этих смесях обычно превышает нижний предел их взрываемости. К недостаткам метода относят также высокие расходы холодильного агента и электроэнергии и низкий процент конденсации паров растворителей (не более 70-90 %). Метод конденсации является рентабильным лишь при содержании паров растворителя в подвергаемом очистке потоке более 100 г/м^3, что существенно ограничивает область применения установок конденсационного типа.

Вопросы к разделу 4

1. Основные закономерности процессов физической абсорбции.
2. Физико-химические закономерности процессов химической абсорбции очистки газов.
3. Разомкнутые процессы абсорбционной очистки газов.
4. Циркуляционные процессы абсорбционной очистки газов.
5. Требования к абсорбентам, применяемым в технике газоочистки.
6. Регенерация абсорбентов.
7. Поверхностные абсорберы.
8. Пленочные абсорберы.
9. Насадочные абсорберы.
10. Барботажные абсорберы.
11. Распыливающие абсорберы.
12. Брызгоуловители и брызгоотбойники.

13. Адсорбционные методы очистки газовых выбросов.
14. Физическая адсорбция.
15. Активированная адсорбция.
16. Химическая адсорбция.
17. Проскоковая концентрация и время защитного действия слоя.
18. Активность сорбента динамическая и статическая.
19. Закономерности по равновесию процессов адсорбции.
20. Кинетика процесса адсорбции.
21. Динамика адсорбции.
22. Уравнение Шилова.
23. Адсорбенты, их классификация и характеристики.
24. Способы осуществления адсорбционных процессов.
25. Методы регенерации адсорбентов.
26. Конструкции адсорберов периодического действия.
27. Адсорберы непрерывного действия.
28. Основы каталитических методов очистки газов.
29. Скорость каталитических процессов.
30. Особенности каталитических методов.
31. Требования к катализаторам.
32. Активность катализаторов.
33. Селективность катализаторов.
34. Прочность катализаторов.
35. Стационарный метод каталитической очистки газов.
36. Нестационарный метод каталитической очистки газов.
37. Реверс-процесс каталитической очистки.
38. Аппаратурное оформление каталитических процессов.
39. Основы процессов термического дожигания.
40. Достоинства процессов термического дожигания.
41. Недостатки процессов термического дожигания.
42. Системы термического обезвреживания.
43. Термический дожиг в камерных печах.
44. Циклонный принцип термического дожига.
45. Установки термического дожига со струйным смешением компонентов.
46. Регенеративные теплообменники для термического дожига.
47. Факельные установки для термического дожига.

48. Основные элементы факельной установки.

49. Мембранные процессы обезвреживания газовых выбросов.

50. Основы некаталитических химических методов очистки газов.

51. Химические методы: использование потока электронов.

52. Химические методы: лазерное облучение.

53. Озонные методы обезвреживания.

54. Основы биохимических методов очистки газовых смесей.

55. Области применения БХМ.

56. Характеристика биофильтров для БХО.

57. Характеристика биоскрубберов для БХМ.

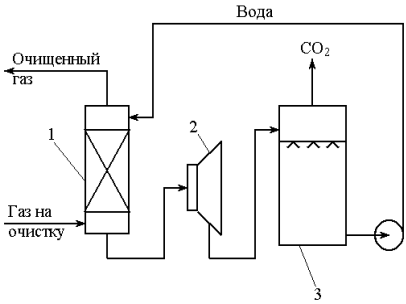
58. Конденсационные методы очистки газов.

5 ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРИМЕСЕЙ

5.1 Очистка газов от диоксида углерода

5.1.1 Абсорбция диоксида углерода водой

Абсорбция диоксида углерода (CO_2) водой имеет промышленное значение для очистки некоторых газов высокого давления, в частности, применяемых для синтеза аммиака. Водная очистка представляет собой типичный процесс физической абсорбции. Основными преимуществами воды как абсорбента для удаления примесей из газа является ее доступность и дешевизна. Применение любого абсорбента, кроме воды, связано с необходимостью создания герметичной системы и рекуперации, т. к. в процессе очистки он испаряется и попадая в атмосферу, загрязняет ее. Воду можно применять в простых скрубберах с меньшей опасностью утечки газа и во многих случаях без рециркуляции со сбросом насыщенного раствора. Часто, чтобы увеличить растворимость CO_2 в воде, процесс проводят при повышенном давлении.



1 – абсорбер; 2 – рекуперационная турбина; 3 – десорбер

Рисунок 5.1 – Схема установки для очистки газа от диоксида углерода водой

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 5.1.

В простейшем варианте установка состоит только из абсорбера 1, работающего при повышенном давлении, десорбера 3, в котором вследствие снижения давления из воды выделяется CO_2. На схеме показана также рекуперационная турбина 2, позволяющая использовать часть энергии путем снижения давления жидкости и последующего расширения абсорбированного газа.

Такой процесс обычно применяется для очистки газов с парциальным давлением CO_2 более 3,4 атм, так как только при таком давлении достигается эффективная поглотительная емкость воды. Так как газы синтеза аммиака обычно содержат около 25 % CO_2, этот фактор практически ограничивает применимость процесса системами, избыточное давление абсорбции в которых выше примерно 14 атм.

Основные преимущества водной очистки: простота конструкции установки, отсутствие теплообменников и кипятильников; отсутствие расхода тепла; дешевизна растворителя; отсутствие паров дорогого или токсичного растворителя, переходящего в газовую фазу.

Основные недостатки процесса водной абсорбции: чрезмерно большие потери газа при высоком давлении вследствие значительного повышения его растворимости; низкая поглотительная емкость воды по CO_2 (8 кг CO_2 на 100 кг воды); значительный расход в связи с этим энергии на перекачку раствора; недостаточная чистота CO_2.

5.1.2 Очистка газов от диоксида углерода метанолом

Метанол и ряд других органических растворителей являются хорошими поглотителями CO_2. При понижении температуры абсорбента и повышении давления в системе поглотительная способность резко повышается. На этом свойстве основан процесс «ректизол». При температуре минус 60 ^oC и атмосферном давлении (0,1 МПа) растворимость составляет 75 $см^3$/г, с увеличением давления до 0,4 МПа она достигает 600 $см^3$/г. Растворение протекает со значительным экзотермическим эффектом.

Избирательность метанола в отношении смеси CO_2-водород в 7 раз выше избирательности воды, поэтому потери водорода в процессе его очистки метанолом значительно ниже, чем при водной очистке.

Схема очистки включает охлаждение газа до минус 35 ^oC при прямом контакте с хладоагентом: 60 % - ным водным раствором метанола; очистку ведут в трехсекционной колонне при температуре -35 - 60 ^oC и давлении 2 МПа, а десорбцию - путем последовательного снижения давления до 800, 130, 60 и 25 кПа. В результате очистки газа, полученного конверсией оксида уг-

лерода (71,5 % H_2; 0,8 N_2, 0,9 % CH_4; 2,4 % CO; 24,4 % CO_2) образуется газ состава 92,8 % H_2; 1,1 % CH_4; 3,1 % CO; 2,0 % CO_2. Полная регенерация метанола достигается его кипячением.

Процесс «ректизол» отличается высокой экономичностью, его основной недостаток заключается в громоздкости аппаратуры. Процесс наиболее целесообразно применять при очистке газа с большим содержанием примесей, например, коксового, а также в тех случаях, когда газ в конечном итоге должен подвергаться глубокому охлаждению.

5.1.3 Очистка газов от диоксида углерода растворами этаноламинов

Этаноламиновая очистка - наиболее распространенный метод очистки промышленных газов от кислых компонентов, таких как диоксид углерода и сероводород. В качестве поглотителей могут быть применены моно-, ди- и триэтаноламины (МЭА, ДЭА, ТЭА):

$OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$	$(OH\text{-}CH_2CH_2)_2NH$	$(CH_2CH_2OH)_3N$
МЭА	ДЭА	ТЭА

Каждое из этих соединений содержит, по крайней мере, одну гидроксильную и одну аминогруппу. Присутствие гидроксильной группы снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость соединений в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочность, необходимую для абсорбции кислых газов.

Растворы этаноламинов в равной степени поглощают как CO_2, так и сероводород. При этом протекают следующие реакции:

$2RNH_2 + CO_2 + H_2O = (RNH_3)_2CO_3$;

$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2RNH_3HCO_3$;

$2RNH_2 + CO_2 = RNHCOONH_3R$;

$2RNH_2 + H_2S = (RNH_3)_2S$;

$(RNH_3)_2S + H_2S = 2RNH_3HS$.

Как видно из этих уравнений, процесс ведет к образованию химических соединений. Однако эти уравнения можно рассмат-

ривать лишь как суммарную схему поглощения CO_2 растворами МЭА, устанавливающую принципиальную возможность получения в качестве конечного продукта как карбоната, так и бикарбоната моноэтаноламмония. Функциональные группы МЭА определяют два пути взаимодействия МЭА с CO_2, но, как правило, МЭА вступает в реакцию, характерную для аминосоединения.

Для извлечения CO_2 и H_2S обычно применяют растворы МЭА, за исключением случаев, когда желательно применение других аминов, например, если в газе содержатся примеси, вступающие в необратимую реакцию с МЭА; при необходимости избирательной абсорбции одного из кислых компонентов (CO_2 или H_2S) и для снижения потерь паров.

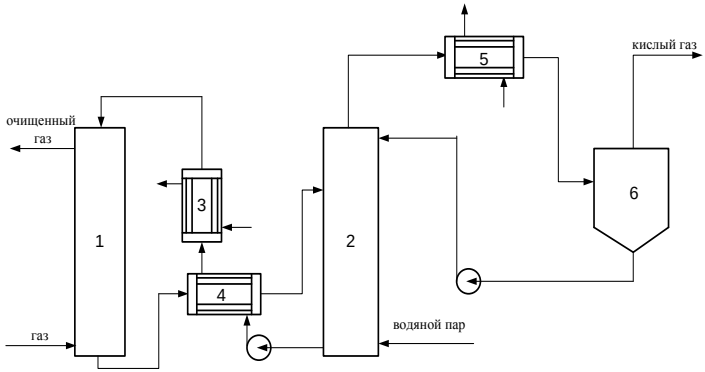
Предпочтительность МЭА вызвана в основном его низкой стоимостью, высокой реакционной способностью, стабильностью, легкостью регенерации. Однако МЭА присущи два важных недостатка: относительно высокое давление паров и способность в условиях работы установок очистки газов вступать в необратимую реакцию с сероокисью углерода COS и сероуглеродом CS_2 - компонентами газа крекинга. Первый из этих недостатков можно устранить простой водной промывкой газа для поглощения паров амина. Из-за второго недостатка применение МЭА ограничивается только очисткой природного и некоторых других газов, не содержащих сероокиси углерода (или сероуглерода). Для нефтезаводских газов, предпочтительно использовать ДЭА. Для избирательной абсорбции сероводорода в присутствии CO_2 можно применять один из третичных аминов.

Концентрация раствора амина может изменяться в широких пределах. Обычно ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям борьбы с коррозией. На установках МЭА очистки концентрация раствора лежит в пределах 15-20 %.

Добавление гликоля к раствору, применяемому для очистки газа, заметно изменяет характер процесса. Этот процесс, называемый обычно гликоль-аминовой очисткой, широко используют для очистки природного газа высокого давления. Для этого чаще всего применяют смеси диэтиленгликоля (ДЭГ) и МЭА, содержащие около 5 % воды. Процесс имеет два важных преимущества: происходят одновременная очистка газа и его осуш-

ка и снижается расход водяного пара по сравнению с МЭА очисткой. К недостаткам процесса относятся повышенные потери амина из-за его испарения и несколько большая трудность очистки загрязненных растворов.

На рис. 5.2 показана основная технологическая схема абсорбционной очистки газов раствором алканоламина. Поступающий на очистку газ проходит восходящим потоком через абсорбер навстречу потоку раствора. Насыщенный раствор, выходящий с низа абсорбера, подогревается в теплообменнике регенерированным раствором из отпарной колонны и подается в верх отпарной колонны. После частичного охлаждения в теплообменнике регенерированный раствор дополнительно охлаждается водой или воздухом и подается в верх абсорбера; этим завершается цикл. Кислый газ из отпарной колонны охлаждается для конденсации большей части содержащихся в нем водяных паров. Этот конденсат непрерывно возвращается обратно в систему, чтобы предотвратить увеличение концентрации раствора амина. Обычно всю эту воду или часть ее подают в верх отпарной колонны несколько выше входа насыщенного раствора для конденсации паров амина из потока кислого газа.



1 – абсорбер; 2 – отпарная колонна, 3 – холодильник;
4, 5 – теплообменник; 6 – сепаратор

Рисунок 5.2 – Схема моноэтаноламиновой очистки газов от диоксида углерода

5.1.4 Адсорбционная очистка газов от диоксида углерода

Адсорбционный метод применяется для тонкой очистки газов от CO_2, необходимой в технологических установках с глубоким охлаждением, например, при промывке газа от оксида углерода жидким азотом в производстве аммиака, при разделении воздуха, коксового и др. газов.

Адсорбционный метод для дополнительной тонкой очистки газа можно применять после удаления основного количества CO_2 одним из известных методов.

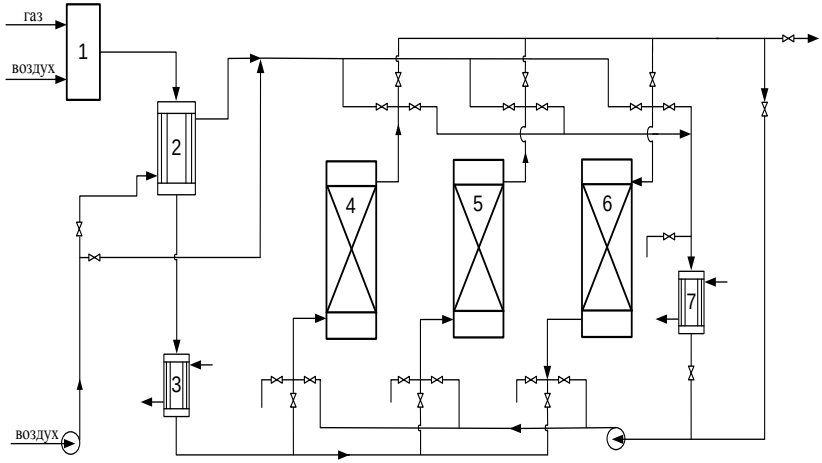
В качестве адсорбентов могут применяться активированные угли и мелкопористый силикагель различных промышленных марок, а также синтетические цеолиты.

Цеолиты являются эффективными поглотителями CO_2 из различных промышленных газов. Молекулы CO_2 достаточно малы, что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства цеолитов.

Примером применения цеолитов для одновременной осушки и очистки газов от примесей CO_2 является приготовление экзотермической контролируемой атмосферы (защитного инертного газа в металлургических процессах), получаемой при сгорании природного газа в воздухе. В результате сжигания метана получают азотоводородную смесь, насыщенную парами воды и содержащую до 12 % CO_2. Удаление примесей производят в установке с адсорберами, заполненными цеолитами. Обычно в этом процессе используют цеолиты марки CaA. Этот тип цеолита, наряду с высокими равновесными и кинетическими показателями, сохраняет свою стабильность при многоцикловой эксплуатации и в слабокислой среде. Характерной чертой этих установок является высокая концентрация извлекаемых примесей.

Схема опытно-промышленной установки, в которой нагрев цеолитов в стадии десорбции производится потоком горячего воздуха, представлена на рис. 5.3. Природный газ сжигается в газогенераторе 1 с небольшим недостатком воздуха. Продукты неполного сгорания, содержащие CO_2, после охлаждения в теплообменниках 3 и 4 и выделения влаги поступают в один из ад-

сорберов 5, 6 или 7, заполненных цеолитом марки СаА, где происходит осушка газа и очистка его от CO_2. Регенерация цеолита производится нагретым в теплообменнике 3 воздухом, подаваемым вентилятором 2. Цеолиты на стадии регенерации нагревают до температуры не ниже 235 ^{o}С. Охлаждение их производится чистым газом, циркулирующим через систему и холодильник 8 при помощи газодувки 9, причем в начальный период охлаждения газ после продувки через цеолиты выбрасывается в атмосферу, а затем циркулирует в замкнутом контуре с постоянной подпиткой свежим газом.



1 – газогенератор; 2 – газовоздушный теплообменник;
3, 7 – водяные холодильники; 4-6 – адсорберы на стадиях охлаждения, очистки и регенерации соответственно

Рисунок 5.3 – Схема установки для приготовления очищенной экзотермической атмосферы

Другим процессом, получившим широкое распространение в промышленности, является подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, т. е. осушка с одновременным удалением микропримеси CO_2.

При помощи цеолитов успешно решается ряд других задач: извлечение CO_2 из природного газа, удаление продуктов жизне-

деятельности, в первую очередь влаги и CO_2, в современных изолированных экологических системах (например, космических кораблях) и т. д.

Системы жизнеобеспечения космических кораблей, включая блоки очистки газов, должна удовлетворять ряду дополнительных требований: отличаться минимальной массой, низким уровнем шума, максимальной надежностью и простотой в эксплуатации, не выделять в пространство замкнутой экологической системы токсических соединений.

Цеолитовые установки удаления CO_2, выделяемого в пространство космонавтами, перспективны для полетов средней продолжительности, когда десорбция поглощенного CO_2 может производиться непосредственно в вакуум космического пространства. Для длительных полетов создают системы с замкнутым круговоротом веществ в герметической кабине - использованием всех отходов жизнедеятельности человека. В этих условиях CO_2 является источником получения кислорода. Одновременно с CO_2 из кабины корабля должны выводится вредные токсичные примеси: УВ, спирты, кетоны, альдегиды, меркаптаны, органические кислоты. Эта задача решается при помощи активных углей.

5.2 Очистка газов от оксида углерода

Оксид углерода (карбоксид) представляет собой высокотоксичный газ. Установлены жесткие предельно допустимые его концентрации: в рабочей зоне – 20 мг/м^3, в атмосфере (максимально-разовая) – 5 мг/м^3, среднесуточная – 3 мг/м^3.

Оксид углерода CO образуется в результате неполного сгорания жидкого, твердого и газообразного топлива. Он входит в состав газов, выделяющихся в процессах выплавки и переработки черных и цветных металлов, выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, газов, образующихся при взрывных работах.

Методы санитарной очистки выбросов от оксида углерода дороги и несовершенны. Это не позволяет подвергать санитарной очистке значительные объемы выбросов, содержащих CO.

Чаще выполняют очистку газов от CO в технологических целях: например, газы, подаваемые на синтез аммиака, должны содержать не более 5-10 промилей CO, который является каталитическим ядом.

5.2.1 Каталитическая очистка газов от оксида углерода

Каталитическое окисление является наиболее рациональным методом обезвреживания отходящих газов промышленности от оксида углерода. Однако наряду с оксидом углерода в зависимости от условий конкретного производства в газах могут содержаться и другие токсичные компоненты: диоксид серы. оксиды азота, пары различных углеводородов. Кроме того, в них обычно присутствуют диоксид углерода, кислород, азот, пары воды и часто механические примеси в виде различных пылей. Некоторые из этих примесей могут быть ядами для катализаторов.

Процесс очистки газовых смесей с высоким содержанием CO осуществляется с использованием реакции водяного газа (конверсией с водяным паром), проводимой в присутствии окисных железных катализаторов:

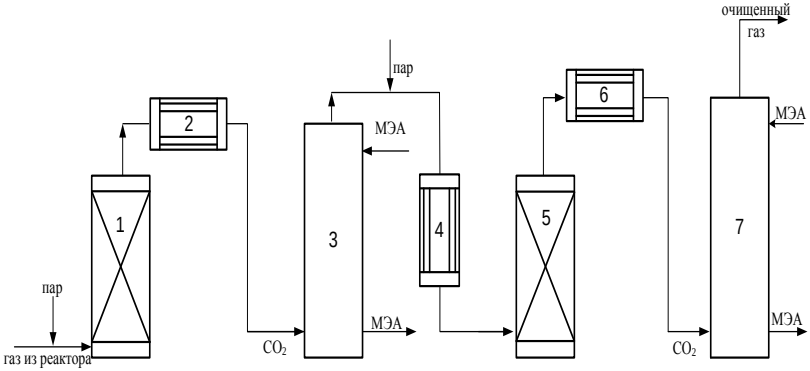
$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 37{,}5$ кДж/моль.

Процесс применим для очистки водорода, получаемого конверсией природного газа, кроме того, метод используют для изменения соотношения H_2:CO в синтез-газе, а также для очистки защитной атмосферы, предназначенной для термообработки металлов.

Промышленный катализатор конверсии имеет форму таблеток размером 6,4×6,4 или 9,6×9,6 мм. Он содержит от 70 до 85 % Fe_2O_3 и 5-15 % промотора Cr_2O_3. Катализатор относительно устойчив в присутствии сернистых соединений при непродолжительном воздействии капельной влаги; он сохраняет активность вплоть до 600 ^{o}C. В случае высоких концентраций CO в исходном газе катализатор в контакторе располагают в несколько слоев, причем необходимо предусмотреть меры для отвода тепла между слоями. Схема процесса представлена на рис. 5.4.

Газовую смесь, образованную в результате конверсии природного газа с паром и содержащую водород, оксид и диоксид

углерода, после выхода из реактора конверсии охлаждают добавкой водяного пара до 370 °С и пропускают через конвертор первой ступени 1. Здесь в присутствии катализатора 90-95 % CO превращается в CO_2 с образованием эквивалентного количества водорода. Газ охлаждают в водяном холодильнике 2 до 35-40 °С и извлекают из него диоксид углерода этаноламином. Очищенный газ подогревают, добавляют необходимое количество водяного пара, снова подвергают конверсии и очистке от образовавшегося CO_2. С целью получения водорода повышенной чистоты иногда процесс проводят в три ступени. После третьей ступени газ имеет состав: 99,7 % (об.) H_2; 0,02 % CO; 0,01 % CO_2; О,27 % CH_4.



1 – конвертор CO первой ступени; 2, 6 – холодильники; 3 – абсорбер CO_2 первой ступени; 4 – нагреватель газа; 5 – конвертор CO второй ступени; 7 – абсорбер CO_2 второй ступени

Рисунок 5.4 – Схема установки для очистки газов от оксида углерода реакцией водяного газа

Каталитические гидрирование оксида и диоксида углеродов в метан обычно применяется для очистки небольших остаточных количеств этих соединений (не более 2 %) в газовых потоках после удаления основной массы их при помощи других методов. Метод используется особенно часто в тех случаях, когда присутствие метана не ухудшает условий дальнейшей переработки или использования газов. Типичным примером примене-

ния этого процесса может быть удаление оксидов углерода из водорода после конверсии CO и абсорбции CO_2 жидкостными процессами. Остаточное содержание оксидов углерода в очищенном газе составляет несколько десятитысячных долей процента. Одновременно происходит удаление свободного кислорода, если он присутствует в газе.

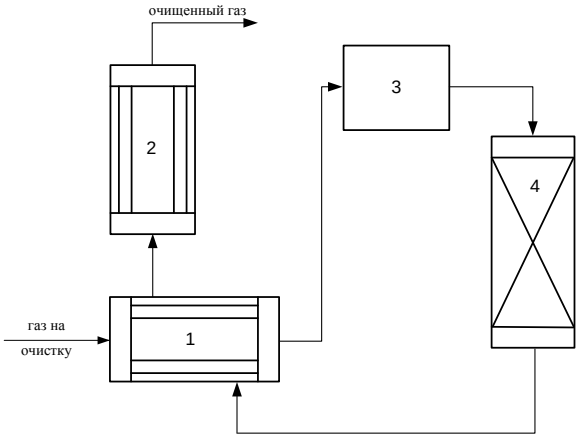
Реакция метанирования оксидов углерода:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 218 \text{ кДж/моль};$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 180 \text{ кДж/моль}.$$

Промышленный катализатор содержит 76-78 % NiO и 20-22 % Al_20_3. Его изготовляют, как и в предыдущем случае, в виде таблеток. Срок службы катализаторов достигает несколько лет.

Схема установки представлена на рис.5.5.



1 – теплообменник; 2 – холодильник; 3 – печь; 4 – реактор

Рисунок. 5.5 – Схема установки для очистки газа метанированием

Газ после колонны этаноламиновой очистки от CO_2 подогревается сначала в теплообменнике теплом продуктов метанирования, а затем до 260-270 ^oC в печи. Нагретый газ сверху вниз проходит через слой катализатора, охлаждается в теплообменнике и в концевом холодильнике, после чего поступает на синтез аммиака или используется для других целей. Вследствие не-

благоприятного воздействия высоких температур на равновесие реакции и стабильность работы катализатора режим работы в реакторе регулируют таким образом, чтобы температура газа на выходе из реактора не превышала 440 ^{o}C. Процесс отличается высокой экзотермичностью: повышение температуры в реакторе составляет 56 ^{o}C на каждый процент карбоксида, содержащегося в газе. Это препятствует использованию данного процесса применительно к газам, содержащим более 2 % кислорода, оксида и диоксида углерода в сумме.

Метанирование проводят в широком интервале давлений от атмосферного до 80 МПа (800 кгс/см^2) и более. Степень очистки увеличивается с повышением давления.

5.2.2 Абсорбция оксида углерода медноаммиачным раствором

В качестве абсорбента для поглощения CO применяют комплексные медноаммиачные растворы (МАР). В процессе абсорбции CO под высоким давлением поглощается в противоточном абсорбере раствором комплексного медноаммиачного соединения. Чаще других используются растворы формиата, карбоната или ацетата меди. Раствор имеет слабощелочной характер, вследствие чего одновременно поглощается и диоксид углерода. Регенерацию проводят нагревом, под действием тепла комплекс разлагается и оксиды углерода полностью выделяются.

В абсорбере протекают следующие основные реакции:

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 = [Cu(NH_3)_3CO]^+;$$

$$2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O;$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3.$$

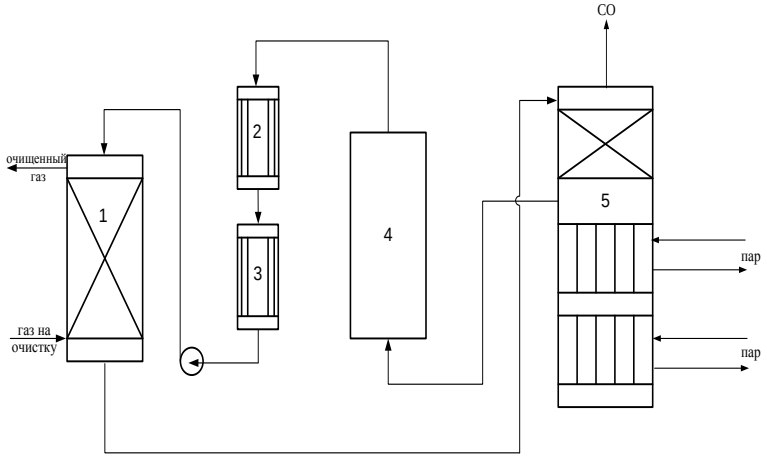
Ионы двухвалентной меди не могут связывать оксид углерода, но их присутствие (до 20 %) необходимо, т.к. они препятствуют выпадению металлической меди:

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^o + Cu^{++}.$$

Степень очистки зависит от парциального давления CO над регенерированным раствором и общего давления газа.

Чтобы улучшить условия очистки, абсорбцию проводят при высоком давлении 32 МПа и низкой температуре (около 0 ^{o}C). Десорбцию ведут при атмосферном давлении и темпера-

туре около 60 °С. Более высокие температуры приводят к интенсивному выделению аммиака. Схема установки приведена на рис. 5.6.



1 – абсорбер; 2 – водяной холодильник;3 – аммиачный холодильник; 4 – емкость;5 – десорбер

Рисунок 5.6 – Схема установки медноаммиачной очистки газов

Газ из цеха компрессии под давлением 32 МПа поступает в скрубберы, орошаемые МАР.

Состав азотводородной смеси (%): H_2 70; N_2 23-26; CO 3-5; CO_2 1,5-2.

После очистки газ, содержащий не более 40 см^3/м^3 CO и до 150 см^3/м^3 CO_2, подается в скрубберы, орошаемые аммиачной водой (на схеме не показан), где он освобождается от остальной части CO_2, и затем в цех синтеза NH_3. Регенерацию МАР проводят путем снижения Р и нагревания раствора в десорбере 6. В результате предварительного дросселирования МАР до 0,8 МПа из него удаляются растворенные H_2 и N_2.

При дальнейшем дросселировании до 0,1 МПа и нагревании раствора до 45-50 °С происходит разложение медноаммиачного комплекса и выделение CO.

Для нагревания отработанного раствора до 60 °С служит отходящий регенерированный раствор, а для окончательного

нагрева до 80 ^{o}C – пар. Регенерированный раствор охлаждают последовательно поступающим отработанным раствором, оборотной водой в теплообменнике 3 и испаряющимся жидким NH_3 в холодильнике 4, после чего регенерированный раствор при 10 ^{o}C направляют на абсорбцию. В случае необходимости проводят окисление Cu^{+} продуванием воздуха через регенерированный раствор.

Для разложения углекислого аммония при атмосферном давлении раствор нагревают не выше 80 ^{o}C. Поскольку при более высокой температуре медноаммиачный комплекс разлагается, для более полной регенерации вторую ее ступень проводят в вакууме.

Чтобы предупредить выделение металлической меди при регенерации аммиачного раствора формиата или ацетата меди, к нему добавляют свежую муравьиную или уксусную кислоту.

Окончательную очистку водорода, идущего на синтез аммиака, от оксида углерода производят промывкой газа жидким азотом при температуре порядка – 190 ^{o}C под давлением 20-25 атм. Этот метод относится к низкотемпературным процессам очистки газов и основан на физической абсорбции CO.

Процесс очистки состоит из трех стадий: предварительного охлаждения и сушки исходных газов; глубокого охлаждения этих газов и частичной конденсации их компонентов; отмывки газов от оксида углерода, метана и кислорода жидким азотом в промывной колонне. Холод, необходимый для создания в установке низких температур, обеспечивается аммиачным холодильным циклом, а также рекуперацией холода обратных потоков азотноводородной фракции и азотного цикла высокого давления.

Характерным для этого процесса является отсутствие стадии десорбции поглощенной примеси из абсорбента: часть испарившегося азота примешивается к водороду и используется в ступени синтеза. Т.к. промывка ведется чистым абсорбентом, то может быть достигнута любая степень очистки.

Особенность процесса такова, что его можно рассматривать не как абсорбцию, а как ректификацию смеси N_2 – CO в токе инертного газа – водорода.

Имеются данные о равновесии в тройной системе H_2-N_2-CO, анализ которых показывает, что H_2 практически не влияет на растворимость CO в жидком азоте. Поэтому расчет процесса можно проводить по данным для двойной смеси. Полученная по этим данным зависимость растворимости CO в жидком азоте от давления CO над раствором описывается законом Генри.

Минимальный расход азота для промывки 150 $м^3$ газа, содержащего 6 % CO возможен при P=2-2,6 МПа и равен 12-13 $см^3$.

Температура оказывает очень большое влияние на расход жидкого азота и на высоту колонны.

Расход азота, как и для других процессов физической абсорбции, практически не зависит от концентрации CO и уменьшается почти пропорционально увеличению общего давления.

5.3 Очистка газов от сероводорода и сероорганических соединений

Сероводород (H_2S) и сероорганические соединения (COC) образуются при переработке газов, вызывают отравление катализаторов, ухудшение качества продукции, коррозию аппаратуры и загрязнение атмосферы.

В состав органической серы чаще всего входят сероуглерод (CS_2), сероокись углерода (COS), тиофен (C_4H_4S), меркаптаны (CH_3SH и C_6H_5SH) и сульфиды.

Проведение глубокой очистки от H_2S и COC рекомендуется на возможно более ранней стадии обработки газа. Выбор способа очистки обусловлен составом и свойствами газов, требованиями к степени очистки.

Очистка газов от H_2S и COC осуществляется в двух направлениях:

1. Санитарная очистка отходящих производственных и вентиляционных газов.

2. Очистка природных, коксовых и других промышленных газов, используемых в качестве сырья для синтеза, а также газов, образующихся на разных ступенях технологической нитки химических и нефтехимических производств. В этом случае решаются параллельно две задачи. С одной стороны, яд для ката-

литических процессов – H_2S выводится из схемы и, как правило, перерабатывается в товарные продукты: серу, сернистый ангидрид, серную кислоту. С другой стороны, удаление H_2S и СОС снижает или даже ликвидирует выброс в атмосферу диоксида серы, образующегося на окислительных стадиях химического процесса.

Все горючие газы, содержащие H_2S, должны подвергаться очистке от него. К таким газам, кроме природного и коксового, относятся все газы нефтепереработки (крекинга, риформинга, гидроочистки и т.д.), генераторный, сланцепереработки.

При выборе метода очистки от H_2S нужно всегда иметь в виду присутствие в газе другого «кислого» компонента – диоксида углерода (CO_2). С технико-экономической точки зрения удалять CO_2 частично или полностью не всегда целесообразно. Но тогда поглотитель H_2S должен обладать высокой избирательностью сорбции основного целевого компонента (H_2S) в присутствии CO_2.

Требования к степени очистки от сероводорода - разные, в зависимости от назначения газа. Для природного и других газов, предназначенных для транспорта по магистральным газопроводам и для бытовых целей предельно допустимое содержание H_2S составляет 0,02 г/м^3, в газе для производства обычной мартеновской стали допускается 2-3 г/м^3, а для химического синтеза, в зависимости от процесса, от 1 до 50 мг/м^3.

ПДК рабочей зоны 10 мг/м^3. Максимальная разовая и среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе равны 0,008 мг/м^3.

Сероводород, уловленный из газов, в зависимости от метода очистки, выделяется в виде элементарной серы или концентрированного газа, который каталитически перерабатывается в серную кислоту и элементарную серу. По технико-экономическим соображениям H_2S более целесообразно перерабатывать в элементарную серу (ЭС), которая является дефицитным продуктом, примерно одну треть которого получают именно из газа (газовая сера).

Одним из основных методов сероочистки газов, который был описан ранее применительно к технологии очистки газов от диоксида углерода, является этаноламиновый метод. В равной

степени, как указывалось, этот метод решает задачу очистки газов от сернистых соединений.

5.3.1 Физическая абсорбция органическими растворителями

Процессы очистки «кислых» газов, основанные на абсорбции хемосорбентами, и в первую очередь растворами МЭА, имеют принципиальный недостаток, заключающийся в том, что расход тепла на отпарку увеличивается с повышением концентрации «кислых» газов. Растворимость CO_2 и H_2S в этих растворах с ростом парциального давления обычно возрастает медленнее.

В современных схемах синтеза аммиака и ряде других схем газ поступает на очистку под давлением до 2,94 МПа (30 кгс/см^2). В этих условиях эффективны процессы физической абсорбции органическими растворителями, что позволяет проводить их регенерацию без нагрева путем только снижения парциального давления кислых газов.

«Флюор» - процесс

Фирма “Флюор” разработала промышленный процесс, основанный на применении органических растворителей, имеющих в области высоких температур весьма низкое давление пара. В качестве абсорбентов применяют пропиленкарбонат (запатентованы также триацетат глицерина, бутоксидиэтиленгликольацетат и метокситриэтиленгликольацетат).

Основное преимущество «Флюор» - процесса заключается в том, что десорбция кислых газов происходит только за счет снижения давления, поэтому энергия расходуется в основном только на перекачивание абсорбента. Такой способ десорбции может быть осуществлен лишь при достаточно высоком давлении кислых газов в очищаемом газе. Так, при очистке газа, содержащего только CO_2, процесс экономичен при парциальном давлении CO_2 в исходном газе, превышающем $3{,}92.10^5$-$6{,}86.10^5$ Па (4-7 кгс/см^2). При очистке от H_2S, а также при совместной очистке от CO_2 и H_2S «Флюор» - процесс экономичен и при более низких парциальных давлениях.

Технологическая схема процесса по существу не отличается от схемы водной очистки газов от диоксида углерода.

Процесс «Пуризол»

Другим способом физической абсорбции CO_2 и H_2S является процесс «Пуризол», принципиально не отличающийся от «Флюор» – процесса. В качестве абсорбента используется N-метилпирролидон (NMP) – растворитель, нашедший широкое применение для выделения ацетилена из газов окислительного пиролиза метана.

NMP является хорошим абсорбентом при очистке газов от меркаптанов благодаря высокой поглотительной способности и одновременной возможности легкой регенерации (вследствие более резкой зависимости растворимости меркаптанов от температуры).

NMP можно применять для избирательной очистки газов от H_2S, т. к. его растворимость в данном абсорбенте существенно отличается от растворимости CO_2.

К другим преимуществам NMP следует отнести полное отсутствие агрессивных свойств, нетоксичность и легкую биологическую разлагаемость (в случае попадания в сточные воды).

Недостатком процесса, как и всех процессов физической абсорбции, является то, что при высоком давлении газа в раствор переходят большие количества углеводородных компонентов (метан и пр.), что неизбежно влияет на растворимость H_2S и CO_2.

В процессе «Пуризол» и других аналогичных процессах часть раствора непрерывно отводят на ректификацию вместе с промывными водами, образующимися при промывке отходящих газовых потоков водой с целью снижения потерь растворителя. Для уменьшения расхода тепла на ректификацию и потерь растворителя, очищаемый газ подвергают предварительной осушке в том же абсорбере.

Процесс «Селексол»

В качестве абсорбента применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля. Для абсорбента характерна высокая селективность при извлечении H_2S (растворимость H_2S в 7 раз выше растворимости CO_2). Поглотительная способность растворителя по отношению к органическим сернистым соединениям тоже велика.

5.3.2 Окислительные методы очистки газов от сероводорода

Химизм удаления H_2S из газов окислительными процессами с получением элементной серы может быть схематически представлен уравнением:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O.$$

Однако при обычных температурах скорость этой реакции слишком мала для возможности использовать ее в практическом процессе сероочистки. Проведение процесса при сравнительно высоких температурах предпочтительно в присутствии катализаторов или с применением промежуточных переносчиков кислорода, легко взаимодействующих с сернистыми соединениями при обычных температурах, позволяет достигнуть достаточно высоких скоростей окисления. Такие переносчики кислорода применяются в сухом состоянии или в виде добавок к жидким растворителям и должны практически полностью регенерироваться.

Рассмотрим процессы, основанные на применении регенерируемых жидких окислителей.

Технологические схемы и аппаратура этих процессов однотипны. Поэтому одна и та же установка без существенных переделок может быть использована для любого окислительного процесса очистки газов от H_2S. Основными элементами такой установки являются скрубберы, орошаемые поглотительным раствором. Из скруббера раствор, поглотивший H_2S, вводится в регенераторы, куда подается сжатый воздух. Выделяющаяся при регенерации элементная сера образует пену, поднимающуюся в верхнюю часть регенератора. Отделенная от раствора серная пена поступает на дальнейшую переработку.

«Сиборд» - процесс

Разработан фирмой «Копперс» и основан на абсорбции H_2S разбавленным раствором карбоната натрия с последующей регенерацией этого раствора воздухом. Это первый регенеративный жидкостный процесс, нашедший широкое применение. Основные преимущества процесса - простота и экономичность. Степень извлечения достигает 95 %.

Циркулирующий раствор содержит 3 % карбоната натрия. Поглощение H_2S происходит вследствие растворения и быстрой реакции с содой, протекающей в жидкой фазе:

$$H_2S + Na_2CO_3 = NaHCO_3 + NaHS.$$

Раствор регенерируется в отпарной колонне противоточной отдувкой с сжатым воздухом под невысоким давлением. При этом протекают следующие реакции:

$$2NaHS + O_2 \rightarrow 2NaOH + 2S \downarrow;$$

$$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Процесс отличается простотой. На некоторых установках «Сиборд»-процесса имеется только одна высокая колонна, в одной половине которой проводится абсорбция газа, а в другой - десорбция раствора. В других вариантах абсорбер и регенератор представлены двумя колоннами. Вспомогательное оборудование установки состоит из воздуходувки, насоса для раствора и подогревателей воздуха и раствора. Для регенерации раствора требуется значительное количество воздуха; с целью уменьшения расхода колонна должна иметь минимальное гидравлическое сопротивление.

Применение воздуха для регенерации способствует протеканию реакций окисления. Примерно 5 % абсорбированного H_2S окисляется в тиосульфат. В регенерационной колонне тиосульфат не разлагается, и во избежании его накопления раствор приходится периодически заменять.

Мышьяково-содовый процесс

В этом процессе в качестве поглотителя применяют нейтральные или слабощелочные растворы тиоарсената натрия или аммония, т. е. соли пятивалентного мышьяка.

Достоинством метода является селективность поглощения H_2S в присутствии больших количеств CO_2 и обеспечение тонкой очистки газов, требующейся при их использовании для бытовых нужд.

Абсорбцию и регенерацию H_2S проводят при температуре 40 ^oC: абсорбцию – в скрубберах с хордовой насадкой, регенерацию – в полых скрубберах, заполненных раствором, через который продувается воздух. Сера, выделяющаяся при регенерации, флотируется воздухом и стекает в сборники в виде пены.

Пена фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и в виде серной пасты поступает в плавильники для производства комовой серы или используется для получения коллоидной серы.

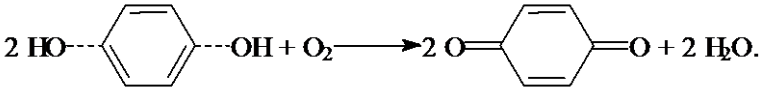
$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S \rightarrow Na_4As_2S_6O + H_2O;$$

$$2Na_4As_2S_6O + O_2 \rightarrow 2Na_4As_2S_5O_2 + 2\ S \downarrow.$$

Щелочно-гидрохиноновый метод

По данному методу окисление H_2S до элементной серы ведут уже на стадии поглощения, причем передатчик кислорода сосредоточен в самом реагенте:

Регенерацию раствора проводят кислородом воздуха:



Удачное аппаратурное оформление этого процесса позволило решить задачу обезвреживания вентиляционного воздуха, отсасываемого в атмосферу из рабочих помещений производств химических волокон. Специфика газовых выбросов в этой отрасли промышленности связана с необходимостью очищать очень большие объемы газа (до 1 млн.м^3 в час и выше на одном предприятии) при относительно невысокой начальной концентрации H_2S в присутствии другого загрязнителя - сероуглерода, который должен быть уловлен и возвращен в процесс в следующей ступени. При этом должна быть обеспечена очень глубокая очистка: остаточное содержание H_2S не должно превышать 20 мг/м^3.

Железо-содовый процесс

Процесс осуществляют на предприятиях химических волокон; он предусматривает применение суспензии гидрата оксида железа в растворе соды, имеющем pH = 8,5–9,0.

Абсорбция H_2S характеризуется следующими реакциями:

$$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHS + NaHCO_3;$$

$$3NaHS + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + 3NaOH + 3H_2O;$$

$$3NaHS + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S + 3NaOH + 3H_2O.$$

Регенерация поглотительной суспензии описывается реакциями:

$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S;$$

$$4FeS + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S.$$

При большом начальном содержании H_2S “авторегенерацию” - окисление раствора кислородом воздуха - приходится дополнять регенерацией свежим воздухом, которую проводят в вертикальных полых аппаратах. Одновременно в них происходит флотация серы. Выделившаяся сера, загрязненная гидроксидом железа, отделяется от поглотительной суспензии на центрифугах.

Фосфатный метод

Фосфатный метод очистки газа от H_2S разработан фирмой «Шелл дивелопмен». В качестве сорбента в нем используется трикалийфосфат. В абсорбере протекает реакция:

$$H_2S + K_3PO_4 = K_2HPO_4 + KHS.$$

Основные преимущества процесса - нелетучесть активного компонента раствора, его нерастворимость в жидких УВ, инертность по отношении к сероокиси углерода и др. микропримесям, возможность работы при повышенных температурах. Как и в других процессах очистки газов растворами солей щелочных металлов, в фосфатном процессе достигается некоторая избирательность извлечения H_2S в присутствии CO_2. Такая избирательность обуславливает экономические преимущества фосфатного процесса по сравнению с МЭА очисткой в тех случаях, когда необходимо удалить из газовых потоков H_2S с соотношением CO_2:H_2S более 4:1 при минимальной степени извлечения CO_2.

Для очистки газов, не содержащих CO_2, обычно используют раствор концентрацией 40-50 % K_3PO_4; в присутствии CO_2, чтобы не допустить осаждение бикарбоната, применяют 35 % раствор. Схема процесса в основном аналогична схеме этаноламиновой очистки. Поглотительная способность раствора достигает 0,5–0,7 моль кислых газов на 1 моль соли. Степень очистки газов от H_2S фосфатным методом ниже, чем при использовании этаноламинов: остаточное содержание H_2S около 1,5 г/м^3.

5.3.3 Сухие методы очистки

5.3.3.1 Очистка гидратом оксида железа

Процесс очистки газа поглотителями на основе оксида железа является одним из старейших способов удаления сернистых соединений из промышленных газов и основан на следующих реакциях:
газ пропускают через слой болотной руды:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 3H_2O,$$

после чего через аппарат пропускают воздух:

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 6S.$$

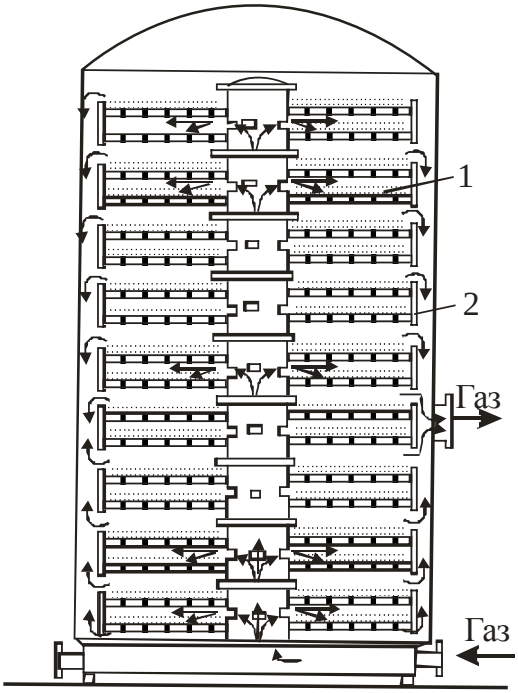
Эти уравнения несколько упрощают действительный механизм процесса; в зависимости от его условий могут протекать многочисленные другие реакции. Механизм реакции зависит от ряда параметров: температуры, влажности и pH очистной массы.

Существует несколько модификаций оксида железа, но лишь две из них, а именно α- и γ- $Fe_2O_3.H_2O$ могут применяться для изготовления очистной массы. Обе эти модификации окиси железа легко взаимодействуют с H_2S, причем образующийся сульфид железа легко снова окисляется в активную форму окиси железа. Наиболее удовлетворительно протекает этот цикл в щелочной среде при умеренных температурах (около 38 ^oC). Важным преимуществом метода является низкое гидравлическое сопротивление аппаратуры.

Серу после полного насыщения руды обычно выжигают с последующей переработкой SO_2 в серную кислоту. Иногда применяют экстракцию серы растворителями, например, сероуглеродом, после чего ее выделяют кристаллизацией или простой отгонкой растворителя. Поглотительную массу обычно применяют в виде зерен размером 6-8 мм. Кроме оксида железа масса содержит 30-50 % влаги.

Аппаратура для проведения процесса проста, но громоздка, требует значительных капитальных затрат, эксплуатация ее затрудняется сложностью выгрузки массы из аппаратов. Наиболее распространена башенная конструкция аппаратов. В каждой башне устанавливаются 10-12 съемных корзин - царг круглой или многоугольной формы. Высота слоя сорбента на царге составляет 0,4 м. Газ проходит через слои сорбента параллельны-

ми потоками. Пройдя через слой очистной массы, газ по кольцевому пространству между царгами и корпусом башни направляется к выпускному патрубку аппарата (рис. 5.7).



1 – слой сорбента; 2 – опорная решетка

Рисунок 5.7 – Башня сухой очистки газов гидроксидом железа

5.3.3.2 Очистка активным углем

Активный уголь не только адсорбирует H_2S из газовой среды, но и катализирует реакцию окисления поглощенного H_2S в адсорбированной фазе кислородом, если он имеется в газе, до элементарной серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O + 220 \text{ кДж}.$$

Если очистке подвергают газ, не содержащий кислорода, его добавляют с таким расчетом, чтобы выходящий газ содержал не более 0,1 % O_2.

Трудность использования активного угля для решения задачи сероочистки заключается в том, что при улавливании H_2S углем в присутствии кислорода основная реакция преобразования адсорбата в элементную серу сопровождается побочным сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты.

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + 790 \text{ кДж}.$$

Удельный вес побочной реакции, протекающей в порах активных углей обычных типов, настолько значителен, что при высокой концентрации H_2S в очищаемом воздухе слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания. Интенсивность образования серной кислоты зависит от содержания в угле тяжелых металлов, в первую очередь железа. При их высоком содержании более одной трети H_2S превращается в серную кислоту.

Образующуюся серную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком, который одновременно ускоряет процесс окисления H_2S, так как, по-видимому, поддерживает необходимую щелочность поверхности активированного угля. Аммиак может вводиться в систему периодически в стадии регенерации (охлаждения) адсорбента или непрерывно примешиваться к очищаемому газу. В этом случае наряду с основной реакцией протекают и побочные с образованием сульфата аммония и углекислого аммония:

$$2NH_3 + H_2S + 2O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4;$$
$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3.$$

Ввиду высокой экзотермичности процесса окисления верхним пределом концентрации H_2S в очищаемом газе считают 5 г/м^3. При более высокой концентрации H_2S температура угля повышается до 70-100 ^oC.

Для регенерации насыщенного серой угля обычно применяют водный раствор сульфида аммония, который при взаимодействии с серой превращается в многосернистый аммоний:

$$(NH_4)_2S + nS \rightarrow (NH_4)_2S_{n+1}.$$

Отработанный раствор разлагают острым паром с выделением серы чистотой выше 99,9 %:

$$(NH_4)_2S_{n+1} \rightarrow (NH_4)_2S + nS.$$

Сульфид аммония при пропарке разлагается, но выделяющиеся пары аммиака и H_2S конденсируют и возвращают в процесс. Затем уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть сульфата и карбоната аммония. Остатки углекислого аммония и сульфата аммония отпаривают в течение 6 часов, конденсируют и слабый раствор сульфата аммония возвращают в процесс.

Другим распространенным экстрагентом является ксилол, применение которого основывается на резкой разнице растворимости серы в нем при обычных и повышенных температурах. Экстракцию проводят при температуре 100 ^{o}C в потоке экстрагента, после чего температуру снижают до 30 ^{o}C и выкристаллизовавшуюся серу отделяют центрифугированием. После экстракции уголь пропаривают для удаления ксилола, промывают водой для удаления гипосульфита и других продуктов реакции, в заключение подвергают вторичной пропарке.

Применение активированного угля имеет существенные преимущества перед очисткой оксидами железа: скорость газа в 10-15 раз выше, соответственно уменьшается объем аппаратуры; уголь можно многократно регенерировать без выгрузки из аппарата; извлекаемая сера представляет собой товарный продукт высокой чистоты.

Недостатком процессов очистки с использованием активированного угля является его быстрая дезактивация вследствие отложения смолы и полимерных материалов на поверхности частиц; перед адсорберами газ необходимо полностью очистить от этих компонентов.

Для интенсификации поглощения H_2S процесс рекомендуется проводить в кипящем слое. При этом в 6-8 раз возрастает пропускная способность очистных аппаратов; процесс становится непрерывным и появляется возможность его автоматизировать; упрощаются коммуникации. Кроме того, облегчается отвод тепла реакции, что позволяет очищать газы с более высоким содержанием H_2S; отпадает необходимость в предварительной тонкой очистке газа от пыли.

Данный метод очистки путем выбора соответствующих сортов угля на двух последовательных ступенях очистки можно

использовать для удаления как H_2S, так и органических сернистых соединений.

5.3.3.3 Очистка на синтетических цеолитах

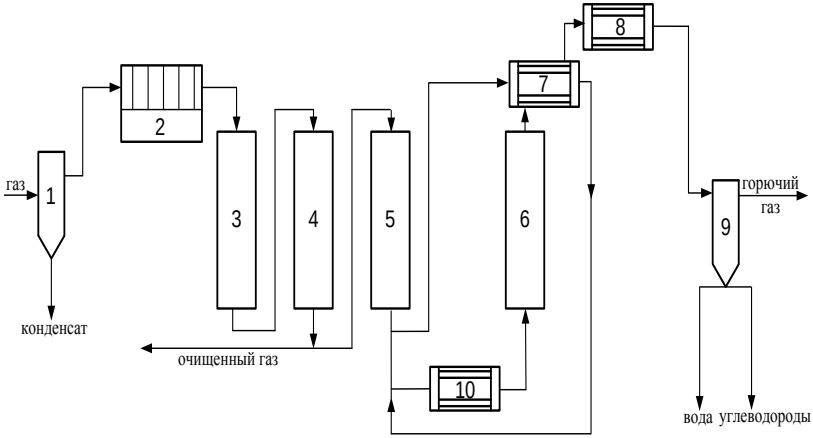
Высокая поглотительная способность цеолитов при низких концентрациях адсорбируемого вещества и избирательность по отношению к определенным компонентам дают возможность эффективно использовать их для промышленного разделения, очистки и осушки газовых смесей. В большинстве случаев используется высокая адсорбционная избирательность молекулярных сит по отношению к полярным и ненасыщенным соединениям (воде, CO_2, H_2S, сернистому ангидриду и меркаптанам).

Цеолиты являются эффективным средством сероочистки газов, не содержащих кислород. Кроме высокой адсорбционной способности по H_2S, цеолиты обладают высокой избирательностью по отношению к H_2S в присутствии CO_2. При мольном соотношении в газе H_2S:CO_2 = 1:1 адсорбированная фаза обогащается H_2S до 90 %.

В процессе одновременной очистки от H_2S и CO_2 происходит практически полное удаление обоих компонентов из газа, затем CO_2 начинает вытесняться из адсорбента H_2S и содержание CO_2 в выходящем потоке газа резко возрастает, причем за счет вытеснения лучше адсорбируемым H_2S концентрация CO_2 даже превосходит его концентрацию в исходном газе. В то же время H_2S продолжает количественно поглощаться вплоть до момента проскока. Так как CO_2 является лишь балластным, а не коррозионным компонентом при транспорте газа, часто эксплуатационные затраты на его удаление превосходят затраты на транспорт. В этом случае целесообразно его не удалять или удалять лишь частично. Изменяя продолжительность адсорбционного процесса, можно получить любую заданную степень извлечения CO_2.

Установка очистки природного газа от H_2S в стационарном слое синтетических цеолитов (рис. 5.8) состоит из четырех адсорберов. В схеме с открытым циклом сырой природный газ после отделения конденсата в первичном сепараторе 1 и пыли в фильтре 2 последовательно проходит через адсорберы 3 и 4, где очищается от H_2S, и поступает в газопровод. Адсорбер 4 выпол-

няет функции доулавливателя, а затем переключается на функции адсорбера 3, после того как тот переведен на стадию регенерации. Часть очищенного газа отбирают и используют сначала для охлаждения адсорбера 5, а затем после нагрева - для десорбции газов из адсорбента в десорбере 6.



1, 9 – сепараторы; 2 – фильтр; 3-6 – адсорберы на стадиях очистки, доулавливания, охлаждения и регенерации соответственно; 7 – теплообменник; 8 – холодильник; 10 – нагреватель

Рисунок 5.8 – Схема установки для сероочистки природных газов цеолитами

В сепараторе 9 из газа регенерации удаляют воду и жидкие УВ, обычно содержащиеся в природном газе. После этого газ регенерации используют в качестве топлива на местные нужды, например, на установках синтеза аммиака. Таким образом в каждом адсорбере последовательно проводятся регенерация, охлаждение, доулавливание, сероочистка.

Из цеолитов общего назначения наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами обладают цеолиты типа CaA. Цеолиты типа NaA отличаются низкой скоростью поглощения и десорбции сернистых соединений. Цеолит NaX катализирует реакцию окисления H_2S с образованием элементной се-

ры, дезактивирующей адсорбент. Однако это не исключает возможность его применения для сероочистки газов. В случае присутствия в газе кроме H_2S сероорганических соединений, например, меркаптанов, целесообразно применять именно цеолит NaX. В этом случае адсорберы с цеолитом устанавливают после установки очистки аминами, в которых удаляется H_2S.

5.3.4 Каталитическая переработка сероводорода в серу

Для переработки H_2S, получающегося в результате его десорбции после очистки природного, нефтяного или иного промышленного газа, используют метод Клауса, заключающийся в окислении H_2S кислородом воздуха в элементную серу:

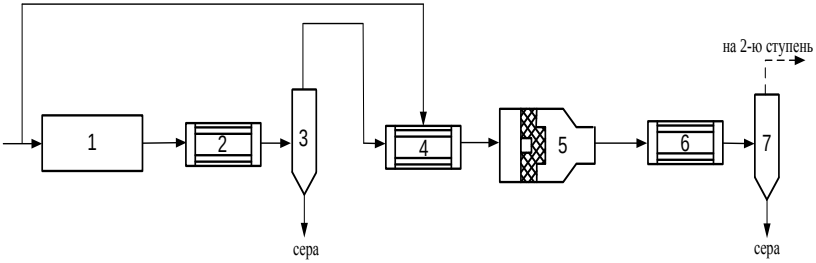
$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O + 220\ \text{кДж}.$$

В модифицированном варианте схемы (рис.5.9) окисление проводят в две стадии: термической и каталитической. В термической стадии ведут пламенное окисление H_2S со стехиометрическим количеством O_2 при температурах в топке 900-1350 ^oC. Однако при этом часть H_2S окисляется до SO_2. В каталитической части идет реакция между H_2S и SO_2 на катализаторе - боксите или активной окиси алюминия при температуре 220-250 ^oC:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S.$$

Как правило, каталитический процесс проводят в две стадии, т.к. в результате реакции сильно повышается температура газов. Для увеличения выхода серы после термической и каждой каталитической ступени реакционные газы охлаждают до 140-160 ^oC и из них выводят образовавшуюся элементную серу. Подогрев газа перед каталитическими ступенями до 250 ^oC идет за счет тепла сгорания части H_2S (15 %) в специальной топке. Продукты сгорания примешиваются к реакционному газу.

В случае содержания H_2S в газах менее 30 % переработка его в серу производится без термической ступени, для чего одна треть газов окисляется до SO_2 полностью, а затем после смешения с остальными двумя частями газа перерабатывается на двух каталитических ступенях. Тепло реакции окисления H_2S используют для получения водяного пара, который, как правило, передается на установки извлечения H_2S из горючих газов.



1 – аппарат пламенного окисления; 2, 6 – холодильники;
3, 7 – сепараторы; 4 – нагреватель; 5 – реактор с бокситом

Рисунок 5.9 – Схема установки для очистки газов от сероводорода методом Клауса

5.3.5 Очистка газов от сероорганических соединений

В промышленных газах присутствуют в основном такие сернистые соединения, как сероокись углерода (COS), сероуглерод (CS_2), низкомолекулярные меркаптаны и тиофен. Природный и нефтезаводской газы содержат главным образом меркаптаны, а в некоторых случаях следы сероокиси углерода и тиофена. В каменноугольном и синтез-газах органические сернистые соединения представлены COS, CS_2 и тиофеном. Содержание этих соединений изменяется в широких пределах и зависит от процессов переработки, которым газ предварительно подвергался. Органические сернистые соединения значительно менее реакционноспособны, чем H_2S; поэтому при обычных процессах извлечения H_2S содержание их не снижается или снижается незначительно. Некоторые адсорбционные и окислительные процессы, применяемые для удаления H_2S, позволяют частично удалить и органическую серу, но, как правило, для удаления последних необходимо применять каталитические методы превращения при высоких температурах. При большинстве каталитических процессов удаления органической серы требуется, чтобы поступающий газ практически не содержал H_2S. Однако при применении некоторых катализаторов присутствие сравнительно значительных количеств H_2S не снижает их активности.

Такие катализаторы имеют особенно важное экономическое значение при очистке синтез-газов, когда предварительная очистка от H_2S для возможности последующего удаления органических сернистых соединений вызывает необходимость охлаждения и повторного нагрева всего количества газа, поступающего на очистку.

5.3.5.1 Каталитическое гидрирование сероорганических соединений

Гидрирование применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью поглотителей. К таким соединениям относятся CS_2, тиофен и дисульфиды. Очистка газов методом гидрирования основана на каталитическом взаимодействии сероорганических соединений (СОС) с водородом или водяным паром. Процесс взаимодействия с водяным паром обычно называют гидролизом, или конверсией СОС.

Гидрирование и гидролиз СОС сводятся к реакциям образования H_2S и соединений, не содержащих серу. Образующийся H_2S удаляют из газа известными методами.

Установлено, что гидрирование тиофенов происходит труднее, чем остальных сернистых соединений, а способность индивидуальных соединений серы к реакции гидрирования увеличивается в следующей последовательности: тиофен, меркаптаны жирного ряда, CS_2, меркаптаны бензольного ряда, COS:

$$C_4H_4S \rightarrow CH_3SH \rightarrow CS_2 \rightarrow C_6H_5SH \rightarrow COS.$$

Наиболее распространенными катализаторами являются соединения на основе железа, кобальта, никеля, молибдена, меди и цинка. Известны также катализаторы на основе благородных металлов.

Состав катализаторов, их активность и другие свойства определяются содержанием в реакционной смеси сернистых соединений и водорода. Все катализаторы, независимо от их исходного состава, в процессе очистки сульфидируются в результате взаимодействия присутствующих в газе сернистых соединений с компонентами катализатора. При этом образуются сульфиды железа, кобальта, никеля и т.п. Установлено, что ак-

тивность катализатора зависит от наличия в них сульфидов и растворенной серы.

Методами гидролиза и гидрирования термодинамически возможно осуществить тонкую очистку газов от СОС. На практике удается достигнуть 90-99,9 % степени превращения.

Рассмотрим схему каталитической очистки природного газа от СОС, применяемую в сочетании с адсорбционным методом. Газ, содержащий до 40 мг/м^3 СОС и 20 мг/м^3 H_2S, сжатый до давления 40-45.10^5 Па (40-45 кгс/см^2) нагревается до температуры 400 ^{o}С в огневом подогревателе, в котором сжигается топливный природный газ. Перед поступлением в подогреватель к газу примешивают водород в виде азот-водородной смеси в количестве до 15 %. В контактном аппарате на алюмокобальт-молибденовом катализаторе при температуре 400 ^{o}С происходит превращение СОС в H_2S. После аппарата гидрирования газ направляют в адсорбер для очистки от H_2S. Содержание СОС после гидрирования не превышает 1 мг/м^3. Контактный аппарат может быть полочного и радиального типа.

5.3.5.2 Адсорбционная очистка сероорганических соединений

Кроме каталитического преобразования СОС часто применяют адсорбционные методы. Различают чистую адсорбцию, т. е. адсорбцию без химической реакции и хемосорбцию, основанную на непосредственном связывании СОС при 200-400 ^{o}С твердыми поглотителями.

Адсорбция на активированном угле

На применении активированного угля основаны два способа очистки: адсорбционный и окислительный, преимущество которых заключается в том, что для их проведения не требуется подогрев газа.

Адсорбционный способ заключается в обратимой адсорбции сернистых соединений из газа с последующей их десорбцией путем пропускания пара при 120-150 ^{o}С. Легче других адсорбируется тиофен, CS_2, плохо адсорбируются COS, дисульфиды.

Исследованы различные марки активированных углей, как отечественного, так и зарубежного производства. Изучены равновесие и динамика многих адсорбционных процессов.

Высокая степень очистки коксового газа от СОС может быть достигнута комбинированием адсорбционного метода с очисткой от COS (например, каталитическим или поглотительным методом).

Преимуществом адсорбционного метода является возможность практически полного удаления тиофена. Одновременно с соединениями серы удаляются остатки тяжелых УВ (нафталина и др.), затрудняющих адсорбцию серосодержащих примесей.

Обработка угля водяным паром при 120-150 ^{o}C обеспечивает его регенерацию, однако, от цикла к циклу емкость угля постепенно снижается вследствие накопления на его поверхности продуктов осмоления и полимеризации. В присутствии H_2S в коксовом газе количество недесорбируемых веществ на угле увеличивается, поэтому необходимо предварительная очистка газа от H_2S.

Активированный уголь был применен также для очистки природного и генераторного газов.

Для удаления меркаптана и COS предложено использовать активированный уголь с добавками металлов (никель, железо) или оксидов металла.

Адсорбция активированным углем находит широкое применение в области очистки отходящих газов вискозных производств.

Хемосорбция сероорганических соединений

Хемосорбция основана на непосредственном связывании СОС твердыми поглотителями. Принципиальная схема процесса состоит из двух стадий: нагревания газа и поглощения серы. Тепло газа может быть использовано при его дальнейшей переработке. Для приготовления поглотителей используются оксиды цинка, железа, меди.

Поглощение СОС оксидом цинка описывается следующими реакциями:

$$2ZnO + CS_2 = 2ZnS + CO_2;$$

$$ZnO + COS = ZnS + CO_2;$$

$$ZnO + C_2H_5SH = ZnS + C_2H_5OH.$$

Термодинамические расчеты показывают, что реакции поглощения СОС оксидом цинка при 400-450 ^{o}C практически не-

обратимы, следовательно, возможна полная очистка газов от этих соединений.

Разработанный на основе оксида цинка поглотитель ГИАП-10 не требует предварительной подготовки (восстановления, активации и др.). На его сероемкость не влияет содержание серы в газе. Полнота очистки зависит лишь от характера этих соединений. H_2S, COS, CS_2 и меркаптаны полностью удаляются поглотителем ГИАП-10; хуже поглощается тиофен и органические сульфиды. Для протекания процесса очистки не обязательно содержание водорода в газе, при его наличии возможна еще более тонкая очистка за счет гидрирования высших органических соединений серы.

Регенерация поглотителя заключается в окислении сульфида цинка кислородом при 500 ^{o}C. Сероемкость поглотителя после регенерации снижается на 2-3 %. Степень очистки регенерированным поглотителем такая же, как свежим.

Разработан низкотемпературный поглотитель ГИАП-10-2 на основе оксида цинка с активирующей добавкой оксида меди, что позволяет снизить температуру процесса очистки до 300°. При этом уменьшается возможность зауглероживания поглотителя при очистке газов с повышенным содержанием тяжелых УВ.

Для тонкой очистки водяного газа в качестве поглотителя СОС применяют железосодовую массу, приготовленную на основе активного оксида железа с добавлением 30 % соды.

Железосодовая масса поглощает COS, CS_2, меркаптаны (тиофен не поглощается). При этом образуются сульфаты, сульфиды и элементная сера, одновременно выделяется углерод.

Учитывая малую сероемкость и невозможность регенерации поглотителя, этот метод целесообразно применять для очистки газов с невысоким содержанием органической серы.

5.3.5.3 Абсорбционные методы очистки сероорганических соединений

В ранее рассмотренных процессах физической абсорбции (способы «Пуризол», «Селексол», «Ректизол»), а также совместно химическими и физическими абсорбентами (процесс

«Сульфинол») предусмотрена комплексная очистка от сероводорода, диоксида углерода и сероорганических соединений.

Рассмотрим некоторые процессы абсорбционной очистки газов от сероорганических соединений.

Щелочная очистка от меркаптанов

Очистка от меркаптанов водным раствором щелочей основана на реакции:

$$NaOH + RSH \Leftrightarrow NaRS + H_2O.$$

При длительном контакте со щелочью, особенно в присутствии кислорода и CO_2, образуются и другие продукты. Например, меркаптаны могут окисляться до дисульфидов и полисульфидов, плохо растворимых в щелочи:

$$4RSH + O_2 \rightarrow 2\ R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H_2O.$$

При дальнейшем окислении меркаптанов образуются сульфокислоты $R\text{-}O_2S\text{-}\ OH$.

В присутствии CO_2 при нагревании могут образовываться тиокарбоновые кислоты $O{=}\ RC\text{-}\ SH$.

Низшие меркаптаны хорошо растворяются в щелочи, но с увеличением их молекулярного веса растворимость уменьшается.

Технологическая схема щелочной очистки от меркаптана в основном не отличается от схемы МЭА очистки от CO_2.

Десорбция этилмеркаптана обеспечивается отдувкой паром при кипячении или каким-либо газом при нагревании, а также воздухом без дополнительного нагрева. Регенерация сорбента выполняется в насадочных башнях или тарельчатых аппаратах.

При правильном выборе аппарата процесс щелочной очистки экономичен. Однако, если концентрация CO_2 в газе выше 0,1-0,3 %, чрезмерно возрастает расход щелочи. Для больших концентраций CO_2 рекомендуется двухступенчатая схема: первая ступень - МЭА очистка, вторая - щелочное поглощение меркаптана. В этом случае расход соды не превышает 0,16 кг на 1000 $м^3$ природного газа.

Процесс эффективен также при тонкой очистке других газов, например, коксового.

Известен также процесс абсорбции COS и CS_2 щелочным раствором:

$$CS_2 + 2NaOH \rightarrow COS + Na_2S + H_2O;$$
$$COS + 4NaOH \rightarrow Na_2S + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Реакции необратимы, но протекают медленно, поэтому в отличие от меркаптанов для увеличения скорости реакции процесс необходимо вести при температуре 60-80 ^oC.

Таким образом, при наличии в газе разнообразных сернистых соединений, необходима двухступенчатая - холодная и горячая очистка.

Недостатком процесса является невозможность удаления дисульфидов и тиофена.

5.4 Очистка газов от оксидов азота

Оксиды азота являются одними из основных загрязнителей атмосферы. Следует знать, что азот с кислородом образует следующие соединения: N_2O, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_3, N_2O_5.

Источниками оксидов азота, поступающих в атмосферу, служат газы, образующиеся при сжигании топлив в стационарных установках; выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания; отходящие газы производства азотной кислоты; газы, образующиеся при получении катализаторов и различных солей, а также при травлении металлов и проведении ряда других процессов.

Из общего количества оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу, в настоящее время около 60 % приходится на долю стационарных установок сжигания топлив, до 39 % на долю автотранспорта и до 2 % - на долю отходящих газов химических производств.

Существующие методы уменьшения концентрации оксидов азота в отходящих газах промышленных предприятий подразделяются на первичные и вторичные. Первичные методы снижения образования оксидов азота – совершенствование технологий, при осуществлении которых происходит эмиссия загрязнителей в окружающую среду. В энергетике, например, - это рециркуляция дымовых газов, улучшение конструкций горелок, регулирование температуры дутья. Ко вторичным относятся методы удаления оксидов азота их отходящих газов (дымовых, выхлопных, вентиляционных).

5.4.1 Окислительные методы очистки

Оксид азота NO является несолеобразующим, индефферентным соединением и трудно вступает в реакцию с большинством известных поглотителей. Для более полного извлечения оксидов азота из газовых смесей производят предварительное окисление NO в NO_2 и N_2O_3. В промышленности используется метод гомогенного окисления NO в NO_2 в газовой фазе с помощью кислорода:

$$2NO + O_2 = 2NO_2;$$
$$NO + NO_2 = N_2O_3.$$

При низких концентрациях NO (в нитрозных газах производства разбавленной азотной кислоты) скорость окисления оксида азота в газовой фазе очень мала. Это приводит к необходимости установки громоздких и дорогостоящих окислительных объемов. С целью интенсификации процессов в нитрозный газ добавляют кислород до его содержания 8-10 %. Причем большая часть кислорода, не вступив в реакцию, выбрасывается в атмосферу. Остаточное содержание оксидов азота при абсорбционных методах очистки газов составляет 0,05 %. Дальнейшая интенсификация процесса окисления возможна за счет увеличения скорости окисления NO в жидкой фазе, либо в присутствии катализаторов.

Окисление оксида азота газообразным кислородом в жидкой фазе

Показано, что в процессе абсорбции оксидов азота различными поглотителями происходит окисление оксида азота не только в газовой фазе, но и в жидкой. Это дает большие преимущества, т.к. количество жидкой фазы в процессе массопередачи гораздо меньше газовой, в связи с чем технологические операции с жидкостью можно проводить в значительно меньших реакционных объемах.

Разработан метод очистки газов от оксидов азота, в основу которого положен принцип окисления оксида азота в жидкой фазе.

Одним из поглотителей оксидов азота является вода. Процесс абсорбции оксидов азота водой связан с образованием азот-

ной кислоты. Степень абсорбции оксидов азота водой зависит от типа применяемого аппарата и колеблется в пределах 40-80 %.

Основным видом аппаратуры для поглощения оксидов азота являются абсорбционные насадочные колонны, аппараты с ситчатыми тарелками с пенным контактом фаз, аппараты барботажного типа, механические абсорберы с низко- и высокотемпературными режимами, распылительные аппараты типа труб Вентури и аппараты с различными механическими распылителями. Наиболее широкое применение получил агрегат из двух колонн.

Отличительной особенностью агрегата является то, что параллельно с основной абсорбционной ситчатой колонной устанавливается дополнительная колонна малого диаметра, имеющая такое же количество тарелок, как и основная колонна (рис. 5.10).

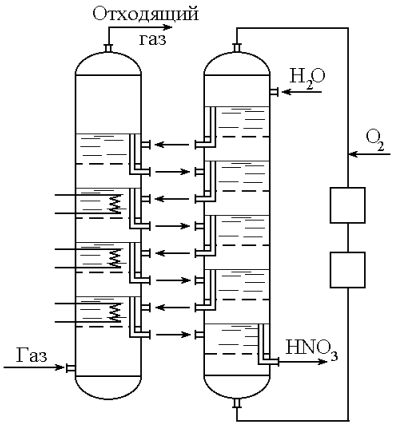


Рисунок 5.10 – Окисление оксидов азота в жидкой фазе

Конденсат, предназначенный для абсорбции оксидов азота, предварительно поступает на верхнюю тарелку вспомогательной колонны. Здесь он насыщается кислородом, циркулирующим в замкнутом цикле вспомогательной колонны. Насыщенный кислородом конденсат поступает на верхнюю тарелку основной колонны. Здесь он абсорбирует из нитрозных газов оксиды азота, после чего через сливной порог вновь поступает на вторую (сверху) тарелку вспомогательной колонны. На этой тарелке конденсат вновь насыщается кислородом, и цикл повторяется снова на всех тарелках колонны. Так как кислота, поступающая с тарелок вспомогательной колонны на тарелки основной колонны, насыщена кислородом, то на них интенсивно протекает реакция окисления оксида азота в жидкой

фазе. Окисление NO в газообразной фазе осуществляется параллельно в межтарельчатом пространстве основной колонны. В связи с этим полнота абсорбции оксидов азота увеличивается.

В таких системах кислород циркулирует в замкнутом контуре дополнительной колонны и расходуется только на окисление NO. Если в циркулирующий кислород добавить 2-3 % азота, то концентрация HNO_3 может быть увеличена до 60-65 %.

При окислении NO в жидкой фазе является перспективным использование озона. В этом случае в реакции окисления полезно используются все три атома кислорода:

$$2NO + O_3 + H_2O = 2HNO_3.$$

Расход окислителя невелик, так как он циркулирует в системе.

Окисление и абсорбция оксидов азота жидкими окислителями

Процесс окисления NO в жидкой фазе лимитируется диффузией кислорода в раствор, которая протекает очень медленно. Скорость диффузии газообразных окислителей в жидкую фазу зависит от многих факторов: температуры, давления, концентрации компонентов, турбулентности потоков и т.д. Чтобы увеличить скорость окисления NO в жидкой фазе, необходимо воздействовать на систему изменением одного или нескольких перечисленных параметров. Кроме рассмотренных способов, скорость реакции можно увеличить, если ее проводить в жидкой фазе с помощью жидких окислителей. В этом случае окислители находятся в растворенном состоянии, и скорость реакции гомогенного окисления NO в жидкой фазе не будет зависеть от скорости диффузии окислителей в раствор. Таким образом устраняется наиболее медленная стадия процесса.

Известен ряд жидких окислителей, превосходящих по своей активности кислород. К ним относятся водные растворы H_2O_2, $KMnO_4$, $KBrO_3$, Na_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 и т.д.

Взаимодействие NO с жидкими окислителями в зависимости от условий реакции протекает по следующим суммарным уравнениям:

$$KBrO_3 + 2NO + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + KBr;$$

$$KBrO_3 + 2NO + 2NaOH \rightarrow KBr + 2NaNO_3 + H_2O;$$

$$3H_2O_2 + 2NO \rightarrow 2HNO_3 + 2H_2O;$$

$$3H_2O_2 + 2NO + 2NaOH \rightarrow 2\ NaNO_3 + 4H_2O;$$
$$KMnO_4 + NO \rightarrow KNO_3 + MnO;$$
$$KMnO_4 + 3NO + 2NaOH \rightarrow MnO_2 + 2NaNO_2 + KNO_2 + H_2O.$$

На основании экспериментальных данных установлен ряд активности:

$KBrO_3 > HNO_3 > KMnO_4 > H_2O_2 > Na_2CrO_4 > K_2Cr_2O_7$;
1,0 0,59 0,54 0,33 0,097 0,045.

Таким образом, окислительная способность различных окислителей значительно отличается и многие из них для практических целей не используются.

5.4.2 Каталитическое восстановление оксидов азота

Наиболее эффективным способом обезвреживания низкоконцентрированных нитрозных газов является каталитическое восстановление оксидов азота до элементного азота. Процесс восстановления протекает на поверхности катализатора в присутствии газа - восстановителя. Катализаторами служат сплавы из металлов платиновой группы: палладий, рутений, платина, родий, либо более дешевые составы, содержащие никель, хром, медь, цинк, ванадий, церий и др. элементы.

Эффективность процесса каталитического восстановления оксидов азота определяется прежде всего активностью применяемого катализатора. Наиболее высокой каталитической активностью обладают катализаторы на основе платины, радия и палладия, содержание которых в катализаторах колеблется в пределах 0,1-2 % (масс.). Эти катализаторы обеспечивают высокую степень очистки газа - остаточное содержание оксидов азота в газе не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ % (при объемных скоростях от 20000 до 120000 $ч^{-1}$).

В качестве носителей для катализаторов используют оксид алюминия, керамику, силикагель, металлическую ленту и др. материалы.

В зависимости от характера восстановителя каталитические методы могут быть по отношению к оксидам азота селективными и неселективными. В последнем случае в качестве восстановителей могут быть использованы метан, карбоксид, водород, природный газ, пары керосина, нефтяной и коксовый газ, азото-

водородная смесь. Любой из этих газов, равно как и нитрозный газ, не должен содержать примесей сернистых соединений, вызывающих отравление катализаторов.

При применении в качестве восстановителя аммиака протекает процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота в отходящих газах. Аммиак реагирует только с оксидами азота, восстанавливая их до безвредных веществ и не взаимодействует при этом с кислородом, в связи с чем аммиак расходуют в количествах, эквивалентных содержанию в обезвреживаемых газах оксидов азота. При этом поддерживается температура в пределах 200-300°C.

Восстановление оксидов азота протекает по схеме (все эти процессы экзотермичны):

$$4NO + CH_4 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O;$$
$$2NO_2 + CH_4 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O;$$
$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2;$$
$$2NO_2 + 4CO \rightarrow N_2 + 4CO_2;$$
$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O;$$
$$2NO_2 + 4H_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O.$$

Каталитическое восстановление оксидов азота начинается при температуре 149 ^{o}C в случае применения водорода в качестве восстановителя и 339 ^{o}C при использовании метана. Поэтому хвостовые газы, имеющие обычно температуру 30-35 ^{o}C, необходимо предварительно подогревать. Подогрев и восстановление оксидов азота происходит путем смешения хвостовых газов с газом-восстановителем и сжигания полученной смеси над слоем катализатора. Необходимо избегать перегрева в процессе сжигания топлива. Температура в зоне реакции не должна превышать 800-900 ^{o}C. В связи с этим количество кислорода в газовой смеси и сжигаемого топлива также лимитируется температурой, которую может выдержать катализатор.

На практике целесообразно применять катализаторы и газы-восстановители с более низкой температурой зажигания. Это позволяет увеличить содержание кислорода в исходной газовой смеси и вести процесс разложения в одну стадию.

Катализаторы на основе драгоценных металлов очень дороги, поэтому ведутся изыскания катализаторов, не содержащих благородных металлов. Такие катализаторы, как правило, менее активны, однако целесообразность их использования диктуется широкой доступностью и низкой стоимостью.

Большое значение имеет выбор носителя, который определяет механическую прочность, термостойкость, гидравлическое сопротивление и в значительной мере активность катализатора. В последнее время за рубежом находят применение катализаторы, выполненные на носителе в виде сот, изготовленном из керамической массы. Такие катализаторы обладают повышенной термостойкостью, малым гидравлическим сопротивлением и большой удельной поверхностью. Допустимая объемная скорость для таких катализаторов достигает 1.10^6 $ч^{-1}$.

Контактные аппараты для восстановления оксидов азота работают под давлением 0,1-0,8 МПа (1-8 кгс/см^2). Выбор конструкции аппарата зависит от заданного температурного режима, содержания кислорода и оксидов азота в газе, вида топлива. Для меньшего износа катализатора ввод газа осуществляется в верхней части аппарата, что исключает пульсацию слоя. Во избежание плохого перемешивания газа и топлива, которое приводит к местному перегреву, оплавлению и растрескиванию катализатора, горючее впрыскивается в газ. Обязательным условием нормальной работы катализаторов является отсутствие в газе примесей сернистых соединений, которые отравляют катализатор.

5.4.3 Термические методы разложения оксидов азота

Восстановление оксидов азота возможно без катализиторов под действием высоких температур в присутствии восстановителей.

Полное разложение оксидов азота происходит при температуре 600-1000 ^oC.

Разложение оксидов азота по схеме $2NO = N_2 + O_2$ можно сдвинуть в правую сторону, если связывать образующийся кислород.

Для этой цели используют газообразные, жидкие и твердые восстановители. Из газообразных восстановителей изучено

влияние на скорость процесса природного газа, водорода, оксида углерода. Из жидких – керосин и бензин. В качестве твердых восстановителей – кокс, графит, уголь.

Разложение оксидов азота в потоке низкотемпературной плазмы

Жидкие и газообразные восстановители вводились в реакционную зону плазмотрона при температуре 2000 ^{o}C.

На первой стадии разложения оксидов азота, независимо от рода восстановителя, протекают реакции:

$$2NO_2 = NO + O_2;$$

$$2NO = N_2 + O_2.$$

Вторая стадия при использовании водорода:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O;$$

$$2H_2 + 2NO = 2H_2O + N_2.$$

При использовании NH_3:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O;$$

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O.$$

Если без восстановителей степень разложения 5%-го нитрозного газа 46 %, то в присутствии водорода – до 90 %, аммиака – до 93 %.

Остаточное содержание NO в процессе очистки – 0,05-0,1 %, поэтому метод применим для систем, выбрасываемых в атмосферу не более 10000-20000 м^3/ч газа. При больших объемах он не обеспечивает нормативных показателей. Аналогичные результаты получаются при использовании жидких восстановителей.

Иначе ведут себя твердые восстановители:

$$C + O_2 = CO_2;$$

$$C + 2NO = CO_2 + N_2.$$

Процесс разложения на коксе начинается при температуре 500 ^{o}C, при 1000 ^{o}C степень разложения 100 %.

Разложение оксидов азота в термическом реакторе

Процесс разложения оксидов азота можно вести эффективно при температуре 900-1100 ^{o}C. Для нагрева газа до таких температур можно использовать обычное энергетическое сырье (природный газ).

На этой основе разработан комбинированный метод санитарной очистки газов, суть которого состоит в следующем: на

первой стадии происходит нагрев газа в реакторе до температуры 900-1000 ^{o}C за счет сжигания природного топлива. При этом происходит разложение основного количества оксидов азота и связывание кислорода. На второй стадии остатки оксидов азота полностью восстанавливаются под действием твердого восстановителя - кокса. Метод предусматривает утилизацию тепла, что повышает его ТЭП. В результате степень термического разложения оксидов азота достигает 99,5 %, а остаточное содержание NO в газе 0,01 %. Это позволяет применить метод очистки для систем с большим объемом выбрасываемых газов (до 60 тыс. $м^3$/ч).

5.4.4 Поглощение оксидов азота щелочными и селективными сорбентами

Щелочные поглотители

Щелочными растворами поглощаются высшие оксиды азота – N_2O_3, NO, N_2O_5. Оксид азота NO следует предварительно окислять до NO_2 не менее чем на 50 %. В роли поглотителей выступают растворы гидроокиси натрия, карбоната натрия, гидроокиси калия, гидроокиси кальция, гидроокиси аммония, карбоната магния и др. Наиболее широкое распространение получили растворы карбоната натрия и гидроокиси кальция $Ca(OH)_2$.

При поглощении оксидов азота раствором Na_2CO_3 протекают реакции:

$$N_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2;$$
$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2.$$

В случае применения раствора $Ca(OH)_2$ происходят реакции:

$$N_2O_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + H_2O;$$
$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

При поглощении оксидов азота раствором аммиака образуются соединения с низкими температурами разложения:

$$N_2O_3 + 2NH_4OH = 2NH_4NO_2 + H_2O;$$
$$2NO_2 + 2NH_4OH = NH_4NO_2 + NH_4NO_3 + H_2O.$$

Нитрит аммония неустойчив и при температуре выше 56 ^{o}C полностью разлагается на азот и воду:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{56^oC} N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{230^oC} N_2 + 2H_2O + 1/2O_2$$

Основная часть оксидов азота связывается в нитрит аммония, к тому же взаимодействие оксидов азота с аммиаком и разложение нитритов и нитратов сопровождается выделением значительного количества тепла, что снижает расход энергии на поддержание температуры в реакторе. При определенной концентрации оксидов азота в газе процесс может протекать автотермично без подвода тепла извне.

Преимущество этого метода состоит в том, что благодаря низким температурам процесс взаимодействия аммиака с оксидами азота протекает избирательно, без вовлечения в реакцию кислорода, на что потребовалось бы вводить дополнительное количество газа-восстановителя. Этот простой и дешевый метод применим для систем с большим объемом выбрасываемых газов и низким содержанием в них оксидов азота.

Аналогично протекают процессы взаимодействия оксидов азота с другими щелочными компонентами.

Для поглощения оксидов азота абсорбционными методами наибольшее распространение в промышленных условиях получили абсорбционные башни - вертикальные цилиндрические аппараты. Менее распространены барботажные абсорберы и полые башни.

Для поглощения оксидов азота суспензиями $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ рекомендуются механические абсорберы с высокотурбулентным режимом. По оси абсорбера расположен вал с четырьмя перфорированными дисками. Скорость абсорбции $NO+NO_2$ непрерывно возрастает с увеличением окружной скорости дисков. Это дает возможность интенсифицировать процесс поглощения оксидов азота растворами и суспензиями щелочей.

Селективные абсорбенты

В зависимости от производственных условий, характеристики газовой смеси и поставленной задачи можно рекомендовать различные селективные поглотители. Так, для очистки га-

зов (кислород отсутствует) с преимущественным содержанием оксида азота служат растворы сульфата и хлорида закиси железа, тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и др. В первом и втором случаях имеют место реакции:

$$FeCI_2 + NO = Fe(NO)CI_2;$$
$$FeSO_4 + NO = Fe(NO)SO_4.$$

При нагреве до 95-100 ^oC комплекс $Fe(NO)SO_4$ распадается и NO выделяется в чистом виде, а восстановленный раствор вновь возвращается в производство.

Применение растворов восстановителей $NaHSO_3$, $(NH_2)_2CO$, $Na_2S_2O_3$ приводит к дефиксации азота:

$$Na_2S_2O_3 + 6NO = 3N_2 + 2Na_2SO_4 + 2SO_2;$$
$$2NaHSO_3 + 2NO = N_2 + 2NaHSO_4;$$
$$2(NH_2)_2CO + 6NO = 5N_2 + 4H_2O + 2CO_2.$$

Реакции приемлемы для газов с малой степенью окисленности NOx.

Наиболее доступный и эффективный поглотитель (при отсутствии в газе кислорода) – раствор $FeSO_4$, отход металлообрабатывающих заводов. Поглотительная способность раствора зависит от количества закисного железа, температуры и парциальной упругости оксида азота над раствором. При сравнительно низких температурах – 15-20 ^oC – раствор может с достаточной полнотой удалять оксид азота даже малой концентрации. Предел растворимости оксида азота – соотношение $NO:Fe^{++}$ = 1:1. Присутствие в растворе серной и азотной кислот, солей или органических добавок снижает поглотительную способность. В случае очистки газов, не содержащих кислорода, раствор закисного железа можно подвергать многократной регенерации с последующим применением для абсорбции. При этом окисление мало заметно и абсорбционные свойства раствора сохраняются длительное время.

Серная кислота используется для удаления высокоокисленных оксидов азота. Этот способ наиболее эффективен при соотношении $NO:NO_2$ = 1:1. В этом случае получают нитрозилсерную кислоту:

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2HNSO_5 + H_2O.$$

При подогреве этой кислоты или при разбавлении ее водой наблюдается обратный процесс с выделением оксидов азота в чистом виде:

$$2HNSO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2.$$

Взаимодействие жидких сорбентов с оксидами азота наиболее эффективно в температурном интервале 20-40 ^oC. Как правило, санитарная очистка с их помощью довольно затруднена. Поэтому при значительном содержании оксидов азота в случае производства концентрированной азотной кислоты используется двухступенчатая очистка: первая стадия – щелочное поглощение с получением нитрит-нитратных солей; вторая стадия – каталитическая очистка с обеспечением санитарных норм.

5.4.5 Адсорбционные методы очистки газов от оксидов азота

Для удаления небольших примесей оксидов азота из газа можно применить также адсорбционный метод очистки.

В качестве адсорбентов рекомендуются ионообменные смолы, силикагель, молекулярные сита, активированный уголь.

Изучена адсорбция оксида азота в динамических условиях синтетическими ионообменными смолами, молекулярными ситами CaA и NaX и активированным углем при парциальном давлении NOx в пределах 130-2800 Па. Установлено, что самым эффективным адсорбентом является активированный уголь.

В ряде работ проведены измерения массы адсорбируемого оксида азота на цеолитах. Показано, что наибольшей адсорбционной способностью по NO обладает цеолит марки CaA. На основе полученных данных вычислен объем газа, который может быть очищен от оксида азота единицей массы синтетического цеолита CaA при заданных условиях. Например, при $19{,}6 \cdot 10^5$ Па (20 кгс/см^2) и – 40 ^oC на 1 т цеолита за один цикл можно очистить 270000 м^3 водорода, содержащего 0,5 см^3/м^3 NOx, а при 25 ^oC и прочих равных условиях 3800 м^3 водорода.

Синтетические цеолиты отличаются высокой адсорбционной способностью и при малом содержании примесей обеспечивают наиболее высокую степень очистки газа от оксида азота. Однако регенерация цеолита связана со значительными трудно-

стями, так как для этого цеолиты необходимо нагревать до 300-350 ^{o}C.

Оксид азота можно удалить из конвертированного газа адсорбцией на активированном угле при низкой температуре в процессе тонкой очистки от диоксида углерода. По этому методу NOx и CO_2 адсорбируются при - 40 ^{o}C и давлении до 30.10^5 Па (30 кгс/см^2); десорбцию проводят при этой же температуре, но при атмосферном давлении.

Из активированных углей наиболее эффективным адсорбентом является уголь марки СКТ.

На основе зависимости активности угля СКТ к оксиду азота от высоты слоя сорбента можно вычислить степень насыщения угля. Для промышленных аппаратов при высоте слоя адсорбента не менее 2 м степень насыщения угля составляет 95-98 %.

Адсорбция оксида азота на активированном угле позволяет практически полностью удалять ее из газа (содержание NOx в очищенном газе менее 0,01 см^3/м^3).

Если среднее содержание NO в конвертированном газе 0,25-0,3 см^3/м^3, то на 1 т угля за один цикл можно очистить до 500000 м^3 газа. Это больше чем на порядок превышает удельный объем газа, очищенного от диоксида углерода. Следовательно, одновременно с очисткой от CO_2 происходит полная очистка и от оксида азота.

Следует указать, что если десорбция CO_2 проходит практически полностью, то для полной десорбции NOx требуется нагревание до 100-150 ^{o}C. Поэтому в промышленных условиях необходимо периодически проводить полную регенерацию угля при повышенной температуре.

Очистка с получением органо-минеральных удобрений

Для тонкой очистки газов от оксидов азота и использования последних для производства удобрений можно рекомендовать разработанный метод адсорбции оксидов азота торфо- или углещелочными сорбентами в аппаратах с кипящим слоем. Щелочными добавками к торфу служил аммиак, оксид кальция, оксид магния и др. Лучшими адсорбционными свойствами обладает торф совместно с аммиаком: при больших скоростях процесса степень улавливания оксидов азота достигает 98-99 %;

количество их на выходе не превышает 0,001-0,002 % при времени контакта с твердым поглотителем 1,2-1,5 с.

Адсорбер, в котором происходит поглощение оксидов азота, представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположены газовая коробка и дутьевая решетка, перфорированная отверстиями диаметром 3-4 мм. Газы проходят через отверстия решетки и попадают в зону кипящего слоя. Сюда же непрерывно подается торф с помощью шнекового питателя. Отработанный сорбент выводится с противоположной стороны шнековым выгружателем. Вместе с нитрозными газами под слой кипящего торфа подается необходимое количество газообразного аммиака, который реагирует с оксидами азота. В верхней части адсорбера (над кипящим слоем) имеется расширитель для уменьшения уноса пыли. На выходе газы проходят пылеотделитель и выбрасываются в атмосферу.

5.5 Очистка газов от диоксида серы

Диоксид серы (SO_2) появляется в атмосфере в результате трех процессов. Во-первых, он является побочным продуктом естественного биологического распада и вулканической деятельности. В глобальном масштабе этот источник является самым большим. Во-вторых, SO_2 выбрасывается в атмосферу в результате сгорания твердого и жидкого топлива, содержащего серу. Этот источник является доминирующим в определенных частях мира с высоким развитием промышленности. Третий источник – это ряд промышленных процессов, таких как обжиг руды.

Сера, содержащаяся в топливе и рудах, при их сжигании или термической переработке превращается в сернистый газ. Предварительное обессеривание топлива и руд протекает неполностью, а потому не может в полной мере решить проблемы ликвидации выбросов SO_2 в атмосферу. В химической промышленности основным источником загрязнения атмосферы SO_2 является сернокислотное производство.

Загрязнение биосферы указанным компонентом или продуктами на его основе наносит вред здоровью людей, отрицательно действует на растительный и животный мир, разрушает

конструкции и металлические сооружения, снижает урожайность сельскохозяйственных культур, т. е. наносит экономический ущерб народному хозяйству.

Наряду с этим, отходящие газы, содержащие SO_2, могут служить мощным источником получения различных серосодержащих продуктов: серной кислоты, концентрированного SO_2, элементарной серы, гипса и сульфатов различных металлов, растворов бисульфита и т. д.

Концентрация SO_2 в дымовых газах электростанций зависит от содержания серы в топливе. Так, при сжигании мазута с содержанием серы 3 % (масс.) концентрация SO_2 в дымовых газах 0,4 %. К сожалению, до последнего времени в большинстве случаев, особенно на электростанциях, единственным способом борьбы с загрязнением атмосферы SO_2 является его рассеивание через высокие трубы.

При выдаче рекомендации по ПДК ВОЗ учитывала следующие токсикологические свойства SO_2:

1) нарушение видимости и раздражающее действие наступает при среднегодовой концентрации SO_2, равной 0,08 мг/м^3;

2) нарушение со стороны органов дыхания – при среднегодовой концентрации 0,10 мг/м^3;

3) ухудшение состояния больных легочными заболеваниями – при среднесуточной концентрации 0,25-0,50 мг/м^3;

4) повышение смертности и числа госпитализаций – при среднесуточной концентрации 0,50 мг/м^3.

ВОЗ рекомендовало ПДК среднегодовую, равную 0,06 мг/м^3. В РФ установлены следующие ПДК на SO_2: в рабочей зоне – 10 мг/м^3; максимально разовая – 0,5 мг/м^3.

Для обезвреживания отходящих газов от SO_2 предложено большое число методов. Наиболее распространены абсорбционные способы, которые делятся на группы – в зависимости от природы поглотителя, метода поглощения и характеристики конечного продукта.

Менее распространены адсорбционные методы. Их можно рекомендовать для случаев, когда в газах присутствует не более 0,1-0,15 % SO_2, нет пыли и примесей, загрязняющих или разрушающих адсорбенты.

Каталитические способы приемлемы только для газов, не содержащих пыли и катализаторных ядов. Они мало пригодны для газов энергетических и металлургических предприятий. Окисление осуществимо и в растворе – при наличии катализаторов или перекисью водорода, озоном и др.

5.5.1 Абсорбционные методы очистки газов от SO_2

Первыми методами очистки отходящих газов от SO_2 были методы, основанные на промывке газа щелочными растворами или взвесями, переводящими оксиды серы в сульфиты, бисульфиты и сульфаты. Преимуществом этих методов является высокая степень очистки, простота процессов и надежность работы очистных установок. Существенным недостатком мокрых методов является повышенный теплообмен между нагретыми отходящими газами и промывной жидкостью. При этом часть раствора испаряется, а очищаемые газы насыщаются водяным паром, охлаждаясь до температур 40-60 ^{o}C. В дальнейшем при выбрасывании в атмосферу, водяной пар конденсируется, и термическая подъемная сила газа уменьшается. Это может привести к быстрому опусканию потока газа вблизи выбросных труб, где концентрация SO_2 окажется значительной. Для большинства мокрых методов требуется сравнительно громоздкая аппаратура, а получающиеся в процессе очистки продукты не всегда находят сбыт.

Разрабатываемые в настоящее время процессы направлены, в основном, на решение вопроса эффективной очистки газа с одновременным получением утилизируемых продуктов.

Во всех методах с использованием сульфит-бисульфитных растворов механизм поглощения SO_2 одинаков. Вначале SO_2 взаимодействует с водой, образуя малоустойчивую сернистую кислоту. При определенном соотношении SO_2 в газе и сернистой кислоты в растворе должно наступить состояние равновесия.

Чтобы полностью поглотить SO_2 из газов, необходимо нейтрализовать сернистую кислоту, что достигается растворенной щелочью, которая, взаимодействуя с кислотой, образует сульфит:

$$2MeOH + SO_2 \rightarrow Me_2SO_3 + H_2O.$$

Образующийся сульфит может взаимодействовать с кислотой с образованием бисульфита:

$$Me_2SO_3 + H_2SO_3 \rightarrow 2MeHSO_3.$$

При взаимодействии кислой соли со щелочью снова получается средняя соль:

$$MeHSO_3 + MeOH \rightarrow Me_2SO_3 + H_2O.$$

Сульфит может взаимодействовать с растворенным кислородом, образуя сульфат:

$$2Me_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Me_2SO_4.$$

В регенеративных циклических схемах образование сульфата является нежелательным, и, как правило, ведет к усложнению процесса.

Наибольшее распространение среди поглотителей диоксида серы имеют водные растворы аммиака (аммиачные методы), суспензии извести или известняка (известковые методы), суспензии магнезита (магнезитовые методы).

Аммиачные методы

Аммиак и SO_2 в водных растворах образуют среднюю и кислую соли:

$$SO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_3;$$

$$(NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NH_4HSO_3.$$

По мере накопления в растворе бисульфита аммония он может быть регенерирован нагреванием под вакуумом, в результате чего выделяется сернистый ангидрид:

$$2NH_4HSO_3 = (NH_4)_2SO_3 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Образующийся раствор сульфита аммония может быть снова использован для поглощения SO_2.

Упругость паров SO_2 над растворами сульфит-бисульфита аммония увеличивается с повышением температуры. Вследствие этого необходимая степень извлечения SO_2 может быть достигнута только после охлаждения газов до температуры 30-35 ^oC.

Сульфит и бисульфит аммония в растворенном состоянии сравнительно быстро окисляются до сульфата, который постепенно образуясь и накапливаясь в растворе, не участвует в процессе сорбции.

Установлена возможность ингибирования этих реакций галловой кислотой, таннином, пирогаллолом и другими восста-

новителями. Однако разработанные процессы до настоящего времени основываются на удалении сульфата аммония из цикла. В связи с этим в раствор добавляют количество аммиака, эквивалентное его количеству, затраченному на образование сульфата. Кроме того, в растворе возможно разложение сульфита и бисульфита аммония по реакции:

$$2NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_3 = 2(NH_4)_2SO_4 + S + H_2O.$$

Выделившаяся элементарная сера реагирует с сульфитом аммония, образуя тиосульфат:

$$(NH_4)_2SO_3 + S = (NH_4)_2S_2O_3.$$

Тиосульфат взаимодействует с бисульфитом аммония, образуя вдвое большее количество элементарной серы:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + 2NH_4HSO_3 = 2(NH_4)_2SO_4 + 2S + H_2O.$$

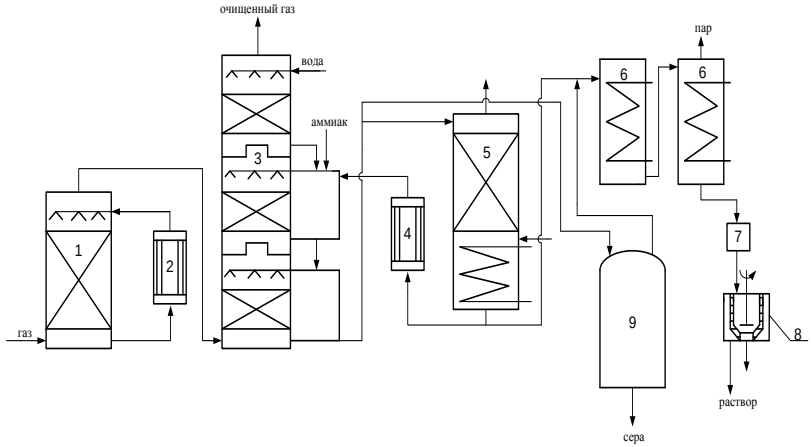
Сера взаимодействует с сульфитом и, таким образом, скорость реакции разложения рабочего раствора увеличивается.

После достижения критической концентрации тиосульфата аммония (около 0,2 моль/л) наступает автокаталитическое ускорение реакции, в результате чего весь раствор мгновенно разлагается на сульфат аммония и элементарную серу. В условиях температурного режима промышленных процессов реакции саморазложения протекают крайне медленно и обычно не входят в стадию автокатализа.

Для предотвращения лавинообразного увеличения скорости реакции разложения рабочего раствора часть его постоянно удаляют из цикла орошения, добавляя в цикл соответствующее количество аммиака и воды с таким расчетом, чтобы концентрация тиосульфата аммония постоянно была ниже критической величины.

Принципиальная технологическая схема очистки отходящих газов аммиачным циклическим способом показана на рис. 5.11.

Отходящий газ после предварительной очистки от пыли поступает в скруббер 1, орошаемый циркулирующей водой, где охлаждается до температуры 30 ^{o}C, а пыль, оставшаяся после предварительной очистки, удаляется.



1 – скруббер; 2, 4 – холодильники; 3 – поглотительная башня; 5 – отгонная колонна; 6 – выпарной аппарат; 7 – кристаллизатор; 8 – центрифуга; 9 – автоклав

Рисунок 5.11 – Схема аммиачно-циклического процесса очистки газа от диоксида серы

В процессе охлаждения отходящих газов в циркулирующей воде накапливаются частицы пыли, а также серная и сернистая кислоты. Количество SO_2, поглощаемого в скруббере, составляет около 10 % от общего количества его в газе при начальной концентрации 0,3 % и температуре отходящей воды 50 ^{o}C. Вода перед подачей на орошение охлаждается до 27 ^{o}C в холодильнике 2. Циркулирующая вода частично выводится из цикла, при этом в цикл добавляется свежая вода, либо должны быть предусмотрены отстойники для очистки воды от накапливающейся пыли.

Из скруббера охлажденный газ поступает в поглотительную башню 3. Для достижения требуемой степени очистки поглощение SO_2 осуществляется в несколько ступеней. Каждая ступень поглощения орошается по замкнутой циркуляционной схеме, причем часть раствора непрерывно передается на орошение предыдущей по ходу газа ступени. Последняя по ходу газа ступень обычно орошается чистой водой. Это предотвращает потерю аммиака с выбрасываемым газом. Состав раствора,

орошающего каждую ступень, поддерживается постоянным. Регенерированный раствор подается на орошение предпоследней по ходу газа ступени. Степень очистки газа при этом составляет 90 %. Избыточный поглотительный раствор из цикла орошения 1 ступени, содержащий наибольшее количество бисульфита аммония, непрерывно выводится и направляется на регенерацию в отгонную колонну 5. Последняя оборудована кипятильником, обогреваемым глухим паром. Предварительный подогрев раствора, направляемого на регенерацию, может быть осуществлен за счет конденсации паров воды, поступающих из отгонной колонны вместе с газообразным SO_2.

Кроме разложения бисульфита аммония в отгонной колонне частично разлагаются другие соли аммония с выделением аммиака. Основное количество выделившегося аммиака улавливается при конденсации паров воды. Оставшийся аммиак может быть задержан в скруббере, орошаемом водой при 35 ^{o}C.

Отогнанный SO_2 после конденсации паров воды и улавливания выделившегося аммиака, если этого требует дальнейшая технология, поступает на осушку. Концентрация SO_2 в сухом газе после отгонки в процессе продувки воздухом составляет 94-97 %.

Регенерированный в отгонной колонне раствор охлаждается в холодильнике 4 и возвращается в цикл орошения.

Для выделения из раствора сульфата аммония, образующегося в процессе сорбции вследствие частичного окисления сульфита аммония, часть регенерированного раствора направляется в выпарные колонны 6, а затем в кристаллизатор 7, где при охлаждении раствора выпадают кристаллы сульфата аммония. Кристаллы отжимают на центрифуге 8, а маточный раствор возвращают в цикл орошения абсорбера.

Кроме сульфата аммония, в основном поглотительном растворе может образовываться тиосульфат. В этом случае часть раствора из цикла орошения 1 ступени поступает на переработку в автоклав 9. Здесь под давлением при температуре 140 ^{o}C сульфит, бисульфит и тиосульфат аммония разлагаются с образованием сульфата аммония и элементарной серы. Раствор сульфата аммония отделяют от серы отстаиванием и подают в выпарные аппараты 6, а серу сливают в формы.

В цикл орошения абсорбера постоянно добавляется аммиак, чтобы компенсировать его количество, пошедшее на образование сульфата аммония.

Достоинством аммиачного циклического процесса является получение утилизируемых продуктов: концентрированного сернистого газа и сульфата аммония.

К недостаткам способа относятся предварительное охлаждение газа, необходимость выполнения аппаратуры из кислотостойких материалов, высокая стоимость установки и большие эксплуатационные расходы.

Известковые методы

Наиболее дешевыми и доступными материалами для улавливания SO_2 из выбросных газов по известковому способу являются известняк, известь, мел.

В основе процесса лежат следующие реакции:

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2;$$

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3;$$

$$2CaSO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4.$$

Сульфит кальция плохо растворим в воде (0,136 г/л), в процессе очистки быстро пересыщает раствор и выпадает в виде мелких кристаллов. Если сернистая кислота в растворе нейтрализована, то SO_2 растворяется с максимальной скоростью и практически полностью может быть извлечен из газа.

Одним из вариантов этого метода является промывка газа суспензией извести или известняка и состоит из следующих стадий:

1) очистка отходящих газов от пыли и золы;

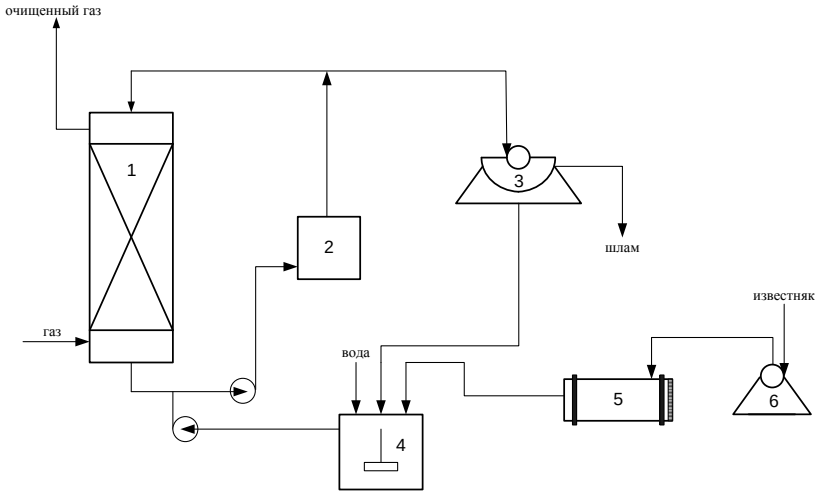
2) промывка газа известковым молоком;

3) отделение кристаллов сульфита и сульфата от жидкости.

Предварительная очистка отходящих газов связана с тем, что пыль легче выделить в сухом виде, чем из раствора. В качестве золоуловителей обычно применяют батарейные циклоны.

Схема очистки приведена на рис. 5.12. Предварительно очищенный от пыли газ поступает в скруббер 1, где происходит удаление SO_2. Скруббер орошается по замкнутому циклу. К вытекающей из скруббера кислой жидкости постоянно добавляется свежее известковое молоко.

По мере насыщения жидкости в ней накапливаются кристаллогидраты сульфита и сульфата кальция состава $CaSO_3 \cdot 0{,}5H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ и частицы золы, не задержанные циклонами. Для предотвращения забивки насадки и коммуникаций кристаллами в цикле оборота орошающего раствора установлен кристаллизатор 2, представляющий собой полый аппарат, в котором находится раствор в течение времени, необходимого для образования и роста кристаллов сульфита и сульфата. Из кристаллизатора часть раствора поступает на орошение скруббера, а часть отбирается и подается на вакуум-фильтр 3, где кристаллы отделяются от фильтрата, который возвращается в систему орошения, а шлам направляется в отвал.



1 – скруббер; 2 – кристаллизатор; 3 – вакуум-фильтр; 4 – емкость; 5 – мельница; 6 – дробилка

Рисунок 5.12 – Схема известкового процесса очистки газа

Схема реализована на опытной промышленной установке на Каширской ГРЭС. Степень очистки газа достигала 98 %.

Магнезитовые методы

Магнезитовые методы основаны на связывании SO_2 оксидом магния с образованием сульфита магния:

$$MgO + SO_2 = MgSO_3.$$

Сульфит магния, взаимодействуя с SO_2, может образовывать бисульфит:

$$MgSO_3 + SO_2 + H_2O = Mg(HSO_3)_2.$$

Часть сульфита магния под действием кислорода, содержащегося в очищаемом газе, окисляется до сульфата:

$$2MgSO_3 + O_2 = 2MgSO_4.$$

Сульфат магния не активен по отношению к SO_2, поэтому последняя реакция является нежелательной. Скорость окисления сульфита в сульфат магния может быть сведена к минимуму добавлением к поглотительному раствору 0,005-0,01 % ингибитора - парафенилендиамина (ПФДА).

Образовавшийся в процессе насыщения бисульфит магния подвергается нейтрализации добавлением соответствующих количеств свежего оксида магния:

$$Mg(HSO_3)_2 + MgO = 2MgSO_3 + H_2O.$$

Растворимость сульфита магния в воде ограничена, поэтому образовавшийся при нейтрализации избыток сульфита выпадает в осадок в виде кристаллов гексагидрата $MgSO_3{*}6H_2O$. При температуре выше 50° последний может переходить в тригидрат $MgSO_3{*}3H_2O$.

Кристаллы выводятся из суспензии, сушатся и подвергаются термическому разложению при температуре 800-900 ^oC.

$$MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2.$$

Оксид магния возвращается в процесс, а концентрированный SO_2 может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу.

Магнезитовый «бескристальный» метод предложен и проверен НИИОгазом.

Основан на эффекте растворения кристаллов сульфита магния, образующихся на насадке, по реакции:

$$MgSO_3 + H_2SO_3 = Mg(HSO_3)_2.$$

Образующийся бисульфит магния при обычных условиях не существует в твердом состоянии, и, следовательно, не образует насыщенных растворов.

Предложено прекращать периодически дозировку на 1-2 ч через каждые 5-7 суток работы установки при исходной концентрации SO_2 0,4-0,6 %. При этом раствор закисляется до pH 4-4,5. Осадок гексагидрата сульфита магния растворяется и переходит в бисульфит. Это позволяет поддерживать гидравлическое сопротивление абсорбера 50-60 мм вод. ст. в течение длительного времени без промывки водой. Забивание абсорбера можно предотвратить и наиболее полным удалением кристаллов сульфита магния из поглотительной суспензии, подаваемой на орошение.

По схеме «бескристального» метода кристаллы из раствора выделяются в специальном аппарате-нейтрализаторе, где бисульфит магния взаимодействует с магнезитом. В цикле сорбции находится обычно минимальное количество (2-3 %) кристаллов сульфита магния. Это значительно облегчает работу установки.

Схема метода приведена на рис.5.13. Газ подается в скруббер 1, где очищается от SO_2. Поглотительный раствор, содержащий до 50-70 г/л бисульфита магния, из скруббера поступает в циркуляционный сборник 2, из последнего часть раствора подается в напорный бак 3 и возвращается на орошение скруббера, а часть – в нейтрализатор 4 для выделения кристаллов $MgSO_3{*}6H_2O$, куда также подается необходимое количество сухого магнезита.

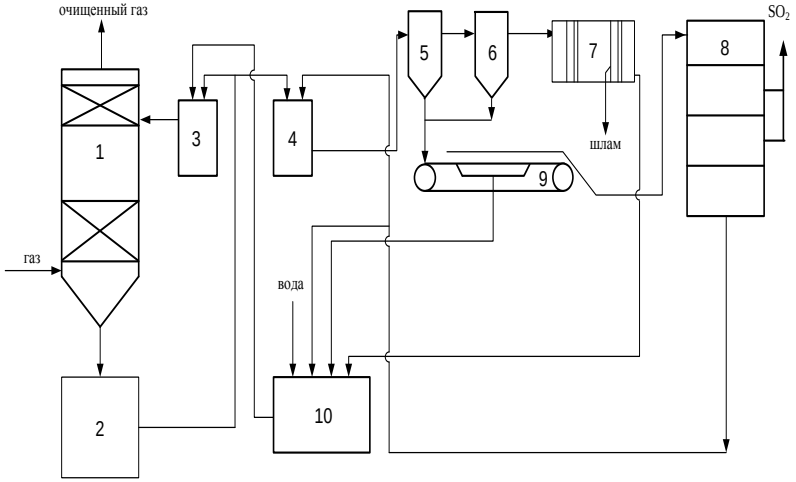
Нейтрализатор 4 служит не только для нейтрализации бисульфита, но и для роста кристаллов гексагидрата, поэтому его емкость должна быть рассчитана на пребывание в нем суспензии в течение 30-35 мин. Условием получения и быстрого роста кристаллов является хорошее перемешивание.

Выделенные на вакуум-фильтре кристаллы поступают в многополочную печь кипящего слоя 8. На верхних полках печи происходит сушка и дегидратация кристаллов в токе горячего газа, а на нижних – термическая диссоциация обезвоженных кристаллов при температуре 800-900 ^{o}C. При этом получается высококонцентрированный (18-19 %) сернистый газ и вторичный (оборотный) магнезит.

Сернистый ангидрид может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу, а оборотный магнезит возвраща-

ется через дозирующее устройство в циркуляционный сборник, замыкая технологический цикл.

Маточный раствор и промывные воды с фильтр-пресса 7 поступают в сборник осветленного раствора 10. Сюда же подается некоторое количество воды для компенсации потерь и около половины оборотного магнезита, поступающего из обжиговой печи 8, для нейтрализации кислого раствора из сборника 2.



1 – скруббер; 2 – циркуляционный сборник; 3 – напорный бак; 4 – нейтрализатор; 5, 6 – гидроциклоны; 7 – вакуум-пресс; 8 – обжиговая печь; 9 – ленточный вакуум-фильтр; 10 – сборник

Рисунок 5.13 – Схема магнезитового «бескристального» метода

Раствор из сборника 10 подается в напорный бак 3, где смешивается с кислым раствором из циркуляционного сборника и подается на орошение.

Достоинством магнезитового процесса является возможность очистки запыленных газов, имеющих высокую температуру. Благодаря невысокой коррозионной активности все оборудование можно выполнить из обычных конструкционных сталей с применением кислотостойких покрытий.

Существенными недостатками способа является наличие в циркулирующем растворе твердой фазы, возможность забивки аппаратуры и трубопроводов кристаллами гексагидрата сульфита магния и большой расход топлива на регенерацию магнезита.

5.5.2 Поглощение диоксида серы твердыми поглотителями

Недостатки мокрых методов очистки выбросных газов от SO_2 (снижение температуры выбрасываемого газового потока, коррозия аппаратуры, громоздкость и высокая стоимость установки) вызвала необходимость разработки процессов, основанных на поглощении SO_2 из газовых потоков адсорбентами и химически активными поглотителями при температуре, превышающей точку росы газа.

Сухие процессы являются перспективными для очистки выбросных газов, особенно в энергетической промышленности и цветной металлургии. Капитальные затраты на сооружение установок, как правило, ниже, но эксплуатационные расходы зачастую бывают значительными.

Несмотря на ряд преимуществ сухого метода перед мокрыми, у него имеются собственные проблемы технического порядка, что вызывает необходимость совершенствования установок сухой очистки:

1. В том случае, когда газ имеет температуру 100 ^{o}C, эффективное удаление SO_2 затрудняется, если посредством химических реакций не производится сульфат или серная кислота.

2. Для того, чтобы неоднократно использовать адсорбент или гигроскопическое вещество, необходимо, следовательно, десорбировать этот адсорбент, при наличии восстановительного агента, при высокой температуре или регенерировать в жидкой фазе. Эти методы требуют высоких затрат.

3. Затруднительно спроектировать крупноемкостный аппарат непрерывного действия для контактирования газов, который имел бы высокий КПД и небольшие потери давления.

4. Не существует достаточно экономичного способа, который не допускал бы загрязнение адсорбента и побочных продуктов сажей.

5. Потери адсорбента на истирание неизбежны.

6. Унос адсорбента с газом и его улавливание.

7. Для повышения КПД установки необходимо усовершенствовать конструкцию котла-утилизатора для использования тепла реакции, протекающей при высокой температуре.

Адсорбция SO_2 на коксах и активированном угле

Исследователями доказана возможность экономичного использования активированных углей и кокса для удаления SO_2 из отходящих газов ТЭЦ, металлургических и сернокислотных заводов.

Промышленные способы очистки выбросных газов с помощью угольных сорбентов наиболее интенсивно разрабатываются в странах с развитой промышленностью (Германия, Англия, Япония и др.). В России предложен и отработан метод очистки выбросных газов от SO_2 в кипящем слое зернистого угольного сорбента.

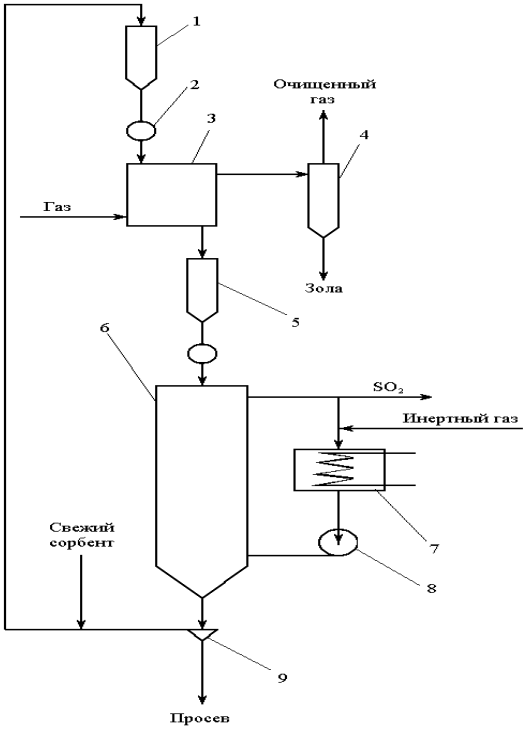
Все методы с использованием угольного сорбента отличаются простотой и универсальностью, возможностью очистки горячих газов (температура выше 100 ^{o}C). Недостатком процессов, в зависимости от способа регенерации сорбента, является либо большой расход сорбента, либо получение в качестве отхода разбавленной, сильно загрязненной серной кислоты, сбыт которой затруднен, а переработка требует дополнительных средств.

Проведение процесса адсорбции диоксида серы возможно в стационарном слое, в движущемся и кипящем слое угольных сорбентов.

Схема процесса очистки газов от SO_2 в кипящем слое сорбента изображена на рис. 5.14.

Газовая смесь подается в многополочный адсорбер 3 с кипящим слоем зернистого углеродистого сорбента, где происходит поглощение SO_2. Очищенные газы поступают в циклон, в котором отделяются частицы золы, и выбрасываются в атмосферу. Свежий сорбент подается на верхнюю полку адсорбера при помощи дозирующего устройства 2. Для движения сорбента с полки на полку служат переточные устройства. После насыщения сернистым ангидридом сорбент с нижней полки самотеком поступает в бункер 5, откуда регулятором подачи сорбента подается в десорбер 6, в котором осуществляется термическая

десорбция в движущемся слое сорбента, противотоком к которому для лучшего удаления SO_2 подается предварительно нагретый инертный газ или водяной пар.



1 – емкость; 2 – дозатор; 3 – адсорбер; 4 – циклон; 5 – бункер; 6 – десорбер; 7 – подогреватель; 8 – газодувка; 9 – сито

Рисунок 5.14 – Схема очистки газов в кипящем слое сорбента

Для получения более концентрированного SO_2, как отходящего продукта, инертный газ вместе с десорбированным SO_2 циркулирует через десорбер при помощи газодувки 8. Температура циркулирующего газа поддерживается на необходимом уровне при помощи подогревателя 7. Часть циркулирующего газа при достаточной степени насыщения SO_2 отводится на пе-

реработку. Соответственно в цикл добавляется такое же количество свежего инертного газа.

При таком методе регенерации может быть получен отходящий газ, содержащий 40-50 % SO_2.

В случае необходимости после десорбции сорбент поступает на механическое сито 9 для отсева мелких фракций, а затем элеватором подается в емкость 1 и далее – на повторное насыщение. Для компенсации потерь в систему периодически добавляется необходимое количество свежего сорбента.

Преимуществом схемы является возможность очистки горячих (до 200 ^{o}C) запыленных газов. Содержащаяся в газе зола не задерживается в адсорбере, работающем в режиме кипящего слоя. После очистки газ сохраняет высокую температуру, подъемная сила его значительна и он легко рассеивается в атмосфере после выброса. При снижении поглотительной емкости сорбента вследствие наличия в газе смолистых веществ, часть сорбента должна выводиться на регенерацию, которая осуществляется отмывкой сорбента соответствующими растворителями с последующей продувкой острым паром.

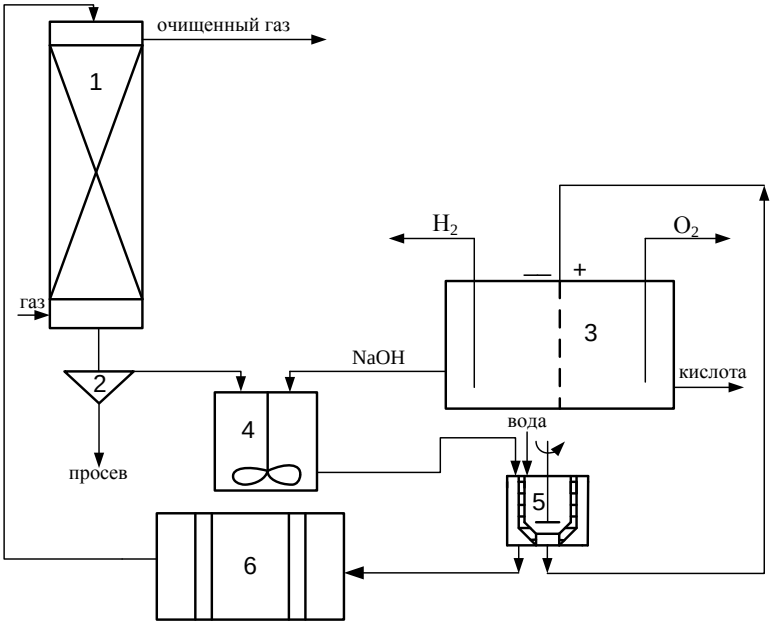
К недостаткам способа относится большой расход сорбента вследствие истирания. Перспективы этого способа значительно повысятся при создании более дешевого и прочного сорбента взамен активированного угля. Применение формированных гранулированных поглотителей на основе торфяного, каменноугольного кокса и полукоксов имеет значительные экономические преимущества. Для поглощения SO_2 применяются также остатки коксования минеральных продуктов. Наилучшие результаты получены при использовании сформированного поглотителя на основе кокса из предварительно окисленного воздухом каменного угля (оксикокса). Применение полукокса и кокса позволяет снизить затраты на поглотитель в 10 раз.

Поглощение диоксида серы хемосорбентами

В качестве поглотителей, которые сорбируют диоксид серы с образованием химического соединения, чаще всего используют оксиды марганца и алюминия.

В **марганцевом процессе** применяется гранулированный, высушенный на воздухе и в вакууме при температуре 300-400 ^{o}C

оксид марганца Mn_2O_3, который получается при взаимодействии сульфата марганца и едкого натра.



1 – адсорбер; 2 – сито; 3 – электролизер; 4 – емкость; 5 – центрифуга; 6 – сушилка

Рисунок 5.15 – Марганцевый процесс очистки газов от диоксида серы

Схема процесса приведена на рис. 5.15. Дымовой газ с температурой 130-330 ^oC поступает в адсорбер 1, где SO_2 поглощается оксидом марганца. Сорбированный SO_2 окисляется в SO_3 и растворяется капиллярной влагой с образованием серной кислоты. Последняя взаимодействует с оксидом марганца, образуя сульфат марганца.

Отработанный поглотитель поступает на механическое сито 2, затем в емкость 4, оборудованную мешалкой. В эту емкость подается раствор едкого натра. Здесь сульфат марганца взаимодействует с гидратом оксида натрия по реакции:

$$MnSO_4 + 2NaOH = MnO\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Далее суспензия разделяется и промывается водой на центрифуге 5, где MnO окисляется в Mn_2O_3 за счет кислорода воздуха.

Фильтрат, состоящий из раствора сульфата натрия, разлагается в электролизере 3 с образованием разбавленной серной кислоты и раствора едкого натра. Серная кислота после упаривания и концентрирования может быть реализована, а едкий натр возвращается в процесс для обработки новых порций отработанного поглотителя.

Регенерированный влажный поглотитель, отделенный на центрифуге 5, высушивается в сушилке 6 и направляется в адсорбер.

5.5.3 Каталитическое окисление диоксида серы

Методы каталитического окисления основаны на способности сернистого ангидрида окисляться в серный, который легко взаимодействует с водой, образуя серную кислоту. Процесс окисления SO_2 является рациональным, так как не требует большого количества реагентов, а в результате получается серная кислота.

Методы каталитического окисления SO_2 по способу проведения процесса можно разделить на две группы. В методах первой группы используется взаимодействие SO_2 с кислородом воздуха в водных растворах в присутствии ионов металлов, в методах второй – окисление SO_2 на ванадиевом катализаторе.

Методы окисления SO_2 в растворах

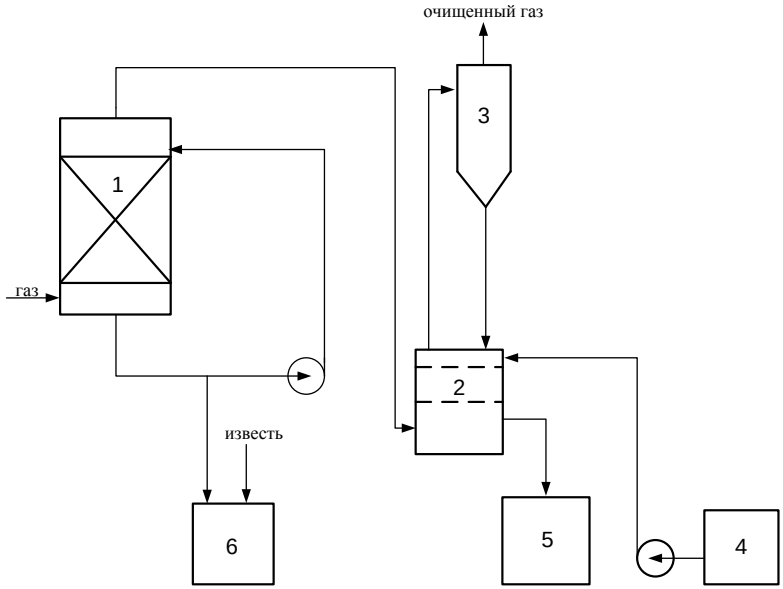
При растворении SO_2 в воде в присутствии кислорода частично образуется серная кислота, а в присутствии оснований - соответствующие сернокислые соли. Эти реакции стимулируются катализаторами. Значительным каталитическим действием обладают ионы меди, железа, марганца и др. Активность катализатора процесса окисления иона SO_3^{2-} зависит от pH среды. В частности, при pH=7,5 ряд активности выглядит так: Co>Fe>Cu>Ni>Mn; при pH=9,9 Co>Cu>Ni>Mn>Fe.

Ионы железа и марганца являются активными катализаторами окисления SO_2 в водных растворах и при низких pH. Это позволило разработать процесс получения серной кислоты из

отходящих дымовых газов с низким содержанием SO_2. Обнаружено, что совместное присутствие ионов железа и марганца в растворе приводит к резкому увеличению скорости окисления. В качестве веществ, инициирующих процессы окисления иона SO_3^{2-} используют также озонированный воздух и окислы азота.

При работе опытной и промышленных установок на дымовых газах подтвердилось, что пиролюзит хорошо адсорбирует и окисляет органические примеси. Процесс окисления развивается тем активнее, чем более развита поверхность соприкосновения пиролюзита с раствором, в который переходят ионы марганца. В таких случаях целесообразно применять барботажные аппараты.

Принципиальная схема очистки газа от SO_2 по данному методу приведена на рис. 5.16.



1 – промывная башня; 2 – барботажный аппарат; 3 – циклон;
4 – емкость пиролюзита; 5 – емкость серной кислоты; 6 – нейтрализатор

Рисунок 5.16 – Схема каталитического окисления диоксида серы

Газ очищался в батарейных циклонах и электрофильтре, а затем поступал в промывную башню 1, заполненную насадкой из керамических колец. При промывке газа образовывалась сернистая кислота, которая постепенно окислялась в серную, поэтому вся система выполнена из кислотоупорных материалов. Жидкость, орошающая башню, может содержать золу, концентрация которой в кислоте не должна превышать 20 %. При увеличении этой концентрации часть жидкости выводится в нейтрализатор 6. Очищенный газ из промывной башни поступает в барботажный аппарат 2, где очищается от SO_2 с образованием серной кислоты.

В последний по ходу газов аппарат непрерывно поступает свежая вода с суспензией пиролюзита из емкости 4, а из первого вытекает серная кислота концентрацией 30 % в емкость 5.

Основным недостатком способа является получение разбавленной серной кислоты.

Кроме пиролюзита в качестве промотора окисления использовался озон, который значительно понижает тормозящее влияние серной кислоты на скорость процесса улавливания, а также парализует вредное действие ингибирующих примесей.

По схеме озоно - каталитического метода предусматривается тонкая очистка газа от SO_2 с одновременным разрушением озона на выходе из установки. Катализатор процесса – двухвалентный марганец, промотор – озон (тысячные доли процента). Озоно-каталитический метод позволяет получить 70-80 % кислоту.

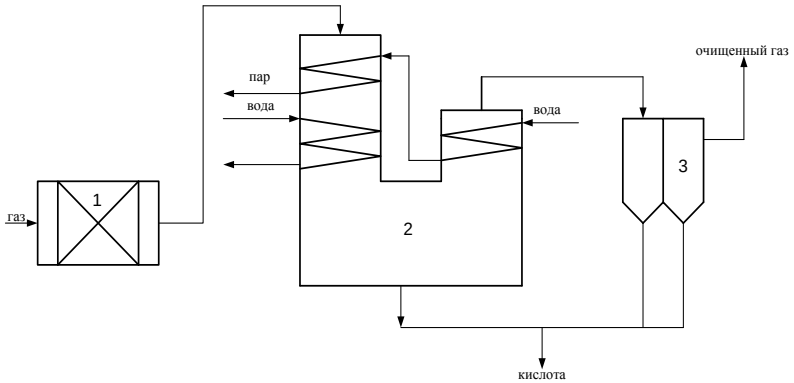
Методы окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе

Пенсильванской электрической компанией разработан метод «Пенелек», основанный на каталитическом окислении диоксида серы, улавливаемого из дымовых газов. Схема процесса приведена на рис. 5.17. Перед поступлением на ванадиевый катализатор газ должен быть тщательно очищен от пыли и примесей, которые могут отравить катализатор. Последнее является общим недостатком каталитических методов.

Дымовой газ после очистки в циклонах и электрофильтрах поступает в контактный аппарат 1, где проходит через тонкие слои ванадиевого катализатора. Температура газа 450-480 ^{o}C.

Степень конверсии достигает 90 %. Газ, выходящий из конвертера с температурой 430 °С, охлаждается в экономайзере и воздухоподогревателе 2. Здесь начинается конденсация образовавшейся серной кислоты. Часть кислоты оседает и отводится из блока воздухоподогревателя в хранилище, а часть тумана уносится дымовыми газами и отделяется в электрофильтрах 3. Концентрация кислоты 70 %, температура выбросных газов 90-100 °С.

Для получения более концентрированной кислоты отходящие газы после экономайзера с температурой 270 °С поступали в нижнюю часть скруббера-испарителя, заполненного кольцами Рашига. На орошение скруббера противотоком подавалась 80-85 % серная кислота, которая упаривалась в нем за счет тепла охлаждаемого газом до 94 %. Газ, выходящий из испарителя, направлялся в нижнюю часть абсорбера, где улавливался серный ангидрид. При этом концентрация серной кислоты достигала 80-85 %. Эта кислота направлялась на упаривание, и цикл замыкался.



1 – контактный аппарат; 2 – экономайзер; 3 – электрофильтр

Рисунок 5.17 – Метод «Пенелек»

5.5.4 Методы восстановления диоксида серы

В связи с интенсификацией технологических процессов увеличивается количество отходящих газов с высокой концен-

трацией SO_2. Переработка этих газов на серную кислоту не всегда желательна из-за отсутствия потребителя в непосредственной близости от завода. В этом случае целесообразна утилизация SO_2 с получением элементарной серы.

Процессы восстановления SO_2 с получением элементарной серы и сероуглерода (CS_2) могут быть использованы также при переработке вторичного высококонцентрированного сернистого газа после регенерации поглотителей в установках газоочистки, работающих по циклическим регенеративным методам.

Восстановление SO_2 твердыми углеродсодержащими сорбентами

SO_2 восстанавливается углеродом по уравнению:

$$SO_2 + C = CO_2 + S.$$

Процесс осложнен протеканием побочных реакций, в результате которых образуется большое количество сероокиси углерода и сероуглерода. В присутствии воды образуется также сероводород. Выход серы не превышает 20-25 %. Для снижения влияния побочных реакций, и, следовательно, повышения удельного выхода элементарной серы, рекомендуется иметь в газовой фазе непрореагировавший SO_2 или кислород. При добавлении к газовой смеси после реакции с углем избытка SO_2 выход серы получается теоретическим.

Количественное восстановление SO_2 углеродом до элементарной серы в одноступенчатом процессе практически невозможно и требуются дополнительные стадии для превращения продуктов побочных реакций по следующей схеме:

$$2COS + SO_2 \rightarrow 2CO_2 + 3S;$$

$$2CO + SO_2 \rightarrow 2CO_2 + S;$$

$$CS_2 + SO_2 \rightarrow CO_2 + 3S.$$

Для осуществления этих процессов с достаточной скоростью использовали в качестве катализатора боксит, оптимальная температура на котором 50 ^oC.

Восстановление SO_2 водородом и оксидом углерода

Недостатки предыдущего способа определили другое направление в разработке методов восстановления SO_2 - применение в качестве восстановительных агентов газообразных продуктов - водорода, оксида углерода и углеводородов.

Водород восстанавливает SO_2 по уравнению:

$$SO_2 + 2H_2 = 2H_2O + S.$$

При этом протекает побочная реакция

$$H_2 + S = H_2S.$$

Обе реакции обратимы, повышение температуры сдвигает равновесие влево. При температуре до 800 ^oC практически весь водород вступает в реакцию. При более высоких температурах остается часть непрореагировавшего водорода. Для осуществления реакции с промышленной скоростью необходимо использовать катализаторы - боксит, оксиды металлов, соли.

Оксидом углерода SO_2 восстанавливается по реакции:

$$SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S.$$

Параллельно образуются сероокись углерода и CS_2:

$$CO + S = COS;$$

$$2COS = CO_2 + CS_2.$$

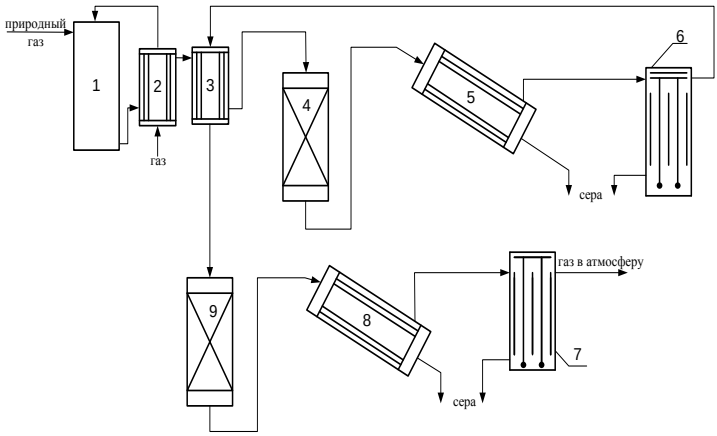
При температуре 400-800 ^oC степень перехода SO_2 в серу достигает высоких значений и с повышением температуры убывает незначительно. Активными катализаторами для этого процесса являются соединения алюминия и железа.

Восстановление SO_2 метаном

Наиболее доступным и дешевым восстановительным агентом диоксида серы является природный газ. Основной компонент природного газа – метан. Термодинамический анализ системы показывает, что основными продуктами являются сера и сероводород. Сероуглерод и сероокись углерода содержатся в незначительных количествах в равновесной фазе при температуре 927 ^oC.

Скорость реакции взаимодействия SO_2 с метаном достаточная при температуре порядка 800-900 ^oC и применении активных катализаторов, а также при температуре 1200 ^oC и выше без катализаторов. В качестве катализаторов испытывался активный глинозем, оксиды и сульфиды металлов и кварц. Опытная заводская установка, построенная фирмой «Асарко» (США) производила серу чистотой 99,9 %.

Технологическая схема представлена на рис. 5.18.



1, 4, 9 – конвертеры; 2, 3 – теплообменники; 5, 8 – конденсаторы; 6, 7 – электрофильтры

Рисунок 5.18 – Процесс «Асарко»

Исходный газ после очистки от пыли поступал в теплообменник 2, где подогревался до 500 ^{o}C за счет тепла горячих реакционных газов и подавался в верхнюю часть конвертера 1, куда одновременно поступал природный газ. Количество природного газа принималось стехиометрическим. Конвертер 1 представлял собой полую стальную камеру, футерованную огнеупорным кирпичом и почти целиком заполненную высокоогнеупорным кирпичом - круцитом. Из конвертера горячие газы поступали в рекуперационный теплообменник 2, где отдавали свое тепло исходному газу. Исходный газ подогревался с таким расчетом, чтобы температура в конвертере после сжигания избытка восстановительного газа была не ниже 1250 ^{o}C. При более низкой температуре наблюдалось неполное взаимодействие углерода, а сера загрязнялась.

Из теплообменника газ с температурой 600 ^{o}C поступал в теплообменник 3, где охлаждался до температуры 450 ^{o}C, отдавая свое тепло газу, направленному на третью стадию восстановления (H_2S - конверсию), и поступал в конвертер 4 второй ступени, где разлагались сероуглерод и сероокись углерода. Конвертер 4 заполнен кусками боксита.

Из конвертера 4 газ поступал в конденсатор 5 и электрофильтр 6, где выделялась образовавшаяся сера, а затем через рекуперативный теплообменник 3 с температурой около 210 ^{o}C подавался в конвертер третьей ступени 9. В качестве катализатора в последнем использовались активированный оксид алюминия или боксит. Сера извлекалась так же, как после COS - конверсии. Общее извлечение серы на установке составляло 90 %.

Вопросы к разделу 5

1. Методы физической абсорбции диоксида углерода.
2. Очистка газа от диоксида углерода метанолом.
3. Химизм моноэтаноламиновой очистки газов от диоксида углерода (ДУ).
4. Схема этаноламиновой очистки газов от ДУ.
5. Адсорбционная очистка газов от ДУ на цеолитах.
6. Каталитическая очистка газов от оксида углерода.
7. Каталитическое превращение оксида углерода в диоксид.
8. Реакция метанирования для очистки газов от оксида углерода.
9. Очистка газов от оксида углерода медноаммиачным раствором.
10. Основные направления очистки газов от сероводорода и сероорганических соединений.
11. Методы физической абсорбции сероводорода.
12. «Флюор-процесс» очистки газов от сероводорода.
13. Процесс «Пуризол» для очистки газов от сероводорода.
14. Процесс «Селексол» очистки газов от сероводорода.
15. Жидкостные окислительные методы очистки газов от сероводорода.
16. «Сиборд» процесс очистки газов от сероводорода.
17. Мышьяково-содовый процесс очистки газов от сероводорода.
18. Щелочно-гидрохиноновый процесс очистки газов от сероводорода.
19. Сухие методы очистки газов от сероводорода (СВ).

20. Очистка газов от СВ гидратом оксида железа.

21. Очистка газов от СВ активным углем.

22. Очистка газов от СВ на синтетических цеолитах.

23. Каталитическая переработка сероводорода (метод Клауса).

24. Очистка газов от сероорганических соединений (СОС).

25. Каталитическое гидрирование СОС.

26. Хемосорбция СОС.

27. Щелочная очистка газов от меркаптанов.

28. Окислительные методы очистки газов от оксидов азота.

29. Окисление оксидов азота в жидкой фазе кислородом.

30. Окисление оксидов азота жидкими окислителями.

31. Каталитическое восстановление оксидов азота.

32. Термические методы разложения оксидов азота.

33. Поглощение оксидов азота щелочными и селективными сорбентами.

34. Адсорбционные методы очистки газов от оксидов азота.

35. Основы абсорбционных методов очистки газов от диоксида серы.

36. Аммиачные методы очистки газов от диоксида серы.

37. Известковые методы очистки газов от диоксида серы.

38. Магнезитовые методы очистки газов от диоксида серы.

39. Основы методов адсорбционной очистки газов от диоксида серы.

40. Поглощение диоксида серы на коксах и активированных углях.

41. Адсорбция диоксида серы с использованием хемосорбентов.

42. Основы каталитической очистки газов от диоксида серы.

43. Каталитическое окисление диоксида серы в растворах.

44. Окисление диоксида серы на ванадиевом катализаторе.

45. Методы восстановления диоксида серы на твердых углеродсодержащих сорбентах.

46. Каталитическое восстановление диоксида серы: процесс «Асарко».

6 ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

6.1 Рекуперация летучих растворителей асбестотехнических и резинотехнических производств

Производства асбестовых технических изделий (АТИ) и резинотехнических изделий (РТИ) являются одними из наиболее значительных источников вредных выбросов в атмосферу, которые отличаются разнообразием химического состава и агрегатного состояния – пар, аэрозоли, твердые вещества.

Столь сложный состав выделяющихся веществ объясняется большой номенклатурой изделий, разнообразием процессов их изготовления, применяемых материалов и ингредиентов.

Одним из основных видов деятельности АТИ является производство паронита и изделий из него. Паронитовая масса готовится из асбеста, резиновой смеси и бензина в массомешателях, затем вальцуется на паронитовых вальцах. Часть листового невулканизированного паронита является готовой продукцией; другая часть вулканизируется в прессах (листовой паронит) или в печах (прокладки).

Основной вредностью паронитового производства является бензин. Наибольшее количество бензина выделяется в массомешателях и на вальцах. Улавливание из воздуха испарившегося бензина имеет большое практическое значение. Во-первых, пары бензина токсичны, а во-вторых, - горючи и взрывоопасны, поэтому они должны быть удалены из рабочих помещений. Кроме того, учитывая значительную стоимость бензина - растворителя, его пары необходимо улавливать из воздуха и затем вновь возвращать в производство, благодаря чему снижается себестоимость выпускаемой продукции.

Для улавливания паров бензина массомешатели и вальцы оснащены местными отсосами, после прохождения которых бензовоздушная смесь подается на рекуперационную установку.

При изготовлении РТИ используется около 30 видов каучуков, являющихся основой резиновой смеси, свыше ста различных ингредиентов, органических добавок и растворителей. К ним относятся умягчители (газогенераторное масло, канифоль),

активаторы. Использование этих веществ при производстве резинотехнических изделий приводит к содержанию в выбросах соединений углерода, серы, азота, водорода и всевозможных органических растворителей.

Практически все технологические операции производства резинотехнических изделий являются источниками выделения вредных веществ. Содержание пыли в выбросах зависит от применения в производстве твердых материалов (сажа, канифоль), состав газовых выбросов - от вида каучука и добавок.

Резиновые изделия изготавливаются разными способами: сваркой из отдельных деталей или полуфабрикатов с последующей вулканизацией, литьем резиновой смеси в форму, штамповкой.

При изготовлении резиновых смесей с помощью сварки заготовка деталей для сборки, а также формование заготовок осуществляется методом каландрования резиновых смесей.

Эти операции сопровождаются нагревом резиновой смеси, которая наносится на кордные ткани, при этом из нее выделяются различные газы и пыль талька.

Клеепромазка, а также склеивание деталей при сборке резиновых изделий занимают особое место в производстве резинотехнических изделий. На этой стадии используются большое количество различных растворителей для изготовления резиновых клеев, обезжиривания поверхностей. Резиновые клеи изготавливаются в специальных помещениях.

При производстве клеев и прорезинивании тканей в атмосферу выделяются пары растворителей, например, бензин, или смесь бензина и этилацетата.

Вулканизация является завершающей стадией в производстве резинотехнических изделий. Ведение процесса при значительных температурах и давлении сопровождается выделением вулканизационных газов сложного состава.

Анализ рассеивания в воздухе вредных веществ показывает, что наибольшие концентрации в атмосферном воздухе дают выбросы растворителей, применяемых в производстве АТИ и РТИ. Поэтому необходимы мероприятия по снижению выбросов этих растворителей, так как это не только снижает ущерб, нано-

симый окружающей среде, но и уменьшает себестоимость производства асбестотехнических и резиновых изделий.

Мероприятия по уменьшению расхода растворителей можно проводить по двум направлениям:

- уменьшения расхода растворителей за счет перевода части изделий на безклеевый метод, замены клеев пастами, замены операции обезжиривания растворителями на операции без применения растворителей;

- очистка выбросов в атмосферу от паров растворителей на специальных установках.

Обязательным условием повышения эффективности является разработка герметичных укрытий для всех операций, которые осуществляются с применением растворителей.

Образующаяся паровоздушная смесь (ПВС) от источников выделения должна подаваться на очистку от паров растворителей, что может осуществляться с помощью различных технологий.

Существует ряд технологий очистки газов от легколетучих органических растворителей (ЛОР), которые разделяются на деструктивные и утилизационных.

К деструктивным технологиям относятся химическое, биохимическое и каталитическое разложение органических веществ, а также термическое сжигание, причём эти технологии извлекают из смеси ЛОР, заменяя их продуктами окисления, т.е. решаются только экологические задачи.

При концентрации ЛОР в отходящих газах более 2 – 3 г/м^3 необходимы утилизационные технологии, которые должны эффективно решать экологические проблемы снижения выбросов вредных веществ в атмосферу и одновременно возвращать уловленные ЛОР в производство, помогая решению экономических задач.

Утилизационных технологий улавливания ЛОР немного: абсорбцонно-десорбционные, адсорбционные, конденсационные и технология, основанная на вымораживании ЛОР; последняя технология не нашла широкого применения из-за высокой стоимости оборудования.

Применение различных способов рекуперации обусловлено физико-химическими свойствами паров органических раствори-

телей, их содержанием в вентиляционных выбросах, с объёмом очищаемого воздуха и его состоянием (запылённость, температура, влажность), степенью очистки выбросов и пропускной способностью основных аппаратов рекуперационных установок.

Одним из эффективных средств, позволяющих рационально организовывать производство химической продукции, при получении которой применяются органические растворители, является рекуперация - процесс улавливания паров летучих органических растворителей из вентиляционных промышленных выбросов и возвращения их в основное производство для повторного использования. Эффективность очистки выбросов по данному методу составляет 95 - 98 %. Реализация данного мероприятия позволит снизить максимальные концентрации вредных веществ в приземном слое атмосферы до нормативных показателей.

Для улавливания паров растворителей, в основном, бензина, источники выделения паров ЛОР оснащены местными отсосами, после прохождения которых бензовоздушная смесь (БВС) подается на рекуперационную установку. Рекуперация бензина осуществляется адсорбционным методом, который позволяет решать задачи глубокой очистки технологических и отходящих промышленных газов, содержащих пары бензина.

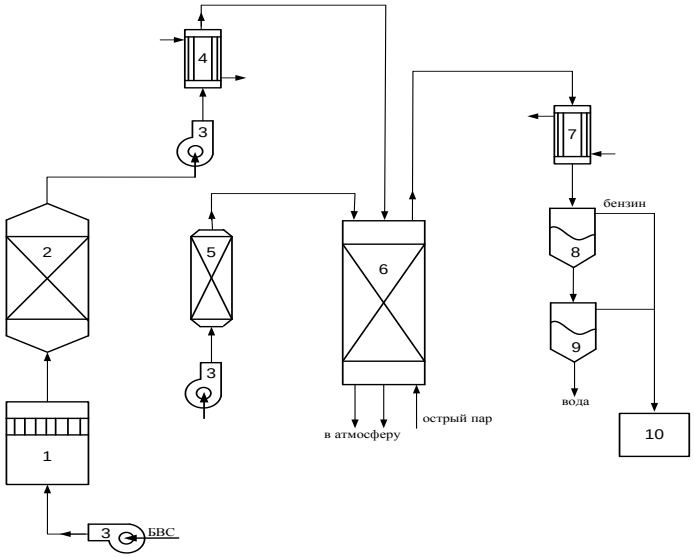
Адсорбцию применяют для удаления большого числа различных газообразных органических загрязнений с высокой степенью очистки технологических газов.

Адсорбционный метод основан на избирательном поглощении растворителей твердым поглотителем за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Адсорбцию целесообразно применять в тех случаях, когда концентрация примесей в отходящих газовых смесях на 2/3 меньше нижнего предела взрываемости этих компонентов и не опускается ниже 4-5 г/м^3.

Успех процесса адсорбции вредных летучих растворителей, содержащихся в газовых выбросах, во многом определяется правильным выбором твердых сорбентов. Неспецифический адсорбент – активированный уголь – получил наиболее широкое применение. Он является одним из несложных адсорбентов, которые можно использовать для влажных газов. Вследствие неспецифичности активированный уголь адсорбирует все газы,

присутствующие в малых количествах, пропорционально их концентрациям, поэтому следует учитывать тот факт, что помимо газа, который необходимо уловить, будут адсорбироваться и другие примеси, К другим достоинствам рекуперационных углей относятся небольшая удерживающая способность; кроме того, они достаточно прочны, не требуют значительных затрат энергии на преодоление гидравлического сопротивления слоя адсорбента при прохождении потока газа.

Схема процесса рекуперации бензина адсорбционным способом приведена на рис. 6.1.



1 – фильтр, 2 – огнепреградитель, 3 – вентилятор, 4 – холодильник, 5 – калорифер, 6 – адсорбер вертикальный, 7 – конденсатор-холодильник, 8 – сепаратор, 9 – бензоловушка, 10 – ёмкость

Рисунок 6.1 – Схема рекуперации бензина из паровоздушных смесей

Бензовоздушная смесь (БВС) с температурой не более 40 °С и концентрацией летучих растворителей не более 22 мг/л транспортируется по трубопроводу из зала вальцевания, отделе-

ния массомешателей и отделения питателей посредством одного из вентиляторов 3.

Перед поступлением на рекуперационную установку БВС проходит фильтр-камеру 1, где происходит ее очистка от пыли и различных посторонних механических примесей, и огнепреградитель 2, который предназначен для предотвращения распространения огня из адсорберов по трубопроводу в цех и обратно.

В транспортирующих вентиляторах БВС нагревается, поэтому перед адсорбцией ее следует охладить до температуры не более 40 °С в холодильнике 4.

Из холодильника БВС поступает в адсорбер 6, заполненный активным рекуперационным уголь марки АР-Б. Очищенный воздух из адсорбера выводится через выхлопную трубу в атмосферу.

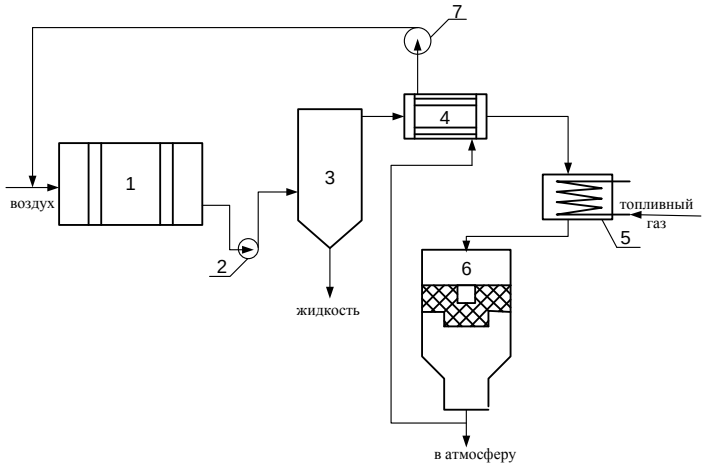
После окончания процесса адсорбции адсорбер переводят на стадию десорбцию. Для вытеснения поглощенного бензина из активного рекуперационного угля в аппарат подается острый водяной пар давлением от 0,04 до 0,06 МПа, который движется в направлении, обратном движению БВС. Смесь паров бензина и воды, выходящая из адсорбера, конденсируется в конденсаторе-холодильнике 7 и поступает в непрерывно действующий разделитель-сепаратор 8, где происходит разделение жидкой фазы на бензин и воду.

Из сепаратора 8 бензин (верхний слой) стекает в емкость 10, откуда самотеком направляется в один из подземных резервуаров и погружным насосом подается в паронитовый цех. Вода (нижний слой) из сепаратора через бензоловушку 9 стекает в канализацию. После десорбции водяным паром уголь содержит значительное количество влаги, поэтому адсорбер переводится на стадию сушки. Сушка осуществляется воздухом, нагретым в калорифере 5 до 80 ^{o}С. Отработанный воздух выбрасывается в атмосферу.

Вариант использования каталитического обезвреживания ЛОР представлен схемой (рис. 6.2).

Отходящие газы, содержащие пары керосина (100-1000 мг/м^3), уайт-спирита (до 200 мг/м^3) и других органических растворителей, обезвреживают путем каталитического дожигания. Газы из сушильной камеры 1 подают через брызгоуло-

витель 3 в теплообменник 4, а затем в подогревателе 5 нагревают до 250-327 ^{0}С за счет тепла дымовых газов, образующихся при сжигании газообразного топлива. Сжигание органических примесей до CO_2 и H_2O проводят в реакторе 6 в присутствии катализатора. Часть очищенных газов выбрасывают в атмосферу, другую часть через теплообменник возвращают в сушильный агрегат, разбавляя воздух.



1 – сушильная камера, 2, 7 – вентиляторы, 3 – брызгоуловитель, 4 – теплообменник, 5 – подогреватель, 6 – реактор

Рисунок 6.2 – Схема каталитической очистки летучих растворителей

6.2 Очистка вентиляционных выбросов производства химволокна

Выбросы сероуглерода CS_2 и сероводорода H_2S в атмосферу непосредственно связаны с развитием промышленности химических волокон. Например, комбинат химволокна, выпускающий 50 т кордного, 150 т штапельного и 20 т целлофанового волокна выбрасывает в атмосферу в сутки 35 млн. м^3 вентвоздуха, который содержит 10 т H_2S и 56 т CS_2.

Во всех случаях CS_2 улавливают с помощью активного угля. Большую часть H_2S в некоторых схемах уделяют жидкими поглотителями. Трудность использования активного угля для очистки от обоих компонентов долгое время заключалась в том, что при улавливании H_2S углем в присутствии кислорода основная реакция преобразования адсорбата в серу сопровождается сильно экзотермическим процессом образования серной кислоты:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O + 220 \text{ кДж};$$
$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + 790 \text{ кДж}.$$

Удельный вес побочных реакции, протекающих в порах активированных углях настолько значителен, что при высокой концентрации H_2S слой угля сильно разогревается и возникает опасность возгорания CS_2.

Кроме того, абсорбционная стадия не решает проблему полного извлечения H_2S; его концентрация в газе после абсорбера 20-50 мг/м^3.

Новые технические проекты предусматривают совмещенную очистку H_2S и CS_2.

Схема совмещенного метода очистки вентвыбросов от H_2S и CS_2, разработанная западногерманской фирмой Пинч-Бамаг, приведена на рис. 6.3.

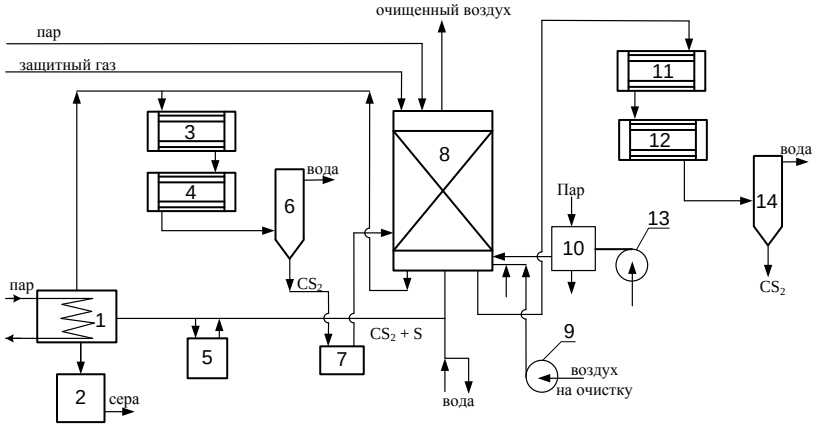
Воздух, содержащий примеси, с помощью воздуходувки 9 пропускают через один или несколько параллельно включенных адсорберов 8. К воздуху примешивают аммиак. H_2S окисляется в лобовом слое угля, при этом в порах отлагается сера. Одновременно происходит физическая адсорбция CS_2. Очищенный воздух выбрасывается в атмосферу через трубу. В 1 м^3 очищенного воздуха содержится 10-20 мг CS_2 и 1-2 мг H_2S. На стадии очистки концентрацию CS_2 непрерывно измеряют газоанализатором, и в момент «проскока» поток воздуха автоматически переключается на адсорбер с отрегенерированным углем, а адсорбер 8 переключается на стадию регенерации.

Смесь CS_2 с воздухом взрывоопасна уже при 80 ^oC, и поэтому перед десорбцией адсорбер продувают инертным газом до

тех пор, пока концентрация кислорода не упадет ниже границы взрываемости CS_2.

Десорбцию проводят острым паром. Смесь паров CS_2 и воды конденсируют в конденсаторе 11 и дополнительно охлаждают до 25 ^oC в холодильнике 12. В сепараторе 14 жидкая фаза разделяется ввиду разницы плотностей. Нижний сероуглеродный слой является высококачественным товарным продуктом; воду направляют в канализацию.

Сушку и охлаждение угля проводят воздухом, подаваемым воздуходувкой 13. На стадии сушки воздух подогревают до 120 ^oC в паровом нагревателе 10. На стадии охлаждения подачу пара в нагреватель прекращают или воздух пропускают по байпасу мимо нагревателя.



1 – испаритель сероуглерода; 2, 5, 7 – емкости; 3, 11 – конденсаторы; 4, 12 – холодильники; 6, 14 – сепараторы; 8 – адсорбер; 9, 13 – воздуходувки; 10 – нагреватель

Рисунок 6.3 – Схема очистки вентиляционных выбросов производства химволокна

Периодически адсорбер отключают от основного рабочего цикла и отмывают сернистые соединения из угля. Сначала водой удаляют аммонийные соли, а затем CS_2 из емкости 7 – элементарную серу. Выходящий из адсорбера CS_2, содержащий растворенную серу, собирают в емкости 5, затем испаряют (1),

конденсируют (3), охлаждают (4) и после отделения от воды в сепараторе 6 собирают в емкости 7.

6.3 Очистка нитрозных газов производства азотной кислоты

Современное производство азотной кислоты основано на каталитическом окислении аммиака в оксид азота с последующим его окислением в диоксид азота в окислительно-абсорбционных аппаратах.

В России выпускается два вида азотной кислоты: разбавленная с содержанием 55-70 % HNO_3 и концентрированная с содержанием 96-98 % HNO_3.

Отходящие газы азотнокислого производства называются нитрозными.

В нитрозных газах производства разбавленной кислоты содержится 0,2-0,25 % оксидов азота; 2,5-3 % кислорода, 0,5-1,0 % воды, остальное составляет азот.

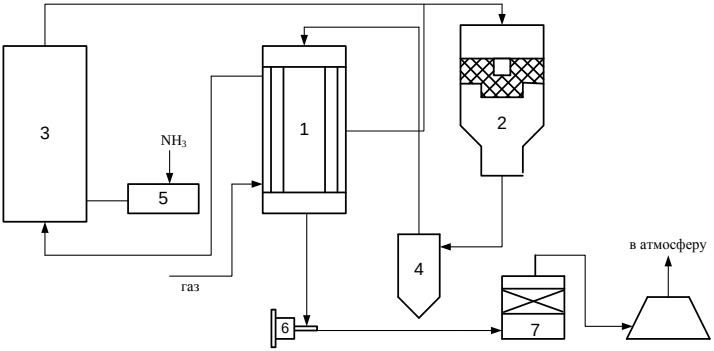
Наиболее эффективным способом обезвреживания нитрозных газов производства разбавленной азотной кислоты является каталитическое восстановление оксидов азота до элементного азота. Процесс восстановления протекает на поверхности катализатора в присутствии газа-восстановителя.

В России применение каталитического метода восстановления оксидов азота осуществлено на нескольких системах получения разбавленной азотной кислоты под давлением 3,5 и 7 атм. В схемах используются отечественные марки катализаторов на основе палладированного оксида алюминия.

Схема каталитической очистки газов приведена на рис. 6.4.

Хвостовые нитрозные газы, содержащие 0,2 % оксидов азота, 3 % кислорода, 2 % воды (остальное составляет азот), проходят подогреватель хвостовых газов 1, при этом их температура повышается до 260-280 ^{o}C за счет тепла отходящих газов. Перед поступлением в реактор 2 добавляют аммиак из испарителя 5 в смеситель 3. Хвостовой газ в смеси с аммиаком входит в реактор, внутри которого установлена катализаторная корзина. На катализаторе происходит разложение оксидов азота. Температура газовой смеси за счет тепла реакции повышается до 800 ^{o}C.

$$6NO + 4\,NH_3 = 5N_2 + 6H_2O + Q;$$
$$6NO_2 + 8NH_3 = 7N_2 + 12H_2O + Q.$$



1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – смеситель; 4 – циклон;
5 – испаритель; 6 – турбокомпрессор, 7 – реактор конверсии CO

Рисунок 6.4 – Схема каталитической очистки отходящих нитрозных газов производства разбавленной азотной кислоты

Очищенный от оксидов азота (0,005 %), но содержащий оксид углерода газ при температуре 800 ^oC проходит теплообменник 3 и циклон 4 (температура газа при этом снижается до 450-520 ^oC). Для более полного протекания реакций содержание NH_3 должно превышать стехиометрическую норму на 20-30 %. Избыток NH_3 окисляется кислородом по реакции:

$$4NH_3 + 3O_3 = 2N_2 + 6H_2O + Q.$$

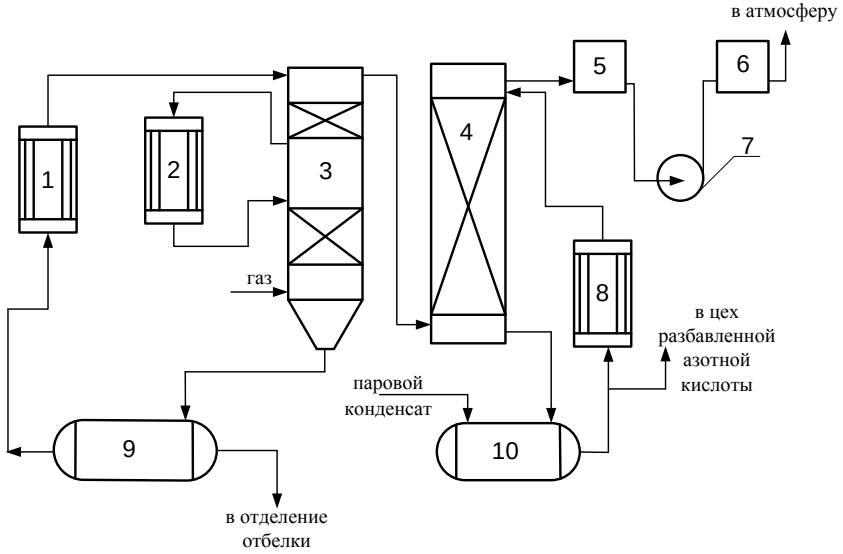
Затем газ проходит межтрубное пространство подогревателя хвостовых газов 1, нагревая хвостовой неочищенный газ до температуры контактирования, и направляется в турбину воздушного турбокомпрессора 6, где рекуперируется энергия газа. Так как в газе содержится 0,2-0,5 % оксида углерода, его следует очищать от CO.

При температуре 170-180 ^oC очищенный от NO газ поступает в реактор 7 низкотемпературной конверсии CO.

Метод обеспечивает степень очистки нитрозных газов не менее 99 %.

К недостаткам каталитических методов очистки газов от оксидов азота следует отнести дороговизну и дефицитность используемых катализаторов. Кроме того, каталитические методы восстановления приемлемы для систем, в отходящих газах которых содержится не более 0,5 % оксидов азота, а содержание кислорода не превышает 4-5 % и отсутствуют соединения серы. Каталитические методы очистки не позволяют утилизировать оксиды азота, что приводит к потере ценного химического сырья.

Отличительной особенностью производства концентрированной азотной кислоты является высокое содержание оксидов азота в нитрозных газах (до 20 %). Для очистки нитрозных газов этих производств применяют абсорбционные методы (рис. 6.5).



1, 2 – теплообменники; 3 – абсорбер первой ступени; 4 – абсорбер второй ступени; 5 – брызгоуловитель; 6 – электрофильтр; 7 – вентилятор; 8 – холодильник; 9, 10 – емкости

Рисунок 6.5 – Схема очистки нитрозных газов производства концентрированной азотной кислоты

Установка включает два абсорбера, заполненные кольцами Рашига. В первом абсорбере 3 оксиды азота поглощаются захоложенной концентрированной азотной кислотой, поступающей на орошение верхней части абсорбера из теплообменника 1 при температуре 0-10 ^{o}C. Из средней части первого абсорбера кислота поступает на охлаждение в теплообменник 2 и затем вновь подается на орошение нижней части абсорбера. Концентрация NO_2 при этом снижается до 1,5-2,0 %. Концентрированная азотная кислота сливается в емкость 9, откуда подается в теплообменник 1. Часть кислоты из емкости перекачивается в отделение отбелки, где из нее отдуваются оксиды азота. После этого азотная кислота в виде товарного продукта поступает на склад.

Нитрозные газы, содержащие 1,5-2,0 % оксидов азота, направляются во вторую абсорбционную башню, орошаемую захоложенным в холодильнике 8 конденсатом из емкости 10. Образующийся при этом кислый конденсат направляется в цех для получения разбавленной азотной кислоты. Очищенный газ проходит через брызгоулавливатель 5 и вентилятором 7 выбрасывается в атмосферу.

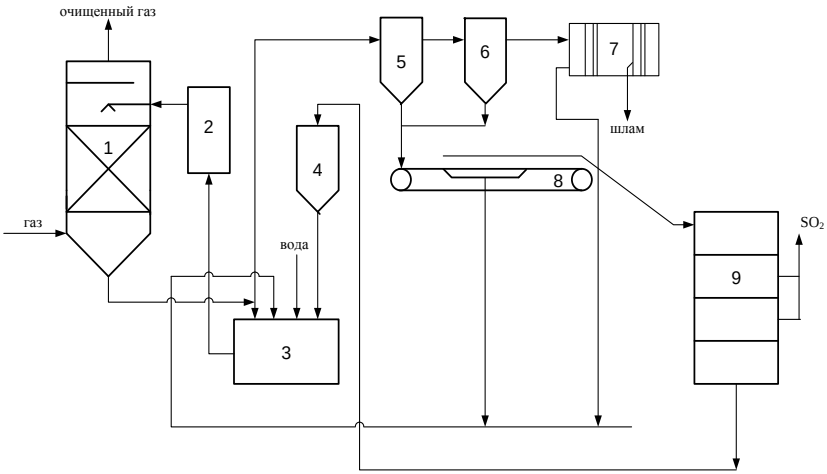
6.4 Очистка газов металлургических производств

Вредные выбросы в металлургической промышленности связаны с горением и другими технологическими процессами. В большинстве металлургических процессов при горении серосодержащего сырья и топлив образуется диоксид серы. В черной металлургии крупнейшими источниками выбросов диоксида серы являются линии агломерации руды, коксовые батареи, доменные печи и сталеплавильные установки. В цветной металлургии – все производства цветных металлов (сурьмы, свинца, меди, сурьмы, цинка и других), выплавляемых из сульфидных руд. В производстве этих металлов в дополнение к их летучим соединениям и собственно металлическим загрязняющим веществам выделяются значительные количества диоксида серы. Процессы вторичной обработки цветных металлов – существенно меньшие источники выбросов загрязнений. Концентрация диоксида серы в отходящих газах технологических линий цвет-

ной металлургии составляет 1-6 % и лишь в исключительных случаях она выше.

Агломерация измельченных железных руд осуществляется при их обжиге с размолотым топливом, обычно коксом, и известняком на прокалочных лентах. В процессе обжига содержащаяся в сырье и топливе сера превращается в диоксид серы, который совместно с отходящими газами из агломерационной ленты подается в пылеосадитель. Поскольку циклоны или электростатические сепараторы применяются только для отделения пыли, весь диоксид серы, содержащийся в агломерационных газах, выбрасывается в атмосферу.

На Магнитогорском металлургическом комбинате для очистки агломерационных газов от диоксида серы используется циклический магнезитовый «кристальный» метод, схема которого приведена на рис. 6.6.



1 – скруббер; 2 – фильтр; 3 – циркуляционный сборник; 4 – дозатор; 5, 6 – гидроциклоны; 7 – фильтр-пресс; 8 – вакуум-фильтр; 9 – печь

Рисунок 6.6 – Схема очистки агломерационных газов от диоксида серы

Газы, содержащие SO_2, поступают в скруббер 1, наполненной деревянной хордовой насадкой пакетного типа, где SO_2 извлекается, а затем через брызгоуловитель выбрасывается в атмосферу. Скруббер орошается суспензией $MgSO_3{*}6H_2O$ и MgO в водном растворе сульфит - бисульфит-сульфат магния.

Отработанный кислый раствор поступает в циркуляционный сборник 3, в который через дозирующее устройство 4 непрерывно добавляется некоторое количество свежего магнезита MgO для нейтрализации раствора бисульфита магния и выделения дополнительного количества кристаллов гексагидрата сульфита магния. В сборник 3 также добавляется некоторое количество воды для компенсации ее потерь.

Количество добавляемого MgO должно быть эквивалентно количеству поглощаемого SO_2 при установившемся режиме работы.

Из циркуляционного сборника 3 суспензия с отношением твердая фаза-жидкость, равным 0,1, направляется на орошение скруббера, освобождаясь в фильтре 2 от крупных включений.

Часть кислого раствора из скруббера 1 до ввода в него магнезита непрерывно отводится из цикла абсорбции в гидроциклоны 5 и 6. Сгущенная пульпа поступает на ленточный вакуум-фильтр 8 для отделения кристаллов от маточного раствора.

Вводимые в систему вместе с техническим магнезитом и очищаемым газом нерастворимые примеси могут накапливаться в виде инертного шлама, который необходимо выводить из технологического цикла. Для уменьшения потерь кристаллов сульфита магния шлам промывается в фильтр - прессе 7 теплой водой, а затем выводится из цикла.

Промывные воды, а также фильтрат из ленточного вакуум-фильтра 8 и фильтр-пресса 7 возвращаются в циркуляционный сборник 3.

Выделенные на вакуум-фильтре кристаллы поступают в многополочную печь 9 кипящего слоя. На верхних полках печи происходит сушка и дегидратация кристаллов в токе горячего газа, а на нижних - термическая диссоциация при температуре 800-900 ^{o}C обезвоженных кристаллов. При этом получается высококонцентрированный (18-19 %) сернистый газ и вторичный (оборотный) магнезит.

Сернистый ангидрид может быть переработан в серную кислоту или элементарную серу, а оборотный магнезит возвращается через дозирующее устройство в циркуляционный сборник, замыкая технологический цикл.

6.5 Очистка газов коксохимических производств

При производстве кокса методом высокотемпературного пиролиза образуется коксовый газ (КГ), содержащий химические продукты коксования в виде весьма сложной смеси паров и газов, в состав которой входят водяные пары, сероорганические соединения (сероуглерод, сероокись углерода, тиофен), азотистые соединения (аммиак, циан, цианистый водород, пиридин и его гомологи), бензол и др.

Коксовый газ проходит очистку в цехе улавливания от аммиака и бензольных углеводородов (БУВ) и используется в дальнейшем, как отопительный газ.

Очистка от аммиака обусловлена, в основном, технологическими причинами, извлечение БУВ необходимо, главным образом потому, что они представляют ценность в качестве химического сырья.

Улавливание бензольных углеводородов (БУВ) может быть произведено с помощью твердых или жидких поглотителей, а также путем вымораживания при повышенных давлениях.

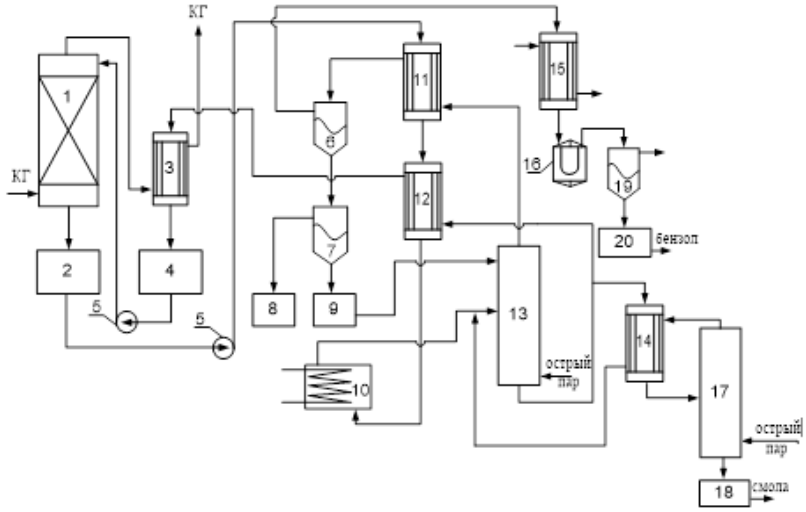
Наибольшее распространение в промышленности получил метод улавливания БУВ жидкими поглотителями - поглотительными маслами, в которых происходит растворение БУВ. Выделение сырого бензола из масла производится продувкой острым паром предварительно подогретого масла. При этом из него одновременно с БУВ выделяются легкокипящие компоненты, а также нафталин, улавливаемый одновременно со всеми компонентами сырого бензола. Сырой бензол сам по себе не имеет практического применения, поэтому его передают в цех ректификации для переработки и выделения отдельных составных компонентов.

В качестве поглотителя для улавливания БУВ на большинстве коксохимических заводов применяется каменноугольное поглотительное масло, являющееся продуктом переработки ка-

менноугольной смолы. На некоторых заводах применяется масло, получаемое при разгонке нефти.

Улавливание БУВ маслом производится в скрубберах, где масло и газ движутся по принципу строгого противотока. Насыщенное бензолом масло поступает в бензольное отделение, где из него выделяется поглощенный сырой бензол. Лишенное бензола масло после охлаждения снова поступает на улавливание бензола. Таким образом, поглотительное масло все время находится в цикле. Так как с сырым бензолом одновременно выделяется некоторое количество легких погонов масла, то убыль его систематически пополняется соответствующим количеством свежего масла.

Схема очистки коксовых газов от бензольных углеводородов представлена на рисунке 6.7



1 – бензольный скруббер, 2, 4, 8, 9, 18, 20 – сборник, 5 – насос; 6, 7, 19 – сепаратор, 10 – печь, 3, 11– дефлегматор, 12 – теплообменник, 13 – дистилляционная колонна, 12, 14 – подогреватель, 15 – конденсатор, 16 – холодильник, 17 – регенерационная колонна

Рисунок 6.7 – Схема очистки коксовых газов от бензольных углеводородов

После конечного газового холодильника КГ поступает в бензольные скрубберы 1 снизу, сверху подается поглотительное масло с температурой от 28°С до 35°С, которое стекает по насадке и абсорбирует БУВ из КГ. Для лучшей абсорбции соблюдается противоток КГ и поглотительного масла. Часть КГ после скрубберов с давлением от 6кПа до 17 кПа направляется на ТЭЦ, а часть на установку промывки газа перед подачей его на отопление коксовых батарей.

Подача поглотительного масла на скрубберы производится из сборника масла «дебензине», в который поглотительное масло поступает после дистилляции.

Поглотительное масло, насыщенное БУВ до 3%, пройдя скруббер, поступает в сборник масла «бензине» 2, откуда подается на дистилляцию.

Масло из сборника «бензине» 2 насосом 5 подается в дефлегматор 11, где за счет тепла паров, выходящих из дистилляционной колонны 13, нагревается до температуры 70°С. Затем поглотительное масло проходит теплообменник 12, где нагревается маслом «дебензине», поступающим снизу дистилляционной колонны 13, и идет в трубчатую печь 10. В печи за счет тепла сжигаемого КГ масло нагревается от 140°С до 170°С. Далее поглотительное масло поступает в дистилляционную колонну 13, в которой производится отгон БУВ и нафталина подачей острого пара. Температура паров вверху колонны поддерживается 150°С, а внизу составляет 180°С. Пары из дистилляционной колонны поступают в дефлегматор 11, где охлаждаются маслом «бензине». При охлаждении из паров конденсируются легкие погоны поглотительного масла и часть нафталина, которые в виде флегмы стекают в сепаратор масла 6 для отделения от бензола. Далее флегма поступает в сепаратор 7, где происходит ее отделение от воды, которая выводится в сборник сепараторных вод 8, а флегма – в сборник флегмы 9. Из сборника флегма поступает на орошение дистилляционной колонны 13.

Пары бензола после дефлегматора 11 с температурой 93°С направляется в конденсатор 15, затем конденсат охлаждается в холодильнике 16 и стекает в сепаратор 19. Из сепаратора сырой бензол направляется в сборник 20, а оттуда подается на орошение разделительной колонны, на этом этапе технологическая

схема позволяет получить бензол - I, бензол - II улучшенного качества.

Для поддержания постоянства качества работающего поглотительного масла предусмотрена его регенерация. Часть циркулирующего в обороте поглотительного масла из дистилляционной колонны 13 подается на регенерационную колонну 17 через паровой подогреватель 14. В колонну подается острый пар. Из верхней части колонны 17 отводятся пары с легкими погонами поглотительного масла и подаются в низ дистилляционной колонны 13. Из кубовой части регенерационной колонны 17 выводится высококипящая фракция поглотительного масла (полимеры) и направляется в сборник 18, откуда откачивается на склад смолы.

6.6 Очистка дымовых газов объектов теплоэнергетики

С дымовыми газами в воздушный бассейн выбрасывается большое количество твердых и газообразных загрязнителей, таких как зола, сажа, оксиды углерода, серы и азота, бензапирен. Вид топлива и режим его горения существенно влияет на состав образующихся вредных веществ.

В котлоагрегатах котельных и ТЭЦ сжигается твердое, жидкое и газообразное топливо.

В качестве твердого топлива используют угли (каменные, бурые, антрацитовый штыб), торф и горючие сланцы.

Горючая часть топлива состоит из органической, которая включается в себя органическую серу, углерод, водород, кислород, и неорганической части.

Негорючая (минеральная) часть топлива состоит из золы и влаги. В процессе сжигания основная часть минеральной составляющей топлива переходит в летучую золу, уносимую дымовыми газами. Другая часть превращается в шлак.

Первичные источники энергии – уголь, нефть и природный газ – содержат различные количества серы и ее соединений, а также следовые количества многих других элементов, например, хрома, ванадия, свинца, германия, мышьяка и бериллия. В природном газе содержание соединений серы невелико вследствие

предварительной его обработки перед подачей на сжигание, но наличие этих соединений в угле и нефти приводит к серьезному загрязнению атмосферы.

Сера преимущественно поступает в виде пирита, сульфида и сульфата железа или в составе различных органических соединений. Она может также находиться в виде элементарной серы. Вся сульфидная и связанная в органических соединениях сера переходит в процессе сжигания в отходящие газы, а сульфатная сера переходит в газ лишь частично.

Содержание серы в каменном угле составляет около 1 %, в буром угле – от 1,0 % до 5,0 %, но может достигать и существенно больших значений. Содержание серы в нефти колеблется существенно – от менее 1 % для малосернистых до 1,5-5,0 % и более для высокосернистых.

Доля серы, попадающей в отходящие газы при сжигании угля, зависит, в основном, от температуры процесса. В современных печах лишь малая часть ее остается в золах или шлаке, а 95-98 % в виде оксидов уходит в выхлоп.

Отходящие газы больших ТЭЦ, работающих на буром угле, содержат обычно от 0,1 % до 0,2 % диоксида серы по объему.

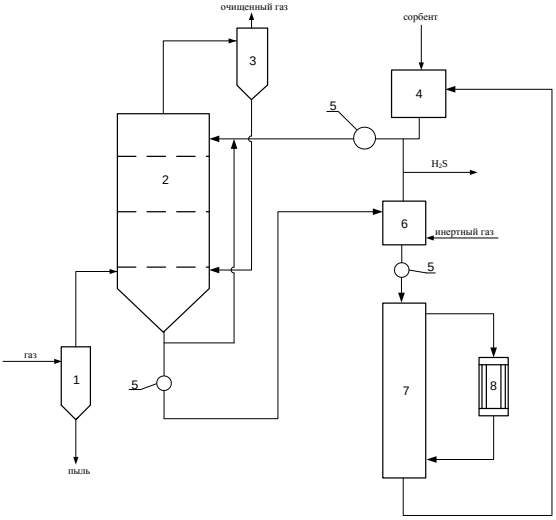
Метод улавливания диоксида серы из дымовых газов ТЭЦ с использованием хемосорбентов разработан Горнорудным управлением США.

Процесс основан на поглощении SO_2 гранулированным поглотителем, представляющим собой смесь оксидов алюминия и натрия (последняя составляет около 20 %). В процессе поглощения SO_2 окисляется, а затем реагирует с оксидами металлов с образованием сульфатов.

Насыщенный поглотитель регенерируется в среде восстановительного газа при соответствующей температуре. При этом поглощенная сера выделяется в виде сероводорода.

Схема процесса представлена на рис. 6.8. Дымовой газ, предварительно очищенный от пыли в циклоне 1, поступает в поглотительную камеру 2, где соприкасается с гранулированным сорбентом. Гранулы последнего подаются в колонну сверху и свободно падают навстречу восходящему потоку газа. Сорбент циркулирует через поглотительную колонну многократно, пока не будет достигнута требуемая степень насыщения. Часть

сорбента непрерывно выводится и направляется на регенерацию в десорбер 6. Соответственно в цикл добавляется через дозирующее устройство 5 такое же количество регенерируемого сорбента. Мелкие частички сорбента, увлекаемые газом, выделяются в циклоне 3 и возвращаются в нижнюю часть колонны.



1, 3 – циклоны; 2 – поглотительная камера; 4 – емкость сорбента; 5 – дозатор; 6 – десорбер; 7 – охладительная камера; 8 – холодильник

Рисунок 6.8 – Схема очистки дымовых газов ТЭЦ от диоксида серы

В десорбере 6 при температуре 600-650 ^{o}C через слой поглотителя продувается восстановительный газ. Образующийся сероводород направляется для переработки в элементарную серу, а регенерированный сорбент поступает в охладительную камеру 7, где охлаждается воздухом, циркулирующим через холодильник 8, после чего подается в питательный бункер 4 и возвращается в цикл поглощения.

К преимуществам данного способа относятся сравнительно низкие капитальные затраты, простота схемы и технологического оборудования.

Недостатками способа являются высокая стоимость сорбента, значительные расходы на его регенерацию и невозможность применить способ на действующих электростанциях из-за необходимости компоновки установки между экономайзерами и воздухоподогревателями.

Вопросы к разделу 6

1. Рекуперация бензина из паровоздушных смесей производств РТИ и АТИ.
2. Каталитическая очистка летучих органических растворителей производства РТИ.
3. Методы очистки вентиляционных выбросов производства химволокна.
4. Рекуперация сероводорода и сероуглерода при производстве химических волокон.
5. Очистка нитрозных газов производства разбавленной азотной кислоты.
6. Абсорбция оксидов азота при производстве концентрированной азотной кислоты.
7. Очистка агломерационных газов металлургических производств.
8. Методы очистки коксового газа в коксохимическом производстве.
9. Варианты очистки дымовых газов объектов теплоэнергетики от загрязняющих веществ.
10. Очистка дымовых газов ТЭЦ от диоксида серы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Зиганшин, М. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, А. М. Зиганшин. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 554 с.

2. Сотникова, Е. В. Теоретические основы процессов защиты среды обитания : учебное пособие / Е. В. Сотникова, В. П. Дмитренко, В. С. Сотников. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 576 с.

3. Ветошкин, А. Г. Основы процессов инженерной экологии. Теория, примеры, задачи : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 512 с.

4. Ветошкин, А. Г. Аппаратурное оформление процессов защиты атмосферы от газовых выбросов : учебное пособие по проектированию / А. Г. Ветошкин. – Москва : Инфра-Инженерия, 2017. – 244 с.

5. Ветошкин, А. Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Москва : Высш.шк., 2008. – 639 с.

6. Кормина, Л. А. Технология очистки газов : учебное пособие / Л. А. Кормина, Ю. С. Лазуткина. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2009. – 80 с.

7. Вальдберг, А. Ю. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Защита атмосферы : учебное пособие для вузов / А. Ю. Вальдберг, Н. Е. Николайкина. – Москва : Дрофа, 2008. – 239 с.

8. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник / А. С. Тимонин. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 950 с.

9. Родионов, А. И. Защита биосферы от промышленных выбросов / А. И. Родионов, Ю. П.Кузнецов, Г. С. Соловьев. − Москва : КолосС, 2007. − 392 с.

10. Комарова, Л. Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений : учебное пособие / Л. Ф. Комарова, Л. А. Кормина. − Барнаул, ГИПП «Алтай», 2000. − 391 с.

11. Юшин, В. В. Техника и технология защиты воздушной среды : учебное пособие для вузов / В. В. Юшин, В. М. Попов, П. П. Кукин. – Москва : Высш.шк., 2005. – 391 с.

12. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности. Основы энвайроменталистики. Учебник для студентов технических и технологических специальностей. 3-е изд., перераб. и доп. / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

13. Ветошкин, А. Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы) : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза, Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 212 с.

14. Ветошкин, А. Г. Процессы и аппараты пылеочистки : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005. – 342 с.

15. Ветошкин, А. Г. Процессы и аппараты газоочистки : учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 165 с.

16. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов. Новая редакция. − Москва:2007. − 31с.

17. Воробьев, О. Г. Инженерная защита в примерах и задачах / Под ред. О. Г. Воробьева. − Санкт-Петербург, 2002. − 138 с.

18. Сборник методик по расчету выбросов в атмосферу загрязняющих веществ различными производствами − Ленинград : Гидрометеоиздат, 1986. − 182 с.

19. Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе, Санкт-Петербург : Гидрометеоиздат, 2018. – 23 с.

20. Муравьева, С. И. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе / С. И. Муравьева, Н. И. Казнина, Е. К. Прохорова. – Москва : Химия, 1988. − 320 с.

21. ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера, правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями. − Москва : Изд. стандартов, 1978. − 25 с.

22. Комарова, Л. Ф. Основы проектирования предприятий, оборудование и сооружения для защиты биосферы : учебное пособие / Л. Ф. Комарова, Л. А. Кормина. − Барнаул, Полипринт, 2001. − 160 с.