

В.А. Яковлев

**Теоретические
основы очистки
и обезвреживания
выбросов**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2018**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

В.А. Яковлев

Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2018**

УДК 628.395 (075)

ББК 38.7я7

Я 474

Яковлев В.А. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов: учебно-методическое пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2018. - 44 с.

Учебно-методическое пособие включает теоретические материалы, задачи и контрольные вопросы в соответствии с рабочими программами дисциплин «Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов» и «Теоретические основы ресурсосбережения и охраны окружающей среды».

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также для самостоятельной работы студентов.

Рецензенты: зав. кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД, канд. техн. наук О.А. Шанова;
исполнительный директор ООО «Электроэкология», канд. хим. наук Д.Ю. Батуренко.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 7 от 05. 04.18).

Утверждено к изданию методической комиссией института технологий ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 4 от 10. 04.18).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебно-методического пособия.

© Яковлев В.А., 2018

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2018

Введение

Охрана окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами является в настоящее время одной из главных проблем в нашей стране и в различных странах мира. Важное место в решении этой проблемы принадлежит вопросам охраны атмосферного воздуха.

В воздушный бассейн страны ежегодно поступает от промышленных предприятий и транспорта около 100 млн т загрязняющих веществ, способных оказывать разнообразное отрицательное влияние на окружающую среду, растительный и животный мир, здоровье населения. В последнее время наблюдается тенденция к увеличению количества промышленных центров, в которых нередки случаи высокого уровня загрязнения воздуха, представляющего прямую угрозу здоровью населения.

Промышленные аэрозоли относятся к загрязняющим веществам, которые вносят существенный вклад в общий уровень загрязнения атмосферного воздуха в городах с развитой промышленностью.

Благодаря разработкам, выполненным в нашей стране в различных научно-исследовательских и проектных организациях, в настоящее время имеется обширный парк оборудования, которое может обеспечить очистку промышленных выбросов в атмосферу от взвешенных твердых и жидких частиц до нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Однако реализация каждой конкретной программы по защите атмосферного воздуха от загрязнения промышленными выбросами предопределяет необходимость участия в ее разработке квалифицированных специалистов всех уровней, в связи с чем возрастает роль общего и специального профессионального экологического образования.

Оба вида экологического образования должны быть представлены в университетах, педагогических и технических вузах и обеспечены учебной литературой соответствующего уровня.

1. Абсорбционный метод очистки газов

Абсорбция – это поглощение газообразного химического реагента жидким химическим реагентом. Абсорбционная очистка газовых выбросов осуществляется в аппаратах – абсорберах, или скрубберах. Скрубберы бывают полые, насадочные и барботажные. Принципиальные схемы скрубберов представлены на рис. 1.1.

Полый скруббер представляет собой цилиндр, выполненный, как и другие типы абсорберов, из коррозионно-устойчивого материала (нержавеющая сталь или пластмасса), в нижнюю часть которого подается загрязнённый газ. В верхней части расположена форсунка, которая разбрызгивает капли абсорбирующего раствора. Капли движутся навстречу газу и поглощают (абсорбируют) из него вредные примеси. Затем капли ударяются о стенки скруббера и стекают в нижнюю его часть, откуда насосом вновь подаются на форсунку. Для восполнения израсходованного на очистку абсорбирующего реагента к циркулирующему раствору постоянно добавляется свежий абсорбент. Также из скруббера постоянно отводится отработанный абсорбент. Газ, продвигаясь снизу вверх, очищается от вредных примесей, и очищенный газ выводится через патрубок в верхней части скруббера.

Прямоточный скруббер Вентури также относится к полым скрубберам. Его основной частью является труба Вентури (конфузор и диффузор), в которой устанавливается форсунка высокого давления. Такая конструкция обеспечивает высокую скорость движения газа и капель абсорбента в аппарате, что, в свою очередь, приводит к высокой скорости абсорбции.

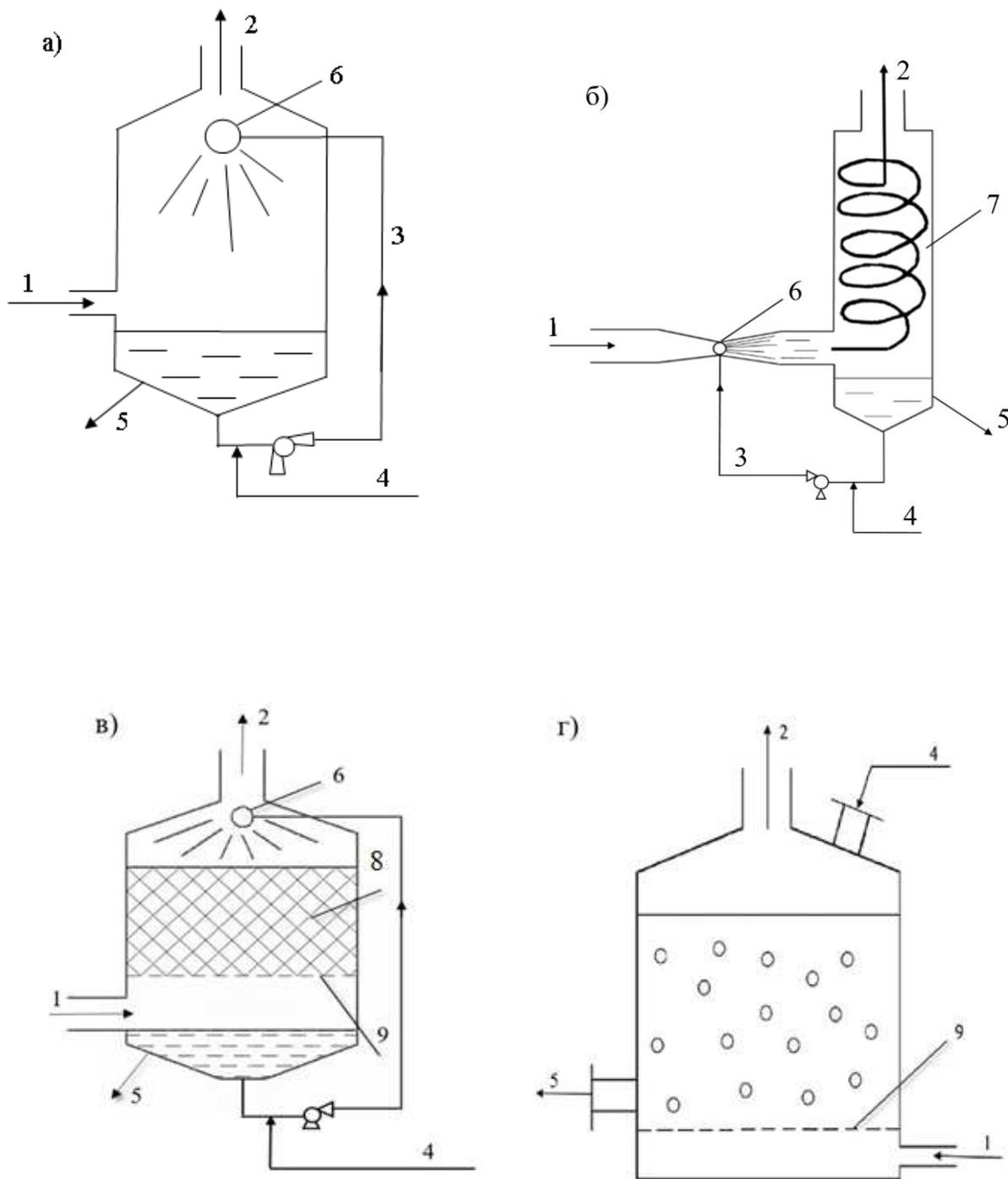


Рис. 1.1. Принципиальные схемы различных типов скрубберов:

а - полный скруббер; б - прямоточный скруббер Вентури; в - насадочный скруббер; г - барботажный скруббер: 1 – загрязненные газы; 2 – очищенные газы; 3 – абсорбирующий раствор; 4 – свежий абсорбент; 5 – отработанный абсорбент; 6 – форсунка; 7 – каплеуловитель; 8 – насадка; 9 – решетка

Улавливание загрязняющих реагентов происходит в трубе Вентури, из которой газ попадает в цилиндрический каплеуловитель, где газ закручивается и капли абсорбента отбрасываются на стенки, стекают в нижнюю часть, откуда раствор откачивается и насосом подается снова на форсунку. Также постоянно добавляется свежий абсорбент и отводится отработанный раствор.

Насадочный скруббер представляет собой цилиндр, в нижней части которого имеется решетка. На эту решетку устанавливается насадка, например, кольца Рашига, которые представляют собой полые тонкостенные цилиндры, похожие на обрезки трубы диаметром 2,5 – 5 см и высотой, равной диаметру. Эти кольца устанавливаются на решетку, заполняя полностью ее в один ряд. На первый слой колец устанавливается второй слой с некоторым смещением, затем третий и т. д. Сверху насадка поливается абсорбентом с помощью форсунки. Стекая по насадке вниз, абсорбент образует пленки на поверхностях цилиндров, и при соприкосновении с этими пленками газа, поднимающегося снизу в верх скруббера, происходит абсорбция загрязняющих веществ. Абсорбирующий раствор стекает в нижнюю часть скруббера и насосом вновь подается на форсунку.

У барботажного скруббера в нижней части имеется решетка, на которую под давлением подается загрязнённый газ. Проходя решётку, газ дробится на множество пузырьков, которые всплывают в абсорбирующей жидкости. При всплытии пузырька на его границе происходит абсорбция загрязняющего вещества.

Абсорбция может проходить по двум механизмам:

- 1) физическому;
- 2) хемосорбционному.

Абсорбция по физическому механизму – это поглощение реагента за счет чисто физического растворения этого реагента в жидкости.

Абсорбция по хемосорбционному механизму – это поглощение реагента за счёт химической реакции либо с самой жидкостью, либо с реагентом, который растворен в жидкости.

Пример физической абсорбции – растворение кислорода в воде.

Растворение углекислого газа в воде – пример хемосорбции за счет реакции с жидкостью. Растворение диоксида серы в водном растворе NaOH – пример хемосорбции за счет реакции с реагентом, который растворен в жидкости.

На практике, в промышленности чаще используется хемосорбция, так как она оказывается более эффективной. А что такое эффективность абсорбции? Эффективность определяется сочетанием нескольких факторов:

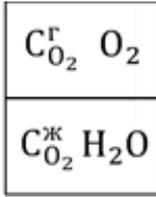
1. Как много газовых выбросов мы можем очистить в единицу времени.
2. Как глубоко можем очистить эти выбросы.
3. Какие потребуются капитальные затраты, т.е. какие понадобятся абсорбер, баки, трубопроводы, насосы и т.д.
4. Какими будут эксплуатационные затраты, т.е. расход химических реагентов, энергии и т.д.

Эффективность зависит, в основном, от двух параметров:

- 1) от емкости абсорбента, т.е. как много он может поглотить загрязняющего вещества;
- 2) от скорости абсорбции, т.е. как быстро абсорбент может поглотить загрязняющее вещество.

Емкость абсорбента определяется статикой абсорбции; скорость абсорбции определяется кинетикой абсорбции.

1.1. Статика абсорбции



Возьмем емкость. Нальем в нее некоторое количество воды, в оставшееся свободное пространство внесем кислород, закроем эту емкость герметично, энергично встряхнем ее и оставим на продолжительное время. Кислород будет растворяться в воде (по физическому механизму абсорбции), и установится равновесие между кислородом в воде и в газовой фазе. Распределение кислорода между фазами определяется константой межфазного равновесия, которая называется константой Генри:

$$m = \frac{C_{O_2}^g}{C_{O_2}^j}.$$

Константа Генри является очень важной величиной, которая используется во всех расчётах процессов абсорбции. Эта константа определена для всех известных газов в широком диапазоне температур.

В литературе встречаются разные обозначения константы Генри. Это связано с различными способами выражения концентраций абсорбируемого реагента. Если в рассмотренной выше системе кислород – вода выразить концентрацию кислорода в газе и в жидкости в мольных долях - $y_{O_2}^g$, $x_{O_2}^j$, то константа Генри запишется в следующем виде:

$$m_{yx} = \frac{y_{O_2}^g}{x_{O_2}^j}.$$

Если выразить концентрацию O_2 в газе в единицах давления, например, в паскалях $P_{O_2}^g$, а концентрацию O_2 в воде в мольных долях $x_{O_2}^j$, то константа Генри запишется так:

$$m_{Px} = \frac{P_{O_2}^g}{x_{O_2}^j}.$$

Если выразить концентрацию O_2 в газе в единицах давления $P_{O_2}^\Gamma$, а концентрацию O_2 в воде в виде объёмной концентрации $C_{O_2}^{\text{ж}}, \frac{\Gamma\text{-моль}}{\text{л}}$, тогда константа Генри будет выглядеть так:

$$m_{PC} = \frac{P_{O_2}^\Gamma}{C_{O_2}^{\text{ж}}}.$$

Можно выразить концентрацию O_2 в газе и в воде в виде объёмных концентраций $C_{O_2}^\Gamma, \frac{\Gamma\text{-моль}}{\text{л}}$, $C_{O_2}^{\text{ж}}, \frac{\Gamma\text{-моль}}{\text{л}}$, тогда получим такую константу Генри:

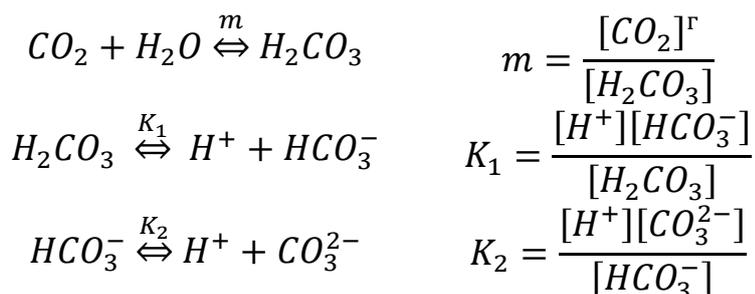
$$m_C = \frac{C_{O_2}^\Gamma}{C_{O_2}^{\text{ж}}}.$$

Возможны и другие варианты.

Рассмотрим межфазное равновесие при хемосорбции.

CO_2
H_2CO_3
HCO_3^- H^+
CO_3^{2-} H_2O

В такую же емкость зальем воду, в свободное пространство внесем углекислый газ, герметично закроем и доведем до равновесия. В ёмкости произошли следующие реакции и установились следующие равновесия:



В отличие от простого случая физической абсорбции, при хемосорбции в межфазном равновесии участвуют все формы реагента, и все они должны быть учтены при проведении расчетов абсорбционного равновесия. Поясним это на ряде примеров.

Задача 1. Определить равновесное давление CO_2 над его водным раствором. Пусть этим раствором будет газированная вода, которая находится в закрытой бутылке, в которой установились все межфазные и химические равновесия. Необходимо узнать давление CO_2 в газовой фазе, находящейся между жидкой фазой и пробкой, не открывая бутылки. Будем считать, что у нас есть некий спектрометр, настроенный на измерение концентрации углерода C^{12} в водных растворах. С помощью этого прибора мы, пропустив специальный луч через бутылку, узнали общее содержание углерода C^{12} в газированной воде. Никакими другими экспериментальными методами мы не располагаем и должны решить задачу теоретическим способом.

Решение. Запишем уравнения, описывающие равновесие в бутылке:

$$m = \frac{[CO_2]^g}{[H_2CO_3]} \quad (1.1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1.2)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.3)$$

$$[H^+] = [H^+]_0 + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (1.4)$$

$$[\text{карбонаты}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1.5)$$

Уравнения (1.1 – 1.5) представляют собой систему уравнений, описывающих равновесие в бутылке. Здесь уравнение (1.4) – это уравнение баланса $[H^+]$ - ионов, уравнение (1.5) – уравнение баланса карбонатов. Проанализируем эту систему. Величины m , K_1 , K_2 – постоянные и известные, приведены в справочной литературе. $[H^+]_0$ – концентрация $[H^+]$ - ионов в чистой воде, величина известная. Значение величины $[\text{карбонаты}]$ – известно, оно определено нами спектральным методом. Неизвестными величинами являются: $[H^+]$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[CO_2]^g$. Этих величин пять, уравнений в системе пять. Следовательно, система имеет решение.

Решив ее, найдем значения всех неизвестных, в том числе и $[CO_2]^Г$, которая и есть искомая неизвестная.

Важность значения равновесной концентрации (или равновесного давления) реагента над раствором состоит в том, что она позволяет определить, пригоден ли данный раствор в качестве абсорбента для данного реагента. Если концентрация загрязняющего вещества в газе, подлежащем очистке, выше, чем его равновесная концентрация над раствором, то такой раствор может быть абсорбентом. Если нет – такой раствор непригоден в качестве абсорбента, более того – он может при контакте с газом загрязнить его за счет десорбции.

Задача 2. Рассчитать, какое предельное количество CO_2 может поглотить вода при контакте с газом, содержащим известную концентрацию CO_2 .

Решение. Обозначим концентрацию CO_2 в газе $[CO_2]^Г$. Введем условие, что объём газовой фазы, приведенной в контакт с некоторым объёмом воды, настолько велик, что абсорбция CO_2 не приводит к изменению концентрации CO_2 в газовой фазе, т.е. $[CO_2]^Г = const$. Запишем систему уравнений, описывающую равновесие в системе вода – газ.

$$m = \frac{[CO_2]^Г}{[H_2CO_3]} \quad (1.6)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1.7)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.8)$$

$$[H^+] = [H^+]_0 + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (1.9)$$

Известными и постоянными в этой системе являются: m , K_1 , K_2 , $[H^+]_0$, $[CO_2]_0^r$.

Неизвестными являются: $[H^+]$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$.

Система из четырех уравнений содержит четыре неизвестных, следовательно, она имеет решение. Подставив численные значения постоянных и решив систему, найдем все концентрации. Сумма концентраций карбонатов - $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ - это и есть то предельное количество углекислого газа, которое может раствориться в воде при данной концентрации CO_2 в газовой фазе.

Задача 3. Определить, какое количество CO_2 может поглотить заданное количество воды $V_{ж}$ из заданного объёма газа V_r с исходной концентрацией углекислого газа $[CO_2]_0^r$.

Решение. Мысленно приведем в соприкосновение газ с водой и добьемся установления равновесия. Составим систему уравнений, описывающую это равновесие. Равновесную концентрацию углекислого газа обозначим $[CO_2]_p^r$.

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \frac{[CO_2]_p^r}{[H_2CO_3]} \end{array} \right. \quad (1.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \end{array} \right. \quad (1.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \end{array} \right. \quad (1.12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [H^+] = [H^+]_0 + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \end{array} \right. \quad (1.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_r([CO_2]_0^r - [CO_2]_p^r) = V_{ж}[\text{карбонаты}] \end{array} \right. \quad (1.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{карбонаты}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \end{array} \right. \quad (1.15)$$

В этой системе уравнений (1.14) – это материальный баланс углекислого газа в системе. Левая часть – это количество CO_2 , которое ушло из газовой фазы, правая часть – количество CO_2 , перешедшее в жидкую

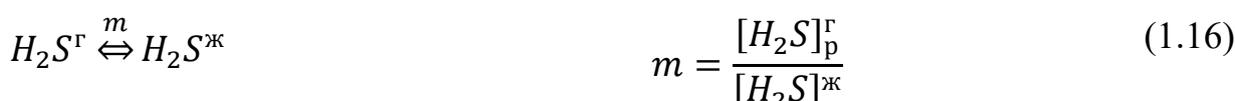
фазу. Ответом на поставленный в условиях задачи вопрос будет нахождение величины [карбонаты] в результате решения этой системы уравнений. Проанализируем, возможно ли такое решение.

Система содержит следующие постоянные и известные величины: m , K_1 , K_2 , $[H^+]_0$, $[CO_2]_0^g$, $V_{ж}$, V_g . Неизвестными являются: $[H^+]$, $[CO_2]_p^g$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, [карбонаты].

Неизвестных шесть и уравнений шесть. Следовательно, система имеет решение. Подставив в систему известные величины и решив ее, найдем значение переменной [карбонаты]. Это и есть то количество CO_2 , которое может поглотить вода. А кроме того, мы найдем состав абсорбирующего раствора и концентрацию CO_2 , оставшегося в газе после абсорбции. Применимость такого подхода к анализу процессов абсорбции не ограничивается лишь системой углекислый газ – вода, но может быть использована для любых газов и жидкостей. В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности имеется технологическое устройство – растворитель плава. Это устройство является источником газовых выбросов, содержащих сероводород. Для очистки этих выбросов используется абсорбция в скруббере, где в качестве абсорбента применяется технологический раствор – так называемый слабый белый щелок, который представляет собой водный раствор сульфида, бисульфида и гидроксида натрия. Концентрация H_2S в газовых выбросах растворителя плава, а также состав слабого белого щелока на разных предприятиях различны, поэтому иногда возникает задача оценки применимости конкретного слабого белого щелока для очистки газов от конкретного растворителя плава. Для проведения такой оценки нужно определить равновесное давление сероводорода над слабым белым щелоком и сравнить его с концентрацией сероводорода в газовых выбросах растворителя плава. Измерение концентрации H_2S в газовых выбросах

является стандартной процедурой и выполняется в заводской лаборатории без особых проблем. Прямое измерение равновесного давления над слабым белым щелоком, в принципе, возможно, но потребует специального оборудования и методик, которые отсутствуют в заводских лабораториях. Обойтись без прямого измерения нам поможет знание статистики абсорбции H_2S .

Запишем систему уравнений, описывающую равновесие в системе газ – сульфидно-бисульфидный раствор:



$$[\text{сульфиды}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (1.19)$$

Отобрав пробу слабого белого щелока, можно измерить его pH и отсюда рассчитать концентрацию H^+ - ионов. В этой пробе можно также измерить общее содержание сульфидов, например, методом потенциометрического титрования на сульфид-серебряном электроде, и определить таким образом величину $[\text{сульфиды}]$. Проанализировав систему уравнений (1.16 – 1.19) мы обнаружим, что неизвестными в ней являются: H_2S^g , $H_2S^ж$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$. Неизвестных четыре и уравнений четыре. Следовательно, система имеет решение. Подставив все известные в систему и решив ее, найдем значение $[H_2S]^g_p$ – равновесное давление сероводорода над слабым белым щелоком. Сравнив это значение с концентрацией H_2S в газах растворителя плава, можем сделать заключение о пригодности этого щелока для абсорбционной очистки.

1.2. Кинетика абсорбции

До сих пор мы рассматривали абсорбцию с точки зрения равновесия. Газовая фаза приходит в соприкосновение с жидкой, начинается сорбция, которая доходит до предела, т. е. состояния равновесия. Кинетика абсорбции изучает, с какой скоростью система жидкость–газ движется к этому равновесию. Знание кинетики абсорбции позволяет определить, насколько быстро пойдет процесс поглощения загрязняющего вещества абсорбентом и насколько глубоко он пойдет в реальном аппарате за реальное время.

Рассмотрим кинетику абсорбции на примере физической абсорбции кислорода водой. Распределение концентрации кислорода у границы раздела фаз газ-вода представлено на рис. 1.2.

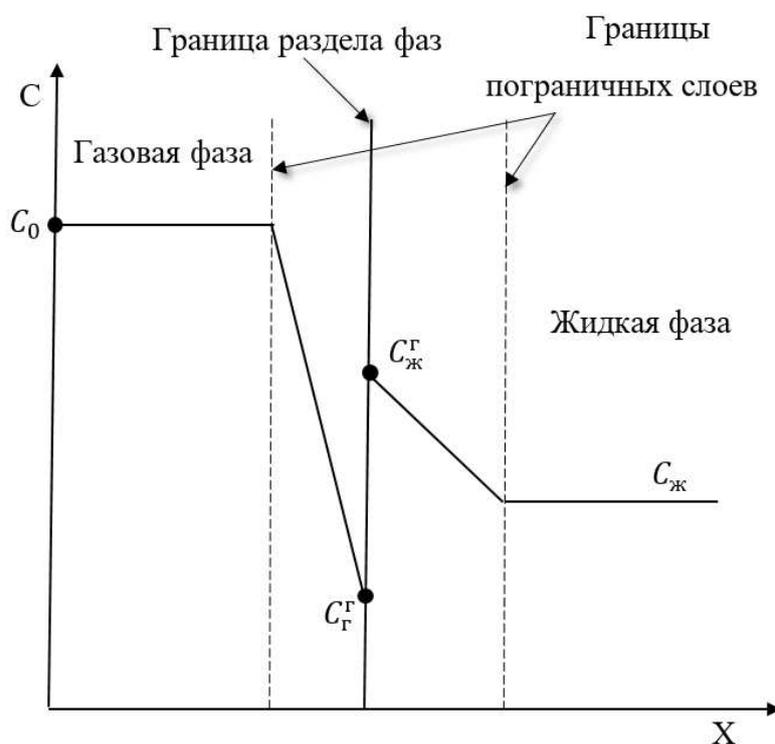


Рис. 1.2. Распределение концентрации кислорода у границы раздела фаз:

C – концентрация кислорода; X – расстояние; $C_0, C_{\text{ж}}$ – концентрация кислорода в массе газа и в массе воды; $C_{\text{Г}}^{\text{Г}}, C_{\text{Г}}^{\text{Ж}}$ – концентрация кислорода у границы раздела фаз со стороны газовой и жидкой фаз

Как видно на рис. 1.2, концентрация O_2 в массе газовой фазы постоянна. Уменьшение концентрации наблюдается в пограничном слое за счет того, что кислород растворяется в воде на границе раздела фаз. В результате баланса потоков O_2 , поступающего к границе раздела фаз, и уходящего от этой границы в воду, устанавливается некоторая концентрация O_2 у границы раздела фаз со стороны газовой фазы - C_Γ^Γ . В пограничном слое со стороны жидкой фазы возникает поток растворенного кислорода от границы раздела фаз в массу воды, причем у границы раздела фаз со стороны жидкой фазы устанавливается концентрация растворенного кислорода $C_{\text{ж}}^\Gamma$. Эти концентрации связаны между собой законом Генри:

$$m = \frac{C_\Gamma^\Gamma}{C_{\text{ж}}^\Gamma}. \quad (1.20)$$

Абсорбируемое вещество (в данном случае - кислород) переносится вначале из газовой фазы через пограничный слой к границе раздела фаз. Скорость переноса подчиняется уравнению:

$$W_\Gamma = \beta_\Gamma S(C_0 - C_\Gamma^\Gamma), \quad (1.21)$$

где W_Γ – количество вещества, переносимого к границе раздела фаз в единицу времени;

β_Γ – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

S – поверхность раздела фаз;

C_0, C_Γ^Γ – концентрации кислорода в массе газа и у границы раздела фаз.

От границы раздела фаз кислород отводится вглубь жидкости. Скорость отвода подчиняется уравнению:

$$W_{\text{ж}} = \beta_{\text{ж}} S(C_\Gamma^\Gamma - C_{\text{ж}}), \quad (1.22)$$

где $W_{\text{ж}}$ – количество вещества, переносимого от границы раздела фаз в единицу времени;

$\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;

S – поверхность раздела фаз;

$C_{\text{ж}}^{\Gamma}, C_{\text{ж}}$ – концентрации кислорода у границы раздела фаз и в массе жидкости.

Таким образом, при абсорбции процесс массопередачи вещества из газовой фазы в жидкую состоит из двух стадий – массоотдачи в газовой фазе и массоотдачи в жидкой фазе. Одна из этих стадий является более медленной, и она определяет скорость всего процесса, она называется лимитирующей стадией. Если лимитирующей стадией является перенос вещества из массы газа к границе раздела фаз, то говорят, что сопротивление абсорбции лежит в газовой фазе и скорость абсорбции рассчитывают по уравнению (1.21). Если лимитирующей стадией является перенос от границы раздела фаз вглубь жидкости, то говорят, что сопротивление абсорбции лежит в жидкой фазе и скорость абсорбции рассчитывают по уравнению (1.22). В соответствии с законом сохранения массы можно записать уравнение:

$$W_{\Gamma} = W_{\text{ж}} = W, \quad (1.23)$$

где W – количество вещества, переносимое из газовой фазы в жидкую в единицу времени (скорость массопередачи).

Комбинируя уравнения (1.20 – 1.23) можно вывести уравнение для скорости массопередачи:

$$W = K \cdot S(C_0 - mC_{\text{ж}}), \quad (1.24)$$

где K – коэффициент массопередачи

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{m}{\beta_{\text{ж}}}, \quad (1.25)$$

где $\frac{1}{K}$ – коэффициент общего сопротивления массопередаче;

$\frac{1}{\beta_{\Gamma}}$ – коэффициент сопротивления массоотдаче в газовой фазе;

$\frac{m}{\beta_{\text{ж}}}$ – коэффициент сопротивления массоотдаче в жидкой фазе.

Уравнение (1.25) называется уравнением аддитивности фазовых сопротивлений при абсорбции.

Если $\beta_{\Gamma} \gg \beta_{\text{ж}}$ сопротивление лежит в жидкой фазе, $\frac{1}{K} = \frac{m}{\beta_{\text{ж}}}$. Подставляя K из этого выражения в уравнение (1.24) получаем уравнение (1.22), по которому и следует вести расчёт скорости абсорбции.

Если $\beta_{\text{ж}} \gg \beta_{\Gamma}$ сопротивление лежит в газовой фазе, из уравнения (1.25) получаем $\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_{\Gamma}}$. Подставляя K в уравнение (1.24) получаем уравнение (1.21), по которому и следует вести расчёт скорости абсорбции.

Если $\beta_{\Gamma} \cong \beta_{\text{ж}}$ сопротивление распределено между фазами и расчёт скорости абсорбции следует вести по уравнению (1.24).

1.3. Определение параметров уравнения кинетики абсорбции.

Для того, чтобы рассчитать скорость абсорбции по уравнениям (1.21; 1.22; 1.24), нужно уметь определять значения входящих в них параметров - β_{Γ} , $\beta_{\text{ж}}$, S , C для разных видов абсорберов.

1.3.1. Поверхность сорбции – S

Насадочный абсорбер. Площадь контакта газа с жидкостью приблизительно равна полной поверхности насадки в скруббере.

Барботажный абсорбер. Площадь контакта газа с жидкостью равна поверхности всех всплывающих пузырьков.

Полый скруббер. Площадь контакта равна общей поверхности всех капель, находящихся в скруббере. Приблизительно ее можно оценить, если сделать два допущения: все капли имеют сферическую форму и одинаковый размер. Если расход жидкости через форсунку в единицу времени равен Q м³/с, а радиус капли равен R м, то, разделив расход жидкости на объём одной капли и умножив на площадь поверхности капли, получим:

$$S = \frac{3 \cdot Q}{R}; \text{ м}^2/\text{с}, \quad (1.26)$$

где S – это поверхность капель, образующихся в скруббере каждую секунду.

Сделав еще одно допущение о том, что капли имеют одинаковое время жизни до встречи со стенкой скруббера – τ , можно рассчитать общую поверхность капель в скруббере:

$$S_{\text{скруб}} = S\tau, \text{ м}^2. \quad (1.27)$$

1.3.2 Коэффициенты массоотдачи β_{Γ} , $\beta_{\text{ж}}$

Существует три теоретические модели, позволяющие оценить коэффициенты массоотдачи:

1. *Пленочная модель абсорбции.* Она предполагает, что по обе стороны от границы раздела фаз имеются неподвижные или ламинарно текущие пленки газа и жидкости. Решение уравнения диффузии для этой модели приводит к выражениям:

$$\beta_{\Gamma} = \frac{D_{\Gamma}}{Z_{\Gamma}}; \quad \beta_{\text{ж}} = \frac{D_{\text{ж}}}{Z_{\text{ж}}},$$

где D – коэффициент диффузии;

Z – толщина пленки.

2. *Модель пограничного слоя.* Она предполагает, что турбулентные колебания затухают при приближении к поверхности и у самой поверхности есть вязкий слой, в котором преобладает молекулярная диффузия. Решение уравнения диффузии приводит в этой модели к уравнениям:

$$\beta_{\Gamma} = D_{\Gamma} \frac{P_{\Gamma}^{0,5}}{Z'_{\Gamma}}; \quad \beta_{\text{ж}} = D_{\text{ж}} \frac{P_{\text{ж}}^{0,5}}{Z'_{\text{ж}}},$$

где $P_r = \frac{\mu}{\rho D}$;

μ – динамическая вязкость;

ρ – плотность;

P_r – критерий Прандтля.

3. *Модель обновления поверхности.* Пленок на границе раздела фаз нет. Турбулентные пульсации подводят к границе раздела фаз элементы жидкости, которые взаимодействуют какое-то время с газом, поглощают реагент и отводятся вглубь жидкой фазы, а на их место подводят другие. Решение диффузионного уравнения для этой модели:

$$\beta_{\text{ж}} = 1,128 \sqrt{\frac{D_{\text{ж}}}{\theta}},$$

где θ – время контакта элемента жидкости с газом.

Модель считается довольно удачной, но она не имеет решения для газовой фазы.

Как правило, в абсорбционных расчетах используют значения β , полученные в экспериментах.

1.3.3. Концентрации абсорбируемого реагента

Рассмотрим вариант абсорбции, когда $\beta_{\text{ж}} \gg \beta_{\text{г}}$, сопротивление лежит в газовой фазе, и скорость абсорбции подчиняется уравнению (1.21). Если $\beta_{\text{ж}}$ намного превышает $\beta_{\text{г}}$, то концентрация абсорбируемого реагента у границы раздела фаз $C_{\text{г}}^{\Gamma}$ будет значительно меньше, чем его концентрация в очищаемом газе C_0 . Тогда уравнение (1.21) можно записать в упрощенном виде:

$$W_{\text{г}} = \beta_{\text{г}} S \cdot C_0. \quad (1.28)$$

Концентрация загрязняющего реагента в массе газа C_0 по мере продвижения газа в абсорбенте и его очистки уменьшается. Распределение концентрации C_0 по объёму абсорбера зависит от того, как движется газовая фаза в абсорбере. Существует две теоретические модели движения газа в скруббере: идеальное перемешивание и идеальное вытеснение.

Идеальное перемешивание. Структура газового потока такова, что содержащиеся в газе компоненты мгновенно распределяются по всему объёму аппарата и их концентрация в любой точке аппарата, в том числе и на выходе из него, одинакова. Для этой модели, если принять, что степень очистки 90 %, концентрация загрязняющего реагента на выходе из аппарата и в любой его точке

$$C_{\text{к}} = 0,1 C_0', \quad (1.29)$$

где C_0' - концентрация на входе в аппарат.

Для этого случая уравнение скорости абсорбции запишется так:

$$W = \beta_{\text{г}} S \cdot C_{\text{к}} = \beta_{\text{г}} S \cdot 0,1 C_0'. \quad (1.30)$$

Идеальное вытеснение. Газ в абсорбере разбивается на элементы, которые строго последовательно движутся друг за другом. Концентрация реагента в каждом элементе постоянно снижается. Распределение концентрации загрязняющего реагента при идеальном перемешивании и идеальном вытеснении представлено на рис. 1.3.

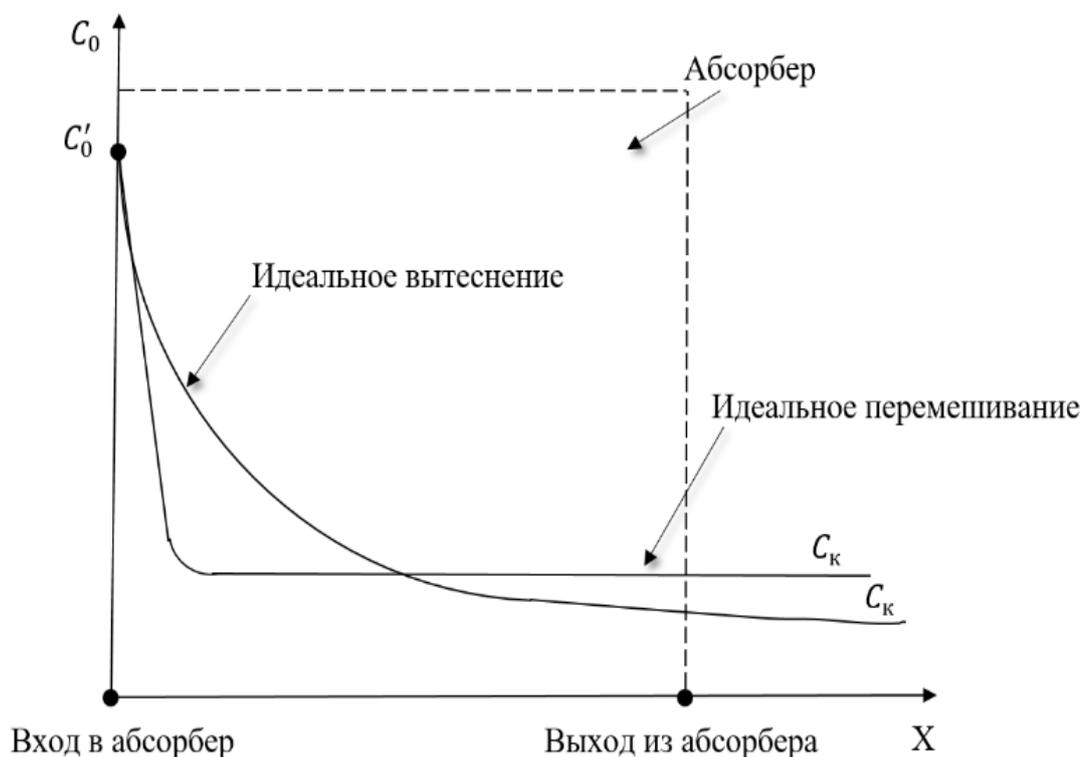


Рис. 1.3. Распределение концентраций в абсорбере

Для оценочных расчетов кинетики абсорбции по модели идеального вытеснения можно подставлять в уравнение скорости абсорбции (1.29) усредненную по абсорберу величину концентрации загрязняющего реагента:

$$C_0 = \frac{C'_0 + C_K}{2}.$$

Таким образом, мы определили все компоненты уравнения кинетики абсорбции. Это дает нам возможность найти решение задачи.

1.4. Определение пригодности данного абсорбера для очистки газов от конкретного источника

Допустим, имеется источник загрязнённого газа с расходом $Q \frac{\text{м}^3}{\text{сек}}$ и концентрацией реагента $C_0' \frac{\text{кг-моль}}{\text{м}^3}$. Допустим, что ставится задача очистки от этого реагента на 90 %. Для решения этой задачи предлагается использовать абсорбер с известными характеристиками, позволяющими рассчитать все параметры уравнения кинетики абсорбции. Рассчитаем сначала, сколько загрязняющего реагента должен уловить абсорбер в единицу времени:

$$M = Q * 0,9 C_0', \quad \frac{\text{м}^3 * \text{кг} - \text{моль}}{\text{сек} * \text{м}^3} = \frac{\text{кг} - \text{моль}}{\text{с}}.$$

Затем оценим, сколько может уловить абсорбер, исходя из кинетики абсорбции (уравнение (1.24)):

$$W = K \cdot S(C_0 - mC_{\text{ж}}), \quad \frac{\text{м} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} - \text{моль}}{\text{сек} * \text{м}^3} = \frac{\text{кг} - \text{моль}}{\text{с}}.$$

Теперь сравним эти величины.

Если $W \gg M$ – абсорбер подходит.

Если $W \ll M$ - абсорбер непригоден.

2. Адсорбционные методы очистки газов

Адсорбционные методы очистки газов основаны на поглощении газообразных примесей твердым веществом. Эти методы реализуются в аппаратах – адсорберах. Принципиальная схема промышленного адсорбера представлена на рис. 2.1.

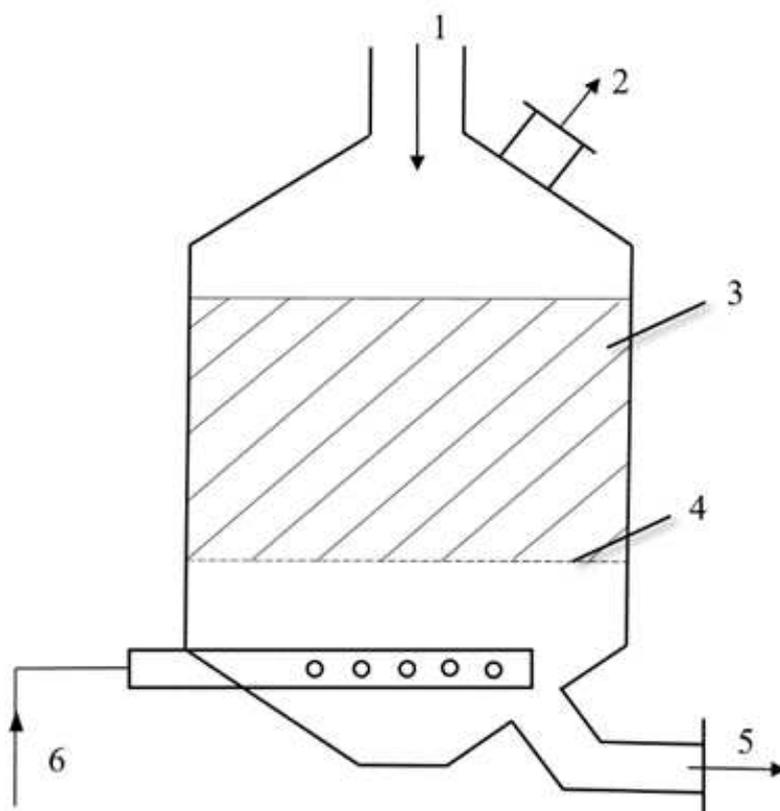


Рис. 2.1. Схема адсорбера: 1 – загрязнённые газы; 2 – пары десорбции;
3 – адсорбент; 4 – решетка; 5 – очищенные газы; 6 – пар

Загрязнённый газ проходит через слой адсорбента и очищается. Загрязняющие реагенты улавливаются адсорбентом и накапливаются в нем. После пропускания определенного объёма газа адсорбент полностью насыщается поглощенным веществом. Тогда прекращается подача в адсорбер газа и проводится регенерация адсорбента. Для этого в адсорбер подается горячий водяной пар. Загрязняющие вещества десорбируются из пор адсорбента и выводятся вместе с паром из адсорбера через патрубок 2. После регенерации адсорбер снова готов к работе.

В качестве адсорбентов используются пористые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью. Внутренняя структура промышленных адсорбентов характеризуется наличием трех видов пор. Это:

- 1) *микропоры*. Их размер близок к размеру молекулы;

- 2) *мезопоры или переходные поры*. Их размер в 10-100 раз больше размера молекул;
- 3) *макропоры*. Их размер больше размера молекул в 100 и более раз.

Адсорбент похож на губку. Он пронизан порами трех видов. При адсорбции микропоры заполняются уловленным реагентом полностью. Мезопоры заполняются в несколько молекулярных слоев. Макропоры служат для транспортировки реагента к мезо- и микропорам. Адсорбционную емкость определяют мезопоры.

2.1. Статика адсорбции

Статика адсорбции изучает равновесие в система адсорбент - загрязняющее вещество. Основным уравнением статики адсорбции является:

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

где a – величина адсорбции, т. е. количество загрязняющего вещества, поглощенное единицей массы или объема адсорбента;

C – концентрация загрязняющего вещества в газе;

T – температура.

При постоянной температуре уравнение получает вид

$$a = f(C).$$

Это уравнение называется уравнением изотермы адсорбции. Зависимость адсорбции от концентрации загрязняющего вещества для конкретного адсорбента и конкретного загрязнителя получают экспериментально. Рассмотрим, в качестве примера, получение изотермы адсорбции бензола активированным углем. Точно взвешенную навеску активированного угля помещаем в термостатируемую емкость и впускаем

туда же пары бензола (рис. 2.2). герметично закрываем и ждем установления равновесия в системе газ-уголь при определенной температуре. После установления равновесия измеряем каким-либо способом (например, спектральным) равновесную концентрацию бензола в газовой фазе. Допустим, она оказалась равна C_1 .

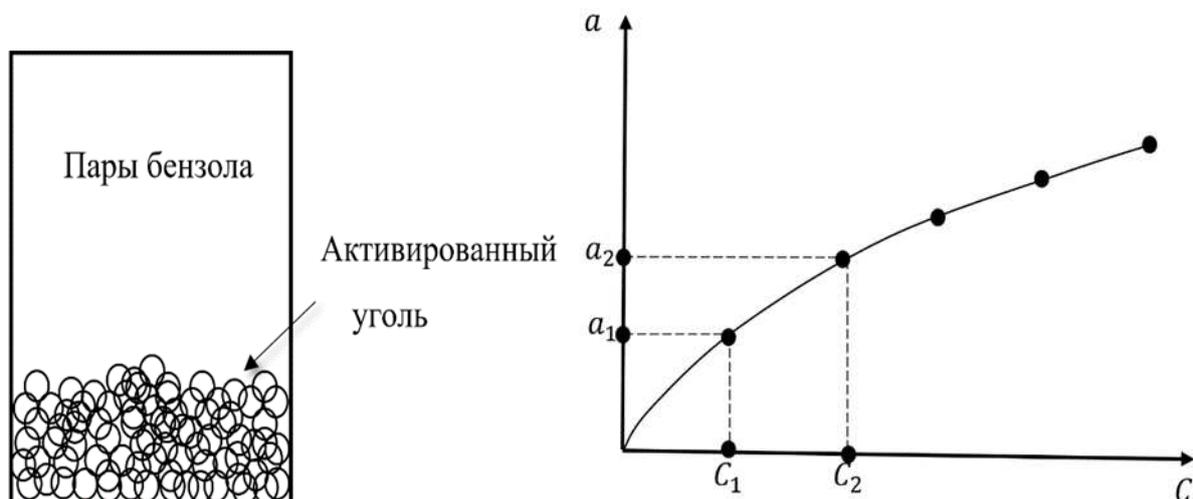


Рис. 2.2. Построение изотермы адсорбции

Наносим значение C_1 на координатную ось C . Затем извлекаем из емкости активированный уголь и взвешиваем. По разнице весов до и после адсорбции находим величину адсорбции a_1 . По значениям a_1 и C_1 наносим на график первую точку изотермы адсорбции. Затем вновь помещаем в емкость навеску угля и вводим в емкость большее, чем в первом опыте, количество паров бензола. Повторяем весь эксперимент и получаем новые значения равновесной концентрации бензола и адсорбции - C_2 , a_2 , которые снова наносим на координатные оси. Получаем вторую точку изотермы адсорбции. Проведя аналогичные эксперименты во всем диапазоне концентраций, получим полную изотерму адсорбции при данной температуре. Известны пять видов изотерм адсорбции, которые приведены на рис. 2.3.

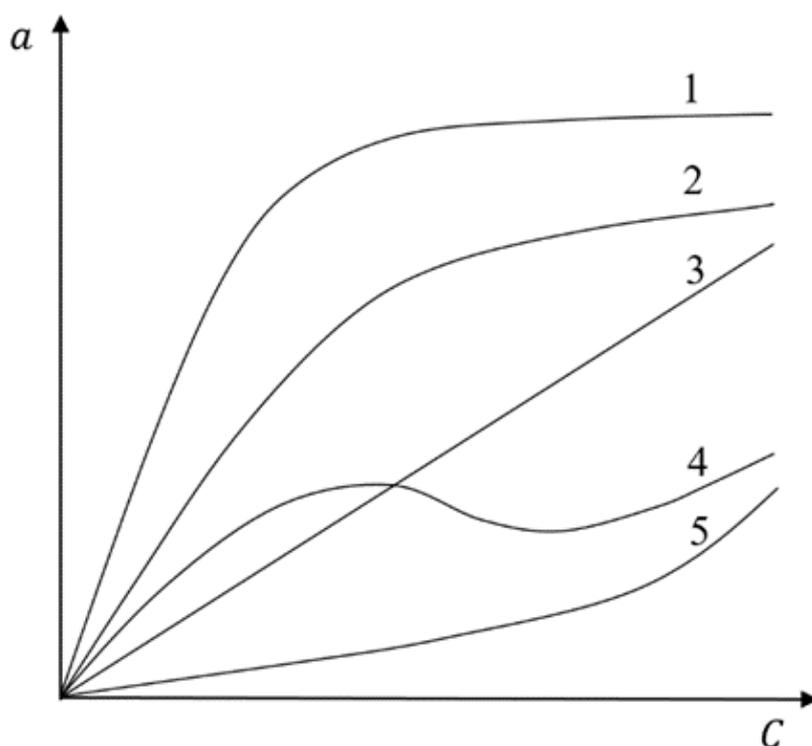


Рис. 2.3. Виды изотерм адсорбции: 1 – резко выпуклая; 2 – выпуклая; 3 – линейная; 4 – S-образная; 5 – вогнутая

Существуют математические описания изотерм адсорбции. При высоких температурах и низких концентрациях загрязняющего вещества изотерма адсорбции описывается законом Генри:

$$a = mC.$$

Линейная изотерма адсорбции полностью описывается законом Генри. Остальные изотермы подчиняются этому закону только на начальном прямолинейном участке. Для описания других участков изотерм используют более сложные уравнения, а именно:

1. Уравнение Фрейндлиха:

$$a = kC^n,$$

где k и n – постоянные коэффициенты для данной температуры.

2. Уравнение Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m b P}{1 + b P},$$

где a_m – предельная величина адсорбции при $P/P_S = 1$;

P – парциальное давление загрязняющего компонента в газе, равновесное величине a ;

P_S – давление насыщенного пара загрязняющего компонента при данной температуре;

b – коэффициент, зависящий от температуры.

3. Уравнение БЭТ:

$$a = \frac{a_m C \cdot P/P_S}{(1 - P/P_S)[1 + (C - 1) P/P_S]},$$

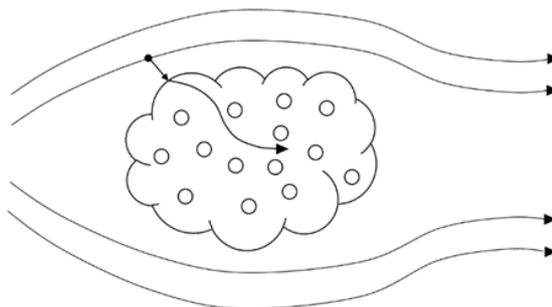
где $C = e^{\frac{Q_1 - \lambda}{RT}}$;

где Q_1 – теплота адсорбции загрязняющего вещества в первом слое;

λ – теплота конденсации пара загрязняющего вещества.

2.2. Кинетика адсорбции

Рассмотрим гранулу адсорбента, находящуюся в потоке газа, содержащего загрязняющее вещество (ЗВ).



Молекулы ЗВ должны из газового потока попасть вначале на поверхность гранулы, затем пройти через макропоры в мезопоры и микропоры и там сорбироваться на стенках пор. Кинетика перехода ЗВ из газовой фазы к поверхности гранулы описывается уравнением массоотдачи в газовой фазе:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_y(C - C_p),$$

где a – величина адсорбции;

β_y – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

C – концентрация ЗВ в потоке газа;

C_p - концентрация ЗВ у поверхности раздела фаз.

Кинетика массоотдачи в твердой фазе, в грануле, подчиняется уравнению

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_T(a^* - a),$$

где β_T – коэффициент массоотдачи в твердой фазе;

a^* - величина адсорбции, равновесная текущей концентрации C загрязняющего вещества (определяется по изотерме адсорбции).

При рассмотрении кинетики адсорбции возникает вопрос о лимитирующей стадии, т.е. какая стадия является самой медленной и определяет общую скорость всего процесса. Перенос вещества из газового потока к грануле идет быстро. Сорбция вещества стенками пор происходит мгновенно. Медленной стадией является перенос вещества от поверхности гранулы в глубину, в поры.

В литературе приводятся уравнения для расчета β_T на основании теоретических представлений об адсорбции. Эти уравнения достаточно сложные и, к сожалению, плохо описывают реальные процессы адсорбции. Более надежные данные по кинетике адсорбции, необходимые для создания промышленных установок, получают, проводя экспериментальные исследования на лабораторных и полупромышленных адсорберах.

Для работающего адсорбера общепринятой является модель фронтальной отработки слоя адсорбента. Поясним эту модель с помощью рис. 2.4.

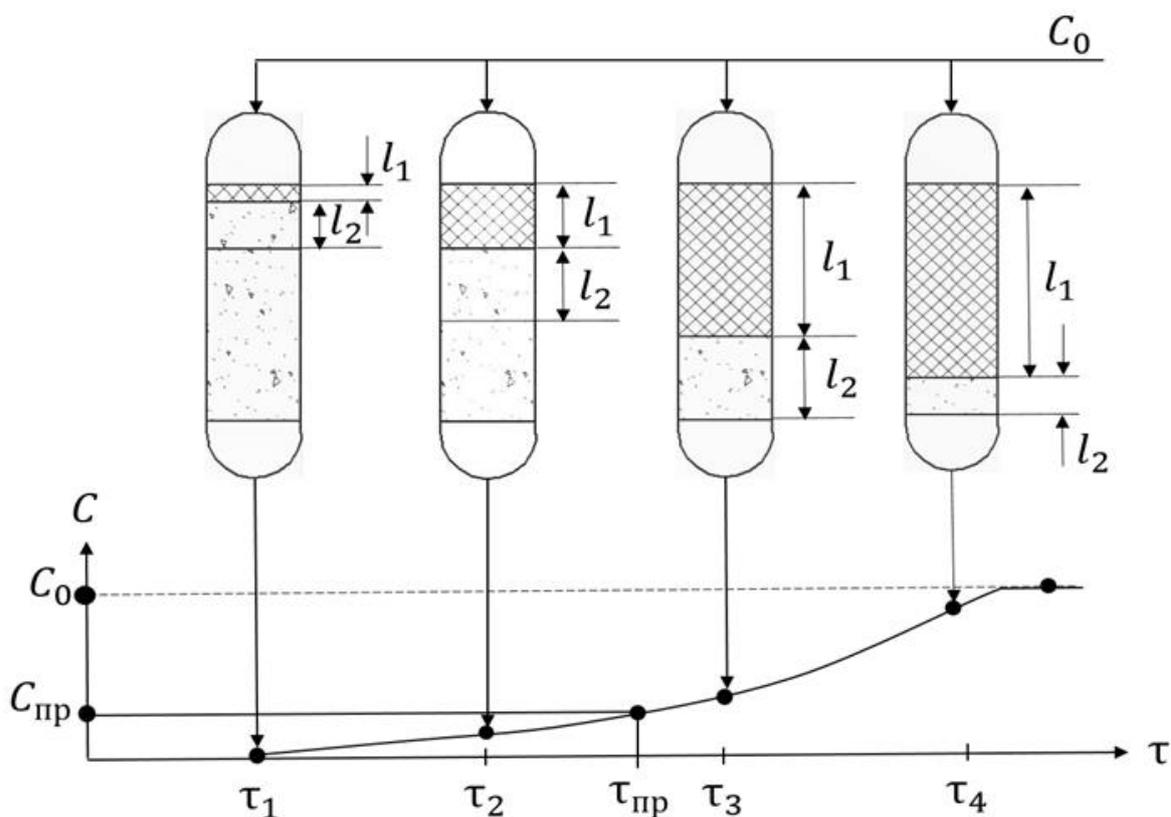


Рис. 2.4. Модель кинетики адсорбции: C – концентрация ЗВ на выходе из адсорбера; C_0 – концентрация ЗВ в исходном газе; τ – время работы адсорбера; $C_{\text{пр}}$ – концентрация проскока

На рис. 2.4 изображен адсорбер в четыре последовательных момента времени его работы - τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 . τ_1 – начальный момент времени работы

адсорбера. Вначале ЗВ поглощается верхним слоем адсорбента. Этот верхний слой насыщается ЗВ, газ очищается и выходит в нижней части адсорбера. Концентрация ЗВ в выходящем газе близка к нулю. Участок l_1 , в котором адсорбент насытился, называется лобовым слоем. Время работы адсорбера до насыщения лобового слоя называется временем формирования фронта адсорбции. На рис. 2.4 это τ_1 . После формирования фронта адсорбции он начинает постепенно продвигаться по адсорберу с постоянной скоростью. Перед насыщенным слоем l_1 существует зона, называемая работающим слоем l_2 , в котором происходит адсорбция. Через какое-то время работы адсорбера τ_2 насыщенный слой увеличивается, а рабочая зона l_2 сместилась вниз. Под ней все еще большой слой незадействованного адсорбента, и поэтому концентрация ЗВ на выходе невелика. К моменту времени τ_3 рабочая зона сместилась вниз настолько, что незадействованного адсорбента больше не осталось, и это приводит к росту концентрации ЗВ в очищенном газе. Наконец, в момент времени τ_4 большая часть адсорбента насыщена, рабочий слой стал тонким, и концентрация ЗВ на выходе резко возросла. При дальнейшей работе адсорбера очистка полностью прекращается, и концентрация ЗВ на выходе становится равной C_0 . Кривая изменения концентрации ЗВ на выходе адсорбера от времени называется выходной кривой. Форма этой кривой определяется механизмом адсорбции, скоростью адсорбции, скоростью пропускания газа и т.д. Время работы адсорбера до достижения на выходе ПДК называется временем защитного действия. Оно может быть определено по выходной кривой. Для адсорбера ПДК называют концентрацией проскока ($C_{пр}$).

На рис. 2.5 изображено распределение концентрации ЗВ по длине адсорбера для моментов времени τ_2 и τ_4 .

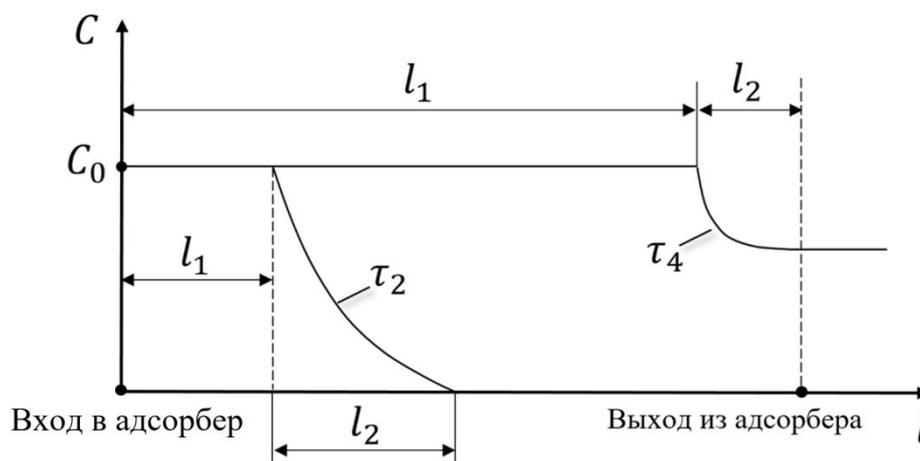
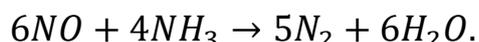
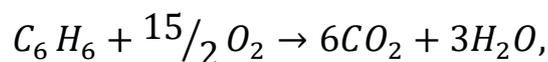


Рис. 2.5. Распределение концентрации ЗВ (C) по длине адсорбера (l)

3. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов

Метод каталитического обезвреживания позволяет снизить загрязненность отравляющих газов путем окисления или восстановления содержащихся в них загрязняющих веществ в менее вредные соединения, например:



Каталитическое обезвреживание проводится в присутствии специальных материалов – катализаторов. Катализаторы представляют собой гранулы или зёрна, состоящие из каталитически активного вещества, либо из инертного вещества, на которое нанесен слой активного вещества. В качестве катализаторов применяют металлы, их окислы и соли. Активность катализатора характеризуется изменением скорости химической реакции при вводе в систему катализатора. В качестве меры активности катализатора удобно использовать отношение констант скоростей:

$$A = \frac{K_{\text{кат}}}{K} = \frac{K_{0\text{кат}}}{K_0} * e^{\Delta E/RT},$$

где A - активность катализатора;

$K_{\text{кат}}$, K – константы скорости каталитической и некаталитической реакций;

$K_{0\text{кат}}$, K_0 – предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для каталитической и некаталитической реакций;

$$\Delta E = E - E_{\text{кат}},$$

где E и $E_{\text{кат}}$ – энергии активации некаталитической и каталитической реакций.

Роль катализатора состоит в том, что он снижает энергию активации реакции и таким образом увеличивает её скорость. Согласно законам термодинамики, реакция возможна только в том случае, если энергия продуктов реакции ниже, чем энергия исходных веществ. Если это условие не выполняется – реакция невозможна в принципе. Однако, если условие выполняется, есть реакции, которые в принципе возможны, но не идут, а точнее, идут с такой малой скоростью, что её можно считать нулевой. Наглядным примером такой реакции является окисление азота кислородом, которое термодинамически возможно, но в воздухе, которым мы дышим, эта реакция с заметной скоростью не происходит.

Причина в том, что у этой реакции высокая энергия активации или, другими словами, у неё высокий активационный барьер, который не могут преодолеть молекулы.

Эту ситуацию иллюстрирует рис. 3.1. Реакция происходит только в том случае, если конкретная молекула или две молекулы обладают энергией, превышающей энергию активации.

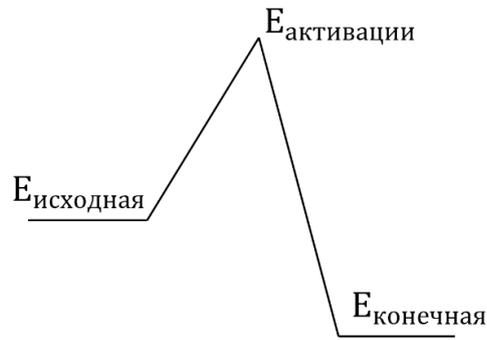


Рис. 3.1. энергия реакционной системы

Зададимся вопросом: а почему вообще происходят реакции, ведь энергия активации всегда выше, чем энергия исходных веществ (рис. 3.1), за исключением особого класса реакций с нулевой энергией активации, которые называются взрывами. Реакции происходят потому, что $E_{\text{исходная}}$ - это средняя энергия молекул в ансамбле, но отдельные молекулы могут обладать энергией, более высокой, чем $E_{\text{исходная}}$, достигающей величины $E_{\text{активации}}$.

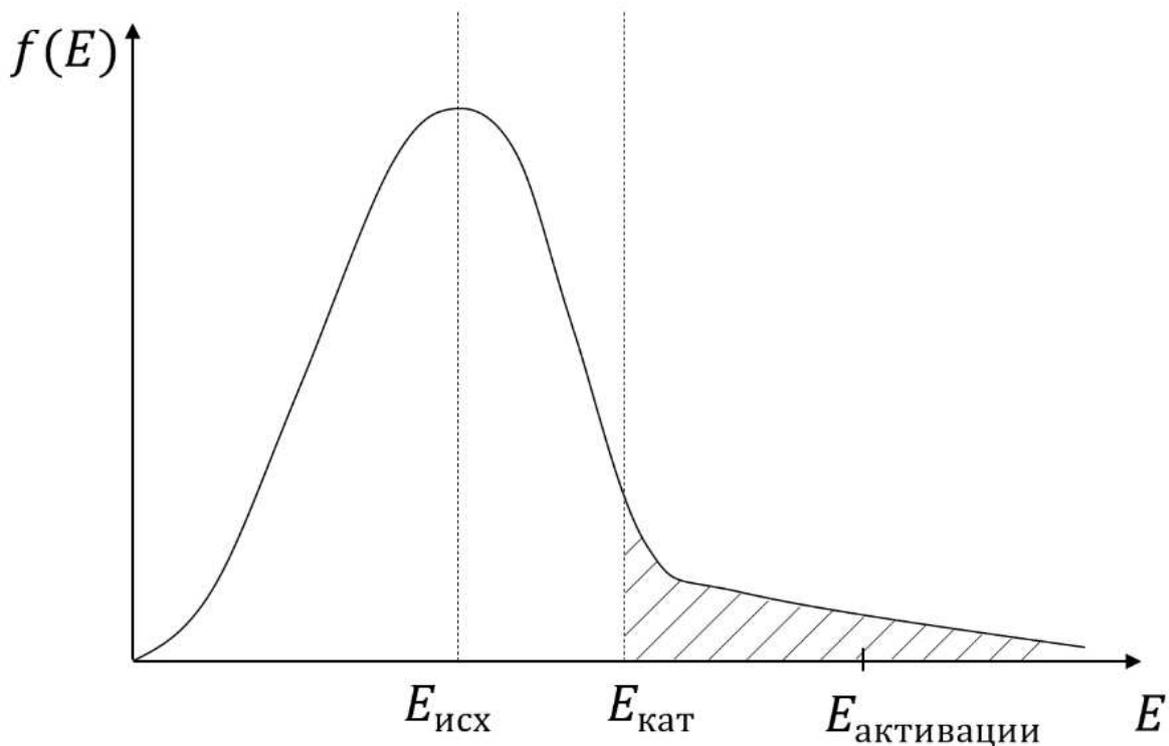


Рис. 3.2. Распределение молекул по энергиям

На рис. 3.2 изображено распределение энергии по ансамблю молекул, находящихся в газовой фазе, близкое по форме к распределению Максвелла. Доля молекул, обладающих определённой энергией, соответствует площади под кривой распределения. Доля молекул, способных вступить в реакцию, соответствует области, заштрихованной правее значения $E_{\text{активации}}$. Если катализатор снизит энергию активации до значения $E_{\text{кат}}$, то доля молекул, вступающих в реакцию, будет соответствовать области, заштрихованной правее значения $E_{\text{кат}}$ на графике, т. е. значительно вырастет.

Иногда катализатор ещё и увеличивает значение предэкспоненциального множителя K_0 , который определяется числом соударений молекулы. При адсорбции на поверхности катализатора возрастает концентрация реагирующих веществ и, вследствие этого, возрастает число столкновений молекулы, поэтому K_0 возрастает до величины $K_{0\text{кат}}$.

Важно понимать, что катализатор не может сместить равновесие реакции, он может только увеличить её скорость. Для первой из приведённых выше реакций константа равновесия запишется так:

$$K = \frac{[CO_2]^6[H_2O]^3}{[C_6H_6][O_2]^{15/2}}$$

Соотношение концентраций компонентов этой реакции при достижении равновесия будет определяться этим уравнением и не зависит от того, была ли реакция каталитической или некаталитической.

Каталитическое обезвреживание газовых выбросов проводится в реакторах с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора или в реакторах с кипящим слоем (рис. 3.3)

Эти реакторы изображены на рис. 3.3.

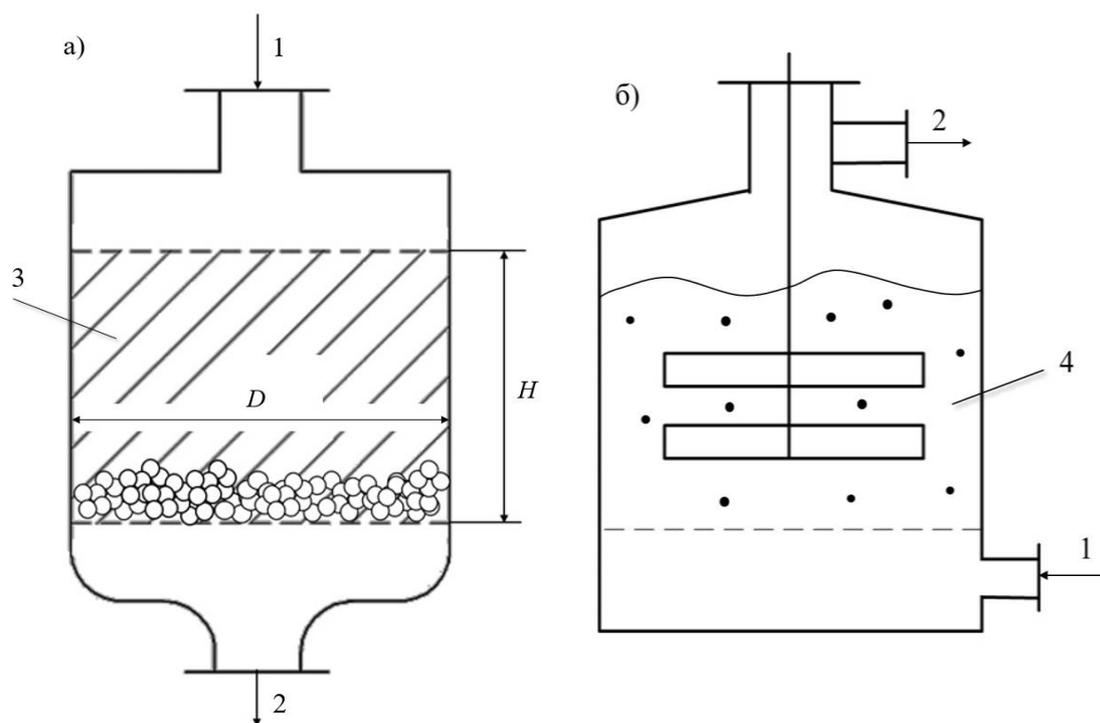


Рис 3.3. Реакторы с неподвижным (а) и кипящим (б) слоем:

1 – загрязнённый газ; 2 – очищенный газ; 3 – слой катализатора;

4 – кипящий слой

Реактор с неподвижным слоем катализатора - это реактор идеального вытеснения. Он характеризуется таким ламинарным течением потока газа, при котором все элементы объёма, движутся по высоте аппарата параллельно друг другу, но не смешиваются с предыдущими и последующими элементами объёма. В этом реакторе слой катализатора неподвижен. Его высота больше диаметра аппарата в 2 и более раз. Скорость газа в аппарате небольшая – менее 1 м/с. Продолжительность пребывания газа в слое катализатора:

$$\tau = \frac{H}{\omega \varepsilon},$$

где ω – линейная скорость газового потока в “пустом” реакторе;

ε – порозность слоя катализатора:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{св}}}{V},$$

где $V_{\text{св}}$ – свободный объём слоя, не занятый зёрнами катализатора;

V – объём реакционной зоны.

В реактор кипящего слоя газ подаётся в нижнюю его часть, под решётку. Если подавать газ с определенной скоростью, то катализатор будет находиться во взвешенном состоянии. Слой газа с зёрнами катализатора во взвешенном состоянии выглядит как кипящий и называется – кипящий слой. В нём происходит интенсивное движение зёрен катализатора. Высота кипящего слоя невелика – примерно 1 м, а скорость газового потока высокая. Высокая скорость движения газа относительно зёрен катализатора обеспечивает высокую скорость массоотдачи в газовой фазе. В этом реакторе реализуется режим, близкий к идеальному перемешиванию.

Какой из этих двух аппаратов лучше использовать для промышленной очистки газов? Для ответа на этот вопрос рассмотрим кинетику катализа.

3.1. Кинетика катализа

Рассмотрим гранулу катализатора, находящуюся в газовом потоке (рис. 3.4).

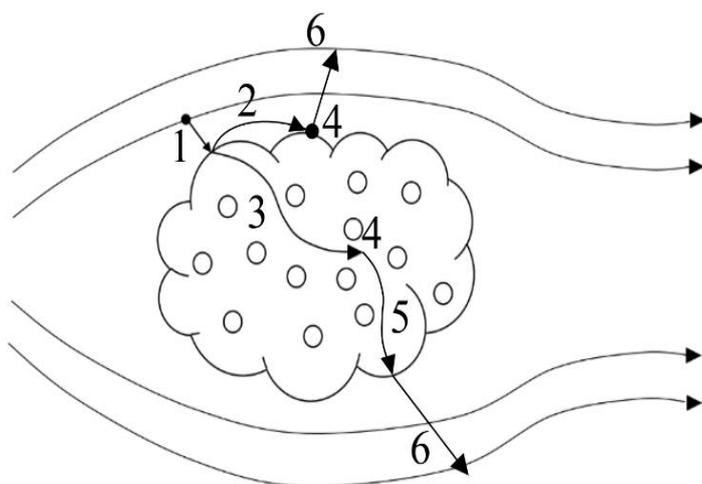


Рис. 3.4. Гранула катализатора в газовом потоке

Каталитический процесс является сложным и состоит из нескольких стадий:

1) внешняя диффузия. Перенос исходных веществ из газового потока к поверхности гранулы катализатора;

2) перенос веществ по наружной поверхности гранулы катализатора к активным центрам. Катализаторы бывают двух видов: с активными центрами на поверхности, и пористые, с активными центрами в глубине пор. Если катализатор пористый, то добавляются стадии 3 и 5;

3) внутренняя диффузия. Перенос веществ внутри пор к активным центрам;

4) собственно каталитическая реакция;

5) перенос продуктов реакции внутри пор к поверхности гранулы;

6) внешняя диффузия. Перенос продуктов реакции от поверхности гранулы в газовый поток.

Общая скорость каталитического процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. В зависимости от лимитирующей стадии, различают каталитические процессы во внешнедиффузионной, внутريدиффузионной и кинетической областях. Если самая медленная стадия – перенос из газового потока к поверхности или от поверхности в газовый поток, то процесс идёт во внешнедиффузионной области. Если самая медленная стадия – это перенос внутри пор, то процесс идёт во внутريدиффузионной области. Если самая медленная стадия – химическая реакция, то процесс идёт в кинетической области.

Вернёмся теперь к вопросу, какой из двух типов аппаратов использовать для промышленной очистки газов? Если процесс идёт во внешнедиффузионной области, то следует использовать аппарат с кипящим

слоем, в котором за счет высокой скорости движения газа относительно зёрен катализатора обеспечивается высокий коэффициент массоотдачи в газовой фазе. Общая скорость процесса будет описываться одним из двух уравнений массоотдачи в газовой фазе:

$$W = \beta_r S (C_0 - C_n) \text{ для исходных веществ;}$$

$$W = \beta_r S (C'_n - C'_0) \text{ для продуктов реакции,}$$

где W – скорость каталитического процесса;

S – площадь поверхности зёрен катализатора;

C_0, C'_0, C_n, C'_n – концентрации исходных веществ и продуктов реакции в газовом потоке и у поверхности катализатора.

Если процесс идёт во внутридиффузионной или кинетической областях, следует использовать аппарат с неподвижным слоем катализатора, так как нет смысла интенсифицировать массоперенос в газовой фазе, – всё равно диффузия внутри пор и химическая реакция идут медленно, и ускорить их невозможно.

Чтобы определить, какая стадия является лимитирующей в конкретном каталитическом процессе, нужно рассчитать два критерия:

$$1. \text{ Модуль Тиле: } \psi = l \sqrt{k/D},$$

где l – характерный размер зерна;

k – константа скорости химической реакции;

D – коэффициент диффузии.

$$2. \text{ Критерий Био: } B_i = \frac{\beta \cdot l}{D},$$

где β – коэффициент массоотдачи.

Модуль Тиле характеризует соотношение между скоростью диффузии в порах и скоростью реакции. Если $\psi \ll 1$, наиболее медленной стадией является химическая реакция. Если $\psi \gg 1$, скорость процесса лимитируется скоростью диффузии в порах. Критерий Био определяет соотношение между внешнедиффузионным и внутридиффузионным сопротивлением. Если $B_i \gg 1$, процесс лимитирует перенос из ядра газового потока к поверхности катализатора. Если $B_i \ll 1$, медленной стадией является диффузия в порах.

3.2. Каталитическая очистка нитрозных газов производства азотной кислоты

Нитрозные газы, образующиеся при производстве азотной кислоты, содержат окислы азота. Для их очистки используют каталитическое восстановление (рис. 3.5). В качестве восстановителя используют природный газ. Суть восстановительных процессов выражается реакциями:



В качестве катализаторов используются металлы платиновой группы Pd, Ru, Pt, Rh или более дешёвые, но менее эффективные составы, включающие Ni, Cr, Zn, Cu и др. Эти сплавы наносят на пористые или непористые материалы (керамика, оксид алюминия, силикагель, металлические ленты и т.д.).

Нитрозные газы имеют температуру 30-35 °С. Каталитическая реакция начинается при температуре 450-480 °С. Это, так называемая, температура зажигания катализатора, т. е. та температура, при которой катализатор начинает работать.

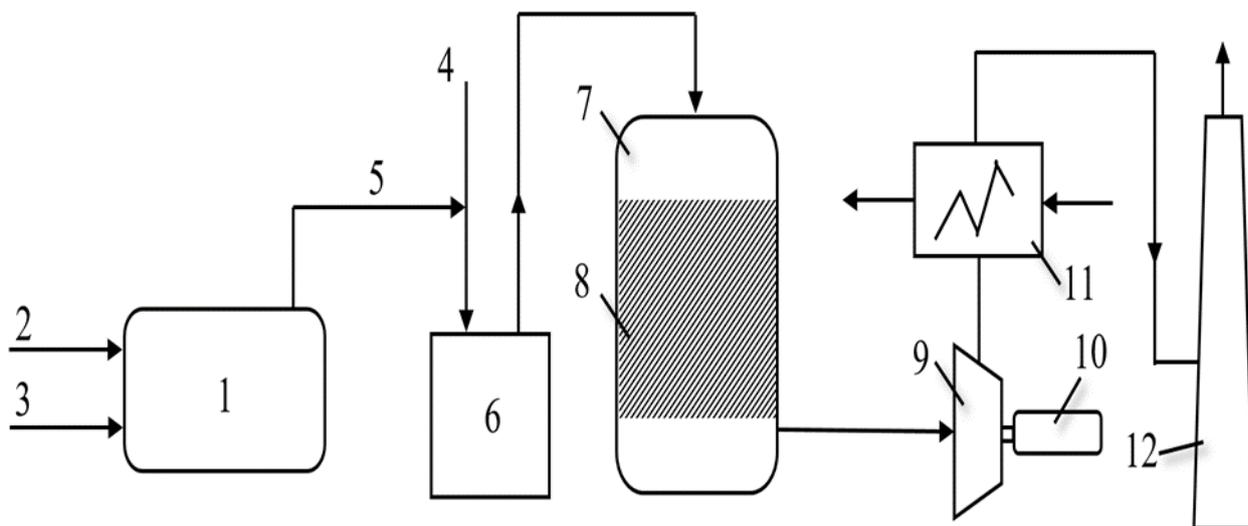


Рис. 3.5. Схема каталитической очистки нитрозных газов: 1 – топка; 2 - природный газ; 3 – воздух; 4 - нитрозные газы; 5 - горячие газы; 6 – смеситель; 7 – реактор; 8 – катализатор; 9 – турбина; 10 – генератор; 11 - котёл – утилизатор; 12 - труба

Нитрозные газы нужно нагреть. Для этого в топке сжигают природный газ. В смесителе температура газовой смеси усредняется, и она поступает в реактор. В реакторе выделяется большое количество тепла, так как реакции экзотермичны. Температура газа на выходе возрастает до 700°C , поэтому катализаторы должны быть термостойкими. В реакторе удастся очистить газ до значения $\text{NO}_x = 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2} \%$ объёмных. Газы после реактора горячие, и их энергию нужно использовать. Вначале они поступают на турбину, которая вращает ротор генератора, вырабатывающего электроэнергию. Затем газы направляются в котёл-утилизатор, где они нагревают воду, при этом получается перегретый пар. Температура газов снижается при этом до 185°C . Эти газы выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу высотой 150 м.

Вопросы для самоподготовки:

1. Абсорбционные методы очистки газовых выбросов. Типы абсорберов. Физическая абсорбция и хемосорбция. Эффективность абсорбции.

2. Статика абсорбции. Физическая абсорбция и хемосорбция. Задача определения концентрации CO_2 над его водным раствором (Задача № 1). Значение равновесной концентрации для процесса абсорбции.
3. Статика абсорбции. Задача определения предельного количества CO_2 , которое может поглотить данный объем воды (Задача № 2).
4. Статика абсорбции. Задача определения количества CO_2 , которое может поглотить данный объем воды из известного объема газа с заданной концентрацией CO_2 (Задача № 3).
5. Кинетика абсорбции. Скорость массопереноса.
6. Абсорбция. Определение параметров уравнения массоотдачи для разных скрубберов. Задача о пригодности данного скруббера для очистки газов данного источника.
7. Адсорбция. Промышленный адсорбер. Структура адсорбента.
8. Статика адсорбции. Изотерма адсорбции.
9. Кинетика адсорбции. Лимитирующая стадия.
10. Адсорбция. Модель фронтальной отработки слоя адсорбента.
11. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов. Активность катализаторов.
12. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов. Реакторы с неподвижным и кипящим слоем.
13. Кинетика катализа. Массоперенос. Лимитирующая стадия.
14. Схема каталитической очистки нитрозных газов.
15. Три модели массопереноса при абсорбции, их значение и применение для очистки газовых выбросов.
16. Уравнение аддитивности фазовых сопротивлений при абсорбции, его применение при расчетах абсорбционных процессов очистки газов.

Библиографический список

- Рамм В.М. Абсорбция газов. -М.: Химия, 1976. – 656 с.
- Сосновский В.И., Сосновская Н.Б., Степанова С.В. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов – Казань.: КГТУ, 2009. – 116 с.
- Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы – М.: Колос, 2009. – 183 с.
- Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.:Химия, 1984. – 591 с.
- Чоркендорф И., Наймантсвердрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика /пер. с англ.-М.: Изд. Дом «Интеллект», 2010. – 500 с.
- Коган В.Е., Литвинова Т.Е. Химическая кинетика и катализ – СПб.: ЛЕМА, 2015. –191 с.
- Романовский Б.В. Основы катализа. – М.: Бином, 2014. – 172 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Абсорбционный метод очистки газов.....	4
1.1. Статика абсорбции.....	8
1.2. Кинетика абсорбции.....	15
1.3. Определение параметров уравнения кинетики абсорбции.....	18
1.3.1. Поверхность сорбции – S.....	18
1.3.2. Коэффициенты массотдачи $\beta_{г}, \beta_{ж}$	19
1.3.3. Концентрации абсорбируемого реагента.....	21
1.4. Определение пригодности данного абсорбера для очистки газов от конкретного источника.....	23
2. Адсорбционные методы очистки газов.....	23
2.1. Статика адсорбции.....	25
2.2. Кинетика адсорбции.....	28
3. Каталитическое обезвреживание выбросов.....	32
3.1. Кинетика катализа.....	37
3.2. Каталитическая очистка нитрозных газов производства азотной кислоты.....	40
Вопросы для самоподготовки.....	41
Библиографический список.....	43

Учебное издание

Владимир Александрович Яковлев

Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Н.П.Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018 г., поз.42

Подп. к печати 24.05.18. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Печ.л. 3,0; 3,0 уч.-изд. л. 4,5

Тираж 100 экз. Изд. № 42, Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.