

**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

Л.Н. Григорьев, О.А. Шанова

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОЧИСТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ВЫБРОСОВ И СБРОСОВ**

Часть 2

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2018**

УДК 628 (075)

ББК 38.761.2я7

Т 338

Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов/
Л.Н.Григорьев, О.А. Шанова: учебное пособие; ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб.,
2018. Часть 2. - 53 с.

В учебном пособии изложены основные технологии процессов физико-химической очистки и обезвреживания выбросов в соответствии с рабочей программой дисциплины «Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов» предназначено для обучающихся всех форм обучения по направлениям: 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также для разработки курсовых работ и проектов и самостоятельной работы обучающихся по направлениям 18.03.02, 20.03.01, 18.04.02, 19.06.01.

Рецензенты: исполнительный директор ООО «Электроэкология»,
 канд. хим. наук Д.Ю. Батуренко;

 директор Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД,
 канд. хим. наук А.В.Лоренцсон.

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 № 2 от 10. 04.18).

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

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2018
© Григорьев Л.Н., Шанова О.А,
2018

1. Физико-химические основы очистки и обезвреживания выбросов

1.1. Общая классификация методов очистки и обезвреживания выбросов

Очистка и обезвреживание выбросов осуществляются с целью обеспечения установленных нормативов предельно допустимых выбросов (ПДВ) для конкретного источника (источников) и загрязняющего вещества (ЗВ). Применение методов очистки выбросов предполагает переход ЗВ из парогазовой смеси (ПГС) в жидкую (абсорбция) или твердую (адсорбция) фазы. При осуществлении методов обезвреживания ЗВ претерпевает химические превращения с образованием менее вредных веществ. Например, при окислении сероводорода ($\text{ПДК}_{\text{мр}}=0.008 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$), содержащегося в ПГС, происходит образование диоксида серы ($\text{ПДК}_{\text{мр}}=0.5 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$); при глубоком окислении паров толуола продуктами реакции являются пары воды и диоксид углерода.

В настоящее время в промышленности применяются следующие методы очистки и обезвреживания отходящих газов: конденсационный, абсорбционный, адсорбционный, биохимический, термическое и каталитическое дожигание, комбинированные методы. Каждому из методов присущи определенные недостатки и преимущества, характерная область применения. Выбор метода очистки выбросов осуществляется, исходя из сравнительного анализа известных методов с учетом информации о преимуществах и недостатках методов применительно к конкретному источнику выделения ЗВ и источнику выбросов.

Для выбора метода очистки и обезвреживания необходимо иметь информацию об условиях образования выбросов, их объеме, составе и свойствах загрязняющих веществ, потребности в них или образующихся продуктах. Такая задача представляется сложной и решается применительно к конкретным условиям. Однако, общие рекомендации по применению того

или иного метода могут быть предложены, исходя из накопленного теоретического опыта.

Конденсационный метод. В типовых системах очистки парогазовых смесей (ПГС) метод конденсации является, как правило, вспомогательным. Применение его как самостоятельного метода для очистки выбросов от паров органических веществ возможно только для сравнительно высоких концентраций их в очищаемых выбросах; минимальные значения концентрации ЗВ должны быть выше значений их в состоянии насыщения, что, как правило, соответствует 20-25 г·м⁻³. Однако метод может быть использован и для целей санитарной очистки выбросов от хорошо растворимых в воде паров и газов.

При конденсации паров воды (основного компонента ПГС, в состав которой входят также, например, щелочной аэрозоль и диоксид серы) в момент формирования капли на охлаждаемой поверхности имеет место локальная высокая концентрация воды, в которой происходит растворение газообразных ЗВ и химическое взаимодействие их с активным компонентом - продуктом конденсации щелочного аэрозоля. При этом создаются условия массопередачи, обеспечивающие извлечение ЗВ с эффективностью, достигаемой при использовании абсорбционного метода (см. ниже).

Можно допустить, что аналогично тому, как это имеет место в абсорбционной технике, при извлечении из ПГС диоксида серы, сероводорода и других газов путем их «соконденсации» с парами воды процесс характеризуется сопротивлением массоотдаче как со стороны газовой, так и жидкой фаз. Иначе говоря, можно считать, что в рассматриваемом случае справедливо уравнение аддитивности фазовых сопротивлений.

В процессе конденсации паров воды при отсутствии в ПГС щелочного аэрозоля также присутствует сопротивление процессу массопередачи со стороны обеих фаз, но большим по величине является сопротивление со стороны газовой фазы.

При конденсации в присутствии щелочного аэрозоля сопротивление со стороны жидкой фазы практически минимально.

Абсорбционный метод очистки широко применяют при очистке выбросов от парогазообразных веществ кислого или щелочного характера (SO_2 , NO_2 , H_2S , Cl_2 , ClO_2 , HF , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , NH_3 , NaOH , Na_2SO_3 и др.). В качестве абсорбентов используют, соответственно, водно-щелочные и водно-кислотные растворы и суспензии, которыми могут быть, в частности, технологические растворы, оборотные или сточные воды, а также техническая вода. Для очистки выбросов от паров органических веществ, в том числе и хорошо растворимых в воде, абсорбционный метод применяется реже.

Адсорбционный метод целесообразно применять для очистки выбросов, загрязненных парами органических и неорганических веществ. Для несложных по составу выбросов с концентрацией загрязняющих веществ (ЗВ) не менее $1,5 - 2,0 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ метод позволяет наряду с очисткой выбросов осуществлять рекуперацию или утилизацию загрязняющих веществ. Для сложных по составу выбросов и низких концентрациях ЗВ адсорбционный метод применяют в сочетании с термическим. Адсорбционный метод применяют также и для очистки выбросов от газообразных примесей с их рекуперацией или утилизацией (SO_2 , H_2S , HF и др.).

Метод каталитического дожигания находит широкое применение для обезвреживания выбросов от CO , NO_x , SO_2 , H_2S , а также паров органических веществ. Метод сжигания органических веществ в пламени применяется реже и, в основном, для обезвреживания достаточно концентрированных ($\geq 3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$) и небольших по объему выбросов.

1.2. Основы абсорбционного метода очистки

В этом и последующих разделах основы метода очистки рассматриваются с позиции использования закономерностей процесса очистки при выборе конструкции газоочистного аппарата и расчета его основных технологических параметров.

При выборе абсорбера обычно исходят из конкретных условий; однако, для объективного решения вопроса целесообразно использовать теоретические и инженерные представления о процессе абсорбции, в частности, при выборе типа абсорбента и условий его использования, определении эффективности очистки, удельного расхода абсорбента, расчете гидродинамического режима и объема абсорбера.

В целом для практического использования абсорбционного метода необходимо иметь информацию о статике и кинетике абсорбции и гидродинамических условиях реализации процесса.

Следует различать абсорбцию, протекающую по физическому и хемосорбционному механизмам.

При физической абсорбции очистка выбросов осуществляется за счет, в основном, растворения загрязняющего вещества в подходящей жидкости. При хемосорбции растворенное ЗВ химически взаимодействует с активным компонентом жидкости (абсорбента). Хемосорбция обеспечивает более высокую эффективность процесса и наиболее широко применяется в промышленности. В качестве активного компонента абсорбентов обычно используют водные растворы щелочных или кислотных соединений; непосредственно вода, как абсорбент, используется для абсорбции хорошо растворимых ЗВ, например, NH_3 , HCl , HF и др.

1.2.1. Статика абсорбции

Статика абсорбции, т.е. равновесие в двухфазной системе газ - жидкость, определяет условия абсорбции, которые достигаются обычно при сравнительном длительном соприкосновении газовой и жидкой фаз. Эти равновесные условия определяются термодинамическими свойствами загрязняющего вещества и абсорбента и зависят от состава фаз, температуры и давления.

При физической абсорбции равновесие между концентрациями ЗВ в газовой (y) и жидкой (x) фазах характеризуется константой фазового распределения (равновесия) m ($m_{yx} = \frac{y}{x}$).

В зависимости от способа выражения состава фаз константа m может быть безразмерной или размерной. В расчетах абсорбционных процессов используют константу m со следующими индексами: m_{yx} , m_{px} , m_c , m_{pc} . При

$$\text{этом } m_{yx} = \frac{y}{x}, m_{px} = \frac{p}{x}, m_{pc} = \frac{p}{\tilde{n}_c}, m_{\tilde{n}} = \frac{\tilde{n}_A}{\tilde{n}_c};$$

здесь в знаменателе представлены концентрации свободно растворимого ЗВ в жидкой фазе, соответственно в мольных долях и в виде объемной концентрации ($\tilde{n}_c \cdot \text{л}^{-3}$, $\tilde{n}_A \cdot \text{л}^{-3}$), в числителе - концентрации ЗВ, равновесные соответствующей концентрации их в жидкой фазе, соответственно, в мольных долях, единицах давления в виде объемной концентрации ($\tilde{n}_c \cdot \text{л}^{-3}$, $\tilde{n}_A \cdot \text{л}^{-3}$).

По физическому смыслу константа m , например, в виде m_{px} , представляет некоторое фиктивное экстраполированное давление насыщенного пара чистого компонента. Для разбавленных растворов m_{px} зависит от температуры и не зависит от общего давления и концентрации ЗВ в растворе. Константа m_{yx} зависит от температуры и общего давления; от концентрации растворенного ЗВ величина m_{yx} также не зависит.

Если абсорбент содержит кроме данного ЗВ другие ЗВ или характерные для абсорбента растворенные соединения (химически не реагирующие с данным ЗВ), значение константы m повышается. Для абсорбентов, содержащих электролиты с концентрацией ниже 3 кмоль/м³ константу m можно рассчитывать по формуле:

$$m = \frac{m_0}{1 - (K_{\tilde{A}} + K^- \cdot Z^+ + K^+ \cdot Z^-) \cdot C^{0.75}}, \quad (1)$$

где m_0 - константа фазового равновесия в системе газ - вода; C - концентрация электролита; Z^+ , Z^- - валентности положительных и отрицательных ионов; $K_{\tilde{A}}$, K^+ , K^- - поправочные коэффициенты, учитывающие, соответственно, присутствие растворенного газа,

отрицательных и положительных ионов (приводятся в справочной литературе).

В общем случае для раствора с ионной силой μ и концентрацией C растворенных недиссоциированных молекул снижение растворимости характеризуется зависимостью

$$\ln \frac{m}{m_0} = b \cdot \mu + b' \cdot C, \quad (2)$$

где b и b' - постоянные, зависящие от природы добавочного компонента и растворителя и определяемые опытным путем.

Константа m не зависит от механизма абсорбции - физического или хемосорбции. Однако следует учитывать, что при хемосорбции концентрация свободно растворенного парогазообразного ЗВ в абсорбенте будет ниже, чем при физической абсорбции вследствие химической реакции ЗВ с активным компонентом абсорбента. При этом равновесная концентрация ЗВ в газовой фазе может быть определена путем совместного решения уравнений физического равновесия в системе газ - абсорбент и равновесия химической реакции растворенного ЗВ с активным компонентом абсорбента:

$$y_A^* = m_{yx} \cdot x_A, \quad (3)$$

$$\text{где } x_A = \left[\frac{x_M^m \cdot x_N^n}{K \cdot x_B^b} \right]^{1/a}, \quad (4)$$

здесь K - константа равновесия реакции;

$aA + bB \leftrightarrow mM + nN$ (A - свободно растворенное ЗВ).

Из отмеченного нетрудно видеть, что равновесная концентрация ЗВ над абсорбентом при том же значении m в случае хемосорбции будет ниже, чем при физической абсорбции. Этим, собственно, и обусловлено широкое применение хемосорбции в промышленности.

В абсорбционной технике константа m используется для оценки активности абсорбента. Из двух абсорбентов более активным является тот, для которого в конкретной системе значение m меньше, и чем меньше, тем он активнее. Кроме того, константа m может быть использована при расчете

эффективности очистки (η) при заданном удельном расходе абсорбента или минимального удельного расхода абсорбента (l_0) при заданной эффективности очистки:

$$m = \frac{l_0}{k \cdot \eta}, \quad (5)$$

где k - коэффициент запаса.

Следует отметить, что применение выражения (5) предполагает наличие бесконечно большой поверхности контакта фаз.

В инженерных расчетах параметр l_0 определяют из уравнения материального баланса процесса абсорбции, решение которого записывается в виде:

$$l_0 = \pm \frac{y_0 - y_k}{x_0 - x_k}, \quad (6)$$

где y_0, y_k - концентрации ЗВ в газовой фазе, соответственно, на входе в абсорбер и выходе из него; x_0, x_k - концентрации ЗВ в жидкой фазе, соответственно, со стороны входа потока газа в абсорбер и выходе из него; знак "+" означает противоточное движение фаз абсорбере, знак "-" - противоточное.

Из выражения (6) следует, что l_0 существенно зависит от величины концентрации ЗВ в абсорбенте, выходящем из абсорбера.

При хемосорбции величина l_0 меньше, чем при физической абсорбции и также определяется из уравнения материального баланса в виде:

$$l_0 = \pm \frac{(y_0 - y_k) \cdot q}{B_0}, \quad (7)$$

где q - число кмоль активного компонента абсорбента на 1 кмоль растворенного ЗВ; B_0 - начальная концентрация активного компонента.

Из выражения (7) можно сделать вывод, что величина l_0 существенно зависит от концентрации активного компонента абсорбента.

Константа m имеет существенное значение и при расчете кинетических параметров процесса абсорбции, о чем будет отмечено ниже.

1.2.2. Кинетика физической абсорбции

Абсорбция представляет собой сложный процесс. Перенос вещества из газовой фазы в жидкую (массопередача) при абсорбции включает следующие стадии: перенос вещества в пределах газовой фазы до границы поверхности раздела фаз со стороны газа (массоотдача в газовой фазе), перенос вещества через поверхность раздела фаз, перенос вещества от границы раздела фаз со стороны жидкости вглубь жидкой фазы (массоотдача в жидкой фазе), сопровождающийся химической реакцией его с активным компонентом фазы.

Основным уравнением массопередачи при физической абсорбции является уравнение аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m_{yx}}{\beta_x}, \quad (8)$$

где K_y - объемный коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе; β_y, β_x - объемные коэффициенты массоотдачи, соответственно, в газовой и жидкой фазах.

Левая часть уравнения (8) представляет собой общее сопротивление массопередаче, правая часть включает сопротивление массоотдаче со стороны, соответственно, газовой и жидкой фаз. Существенная роль в уравнении (8) принадлежит константе m : при малых значениях, например, m_{yx} ($m_{yx} \ll 1$) сопротивлением жидкой фазы можно пренебречь ($K_{yi} \approx \beta_{yi}$). При условии $\beta_x \ll \beta_y$ можно пренебречь сопротивлением газовой фазы.

Косвенно сопротивление процессу массоотдаче зависит от концентрации ЗВ. В общем случае можно сказать, что при малых значениях ЗВ в выбросах в атмосферу сопротивление процессу в основном сосредоточено в газовой фазе, при больших концентрациях - в жидкой фазе. Однако, практически, нередко встречаются случаи, когда необходимо учитывать сопротивление обеих фаз.

Коэффициент массоотдачи β представляет собой количество вещества (W), переносимое в пределах фазы в единицу времени через единицу поверхности (F) при средней движущей силе (Δ_{cp}), равной единице; $\beta = W \frac{W}{\Delta_{\bar{n}\delta} \cdot F}$. В инженерных расчетах часто используют условные значения β , отнесенные к единице рабочего объема абсорбера; при этом величина β для газовой фазы обозначается - β_y , для жидкой фазы - β_x . Средняя движущая сила абсорбции (Δ_{cp}) представляет собой следующее соотношение:

$$\Delta_{\bar{n}\delta} = \frac{y_0 - y_k}{N_{0\bar{A}}}, \quad (9)$$

где $N_{0\bar{A}}$ - число единиц переноса - это элемент абсорбера, в котором изменение значения концентрации ЗВ в одной из фаз (в данном случае в газовой) равно Δ_{cp} в пределах данного элемента. Другими словами, $N_{0\bar{A}}$ характеризует эффективность извлечения ЗВ из газовой фазы в пределах элементарного объема абсорбера.

Коэффициент массопередачи является одной из основных величин, используемых при проектировании абсорберов. По величине коэффициентов массопередачи (рассчитанных по газовой (K_y) или жидкой (K_x) фазам) определяют объем активной (рабочей) части абсорбера, необходимой для обеспечения заданной эффективности очистки:

$$V = \frac{G \cdot N_{0\bar{A}}}{K_y}, \quad (10)$$

$$V = \frac{L \cdot N_{0\bar{A}}}{K_x}, \quad (11)$$

где G , L - объемный расход, соответственно, газового потока и абсорбента.

Для определения коэффициента массопередачи, как это следует из выражения (8), необходимо рассчитать коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах. Для их расчета используют представления о механизме

процесса абсорбции. Ниже рассматриваются наиболее известные модели переноса массы при абсорбции.

Загрязняющее вещество переносится в пределах фазы путем молекулярной, конвективной и турбулентной диффузией. Молекулярная диффузия представляет собой перенос вещества в молекулярном виде вследствие беспорядочного движения молекул и оценивается уравнением Фика:

$$W = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dz}, \quad (12)$$

где F - поверхность, через которую переносится ЗВ; c - концентрация ЗВ; z - направление переноса ЗВ; W - количество переносимого ЗВ.

Конвективный перенос ЗВ включает следующие составляющие:

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial z^2} - \omega \cdot \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y} - N, \quad (13)$$

где $D \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial z^2}$ - количество ЗВ, переносимое путем молекулярной диффузии; $\omega \cdot \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y}$ - количество ЗВ, переносимое путем выноса его движущей средой (непосредственно конвективная составляющая); N - количество ЗВ, выводимое из системы путем химического взаимодействия с активным компонентом жидкой фазы (учитывается только при хемосорбции); τ - время; y - направление движения фазового потока, обычно z перпендикулярно y .

Процесс турбулентной диффузии предполагает перенос вещества движущимися частицами среды, участвующими в турбулентных пульсациях, и может быть оценен видоизмененным уравнением Фика:

$$W = -(D + D') \cdot \frac{\partial \tilde{n}}{\partial z}, \quad (14)$$

где D' - коэффициент турбулентной диффузии.

Следует отметить, что для газов $D'_{\tilde{A}} \geq 100 \cdot D_{\tilde{A}}$, а для жидкостей $D'_{\tilde{A}} \geq 10^5 \tilde{A} \alpha$. Величина D' в основном определяется значением линейной скорости фазового потока.

Перенос ЗВ от границы раздела фаз (газовой) вглубь другой фазы (жидкой) обычно рассматривают на основе уравнения конвективной диффузии (13) с граничным условием:

$$\beta \cdot \Delta = -D \cdot \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad (15)$$

где Δ - движущая сила; $\Delta = C_p - C$ (C_p , C - концентрация ЗВ, соответственно, на поверхности раздела фаз и в потоке фазы).

Имеются частные решения уравнения (13).

Пленочная модель абсорбции. Пленочная модель физической абсорбции предполагает, что с обеих сторон от поверхности контакта фаз имеются неподвижные или ламинарно движущиеся пленки разной толщины (рис.1). При этом считается, что концентрация ЗВ в обеих фазах постоянна, а изменение ее имеет место только в пленках путем молекулярной диффузии. Процесс предполагается стационарным, конвективным членом в уравнении (13) пренебрегают. Исходя из отмеченных допущений, уравнение (13) приобретает вид:

$$D \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial z^2} = 0. \quad (16)$$

Интегрирование уравнения (16) при граничном условии (14) приводит к выражению:

$$\beta_y = \frac{D_{\tilde{A}}}{Z_{\tilde{A}}}, \beta_x = \frac{D_{\alpha}}{Z_{\alpha}}, \quad (17)$$

где D_{Γ} и $D_{жс}$ - коэффициенты молекулярной диффузии в газовой и жидкой фазах, соответственно.

Выражение (17) не имеет практического значения, так как не дает решения для определения величины толщины пленки z и не учитывает влияние движения фаз вблизи поверхности раздела. Однако оно дает

возможность оценить влияние на скорость массоотдачи таких факторов, как скорость газового или жидкого потоков, температура, вязкость фазы и др.

Модель пограничного слоя. Процесс также, как и в предыдущей модели, считают стационарным. При этом учитывают конвективную составляющую, что приводит уравнение (13) к виду:

$$D \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial z^2} - \omega \cdot \frac{\partial \tilde{n}}{\partial y}. \quad (18)$$

Согласно этой модели (рис.1а) для турбулентного движения вблизи поверхности раздела фаз существует диффузный вязкий слой толщиной z' , в котором происходит затухание турбулентных пульсаций по мере приближения к поверхности. При этом коэффициент D' уменьшается, а у самой поверхности $D'=0$, где уже преобладает перенос путем модельной диффузии. Вследствие отмеченного, диффузный слой не обладает четко выраженной границей, что и видно на рис.1а (пунктирная линия).

Решением уравнения (18) является:

$$\beta_y = \frac{D_{\tilde{A}} \cdot Pr_{\tilde{A}}^{0.5}}{z'_{\tilde{A}}} \text{ или} \quad (19)$$

$$\beta_x = \frac{D_{\tilde{E}} \cdot Pr_{\tilde{E}}^{0.5}}{z'_{\tilde{E}}},$$

где Pr - критерий Прандтля, $Pr = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$, (μ, ρ - соответственно, динамическая вязкость и плотность фазы).

К сожалению, данная модель, несмотря на более широкое представление процесса, не дает возможности рассчитать величину коэффициента массоотдачи без проведения специальных гидродинамических исследований с целью определения z' .

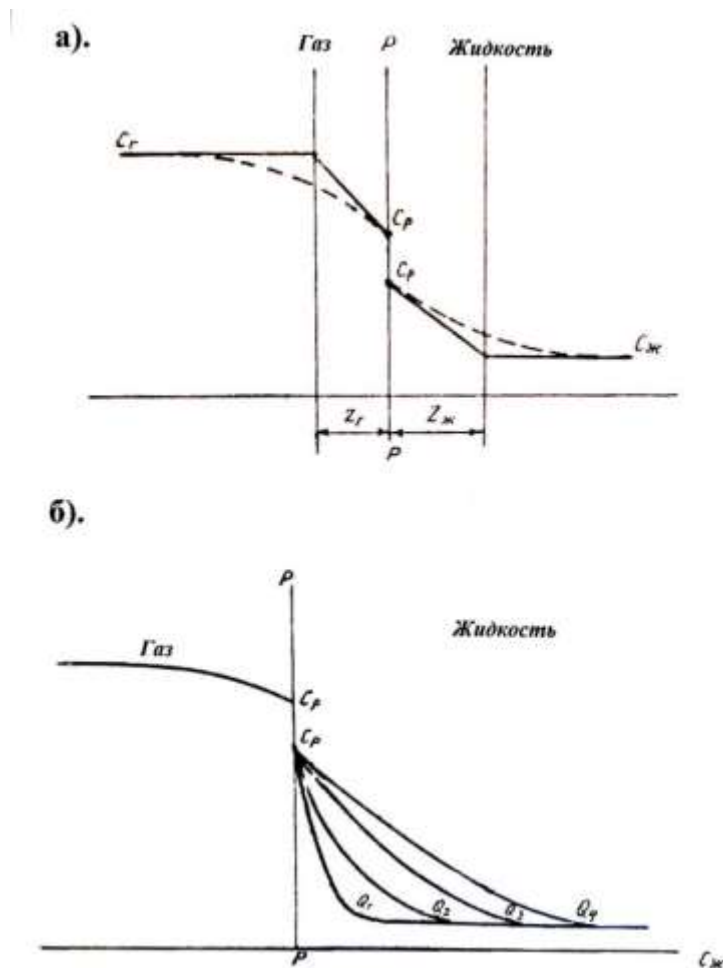


Рис. 1. Распределение концентраций ЗВ в фазах:

а - по пленочной модели (сплошная линия) и модель диффузного слоя (пунктирная линия); $p-p$ - поверхность раздела фаз; $z_g-z_{ж}$ - толщина пленки со стороны, соответственно, газовой и жидкой фаз; б - по модели обновления поверхности.

Модель обновления поверхности. Согласно этой модели (рис.1б), турбулентные пульсации постоянно подводят к поверхности раздела фаз свежую жидкость и смывают порции жидкости с физически или хемосорбированным газом. Т.е. каждый элемент поверхности взаимодействует с газом в течение некоторого времени θ , после чего этот элемент обновляется. Процесс диффузии предполагается нестационарным, а время контакта минимальным, конвективной составляющей пренебрегают.

В математической форме модель физической абсорбции имеет вид:

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \theta} = D \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial z^2}. \quad (20)$$

При граничных условиях:

$$\begin{aligned} z = 0, \theta \geq 0, C &= C_p, \\ z = \infty, \theta \geq 0, C &= C_{ae}, \\ z = 0, \theta = 0, C &= C_{ae}. \end{aligned} \quad (21)$$

Наиболее известным решением уравнения (20) является:

$$\beta_x = 1,128 \cdot \sqrt{\frac{D_{ae}}{\theta}}. \quad (22)$$

Модель обновления поверхности применима только для расчета коэффициента массопередачи в жидкой фазе и имеет практическое значение. Время контакта θ может быть реально определено для всех типичных конструкций абсорберов.

Следует отметить, что в инженерных расчетах процесса абсорбции и, в частности, при расчете коэффициента массопередачи, в основном, используют экспериментальные данные.

1.2.3. Кинетика хемосорбции

В случае химической реакции в жидкой фазе уравнение (8) приобретает вид:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m_{yx}}{\beta'_x}, \quad (23)$$

где β'_x - коэффициент массопередачи при хемосорбции, $\beta'_x = \alpha \cdot \beta_x$ (α - коэффициент ускорения абсорбции вследствие химической реакции).

Уравнение (13) при протекании химической реакции имеет вид:

$$\frac{\partial \tilde{n}_{ae}}{\partial \theta} = D_{ae} \cdot \frac{\partial^2 \tilde{n}_{ae}}{\partial z^2} - N, \quad (24)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \theta} = D_B \cdot \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} - qN, \quad (25)$$

где B - концентрация активного компонента; $C_{жс}$ - концентрация свободно растворенного ЗВ; q - число кмоль B , расходуемых при реакции с 1 кмоль растворенного ЗВ.

$$N = f(c_{\alpha}, B). \quad (26)$$

Решение системы (25) возможно только при принятии ряда допущений, в частности, на основе вышерассмотренных моделей. При этом $\alpha = f(R, M)$. Здесь R - кинетический параметр, представляющий собой отношение скорости реакции в пленке к скорости диффузии ЗВ через пленку; M - представляет собой отношение скоростей диффузии ЗВ и активного компонента абсорбента В через пленку:

$$R = \frac{l}{\beta_x} \cdot \sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot D_{\mathcal{A}} \cdot K \cdot C_p^{m-1} \cdot B^n}, \quad (27)$$

$$M = B \cdot \frac{D_B}{q} \cdot C_p \cdot D_{\mathcal{A}}, \quad (28)$$

где K - константа скорости реакции в жидкой фазе; m, n - порядок реакции, соответственно для ЗВ и активного компонента B .

Исходя из пленочной концепции абсорбции, можно выделить три области, для которых возможно решение системы (25):

- область $R \ll 1$, где $\alpha \approx 1$, так как химическая реакция протекает медленно и преобладает физическая абсорбция;
- область $M \gg R \gg 1; (\frac{M}{R} > 5)$. В этой области $\alpha \approx R$ (быстрые реакции);
- область $R \gg M, (R > 5M) \alpha \approx M+1$ (мгновенные реакции).

1.2.4. Оценка эффективности процесса абсорбции

Эффективность - один из параметров, используемый для оценки работы газоочистного оборудования.

Для условий равновесной абсорбции эффективность процесса оценивается по величине коэффициента извлечения (η):

$$\eta = \frac{y_0 - y_k}{y_0 - y^*(x)}, \quad (29)$$

где $y^*(x)$ - концентрация ЗВ, равновесная с концентрацией ЗВ в поступающем в абсорбер абсорбенте.

При $y^*(x)=0$ выражение (29) приобретает вид, обычно используемый в практике:

$$\eta = \frac{y_0 - y_k}{y_0} = \left(1 - \frac{y_k}{y_0}\right). \quad (30)$$

В реальных условиях величина η зависит от условий абсорбции: конструкции абсорбера, типа абсорбента, l_0 , $N_{ог}$, кинетических и гидродинамических параметров процесса.

Эффективность санитарной очистки сравнительно низкоконтрированных газов при интенсивном перемешивании жидкой фазы может быть оценена по формулам:

$$\eta = 1 - \exp\left(-K_y \cdot \frac{V}{Q}\right) \quad (31)$$

или

$$\eta = 1 - \exp\left(-K_y \cdot \frac{H}{\omega}\right), \quad (32)$$

где H , V - соответственно высота и объем активной части абсорбера.
 Q, ω - соответственно, расход и скорость газового потока.

При отсутствии сопротивления жидкой фазы:

$$\eta = 1 - \exp\left(-V \cdot \frac{\beta_y}{Q}\right). \quad (33)$$

При отсутствии сопротивления газовой фазы:

$$\eta = 1 - \exp\left(-V \cdot \frac{\beta_x}{Q \cdot m_{yx}}\right) \quad (34)$$

или

$$\eta = 1 - \exp\left(-V \cdot \beta_x \cdot \frac{l_0}{A}\right), \quad (35)$$

где A - абсорбционный фактор, $A = \frac{l_0}{m_{yx}}$.

Из вышеприведенных выражений следует, что для достижения требуемой эффективности очистки газов абсорбционным методом необходимо выбирать конструкции абсорбера с учетом требуемого гидродинамического режима его работы (параметр "w"), удельного расхода и свойств абсорбента, объема очищаемого газа, величины коэффициента массопередачи (или составляющих его β_y, β_x).

1.3. Основы адсорбционного метода очистки

Адсорбционная очистка газов заключается в пропускании их через слой твердого пористого материала (адсорбента) при относительно невысоких температурах. Процесс адсорбции может протекать по физическому и хемосорбционному механизмам.

Физическая адсорбция обуславливается проявлением сил межмолекулярного взаимодействия, источником которых являются ориентационный (для полярных молекул), индукционный (для неполярных молекул) и дисперсионный (взаимодействие мгновенных диполей) эффекты. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно с выделением тепла.

Хемосорбция включает в себя стадии физической адсорбции и химического взаимодействия адсорбированного ЗВ с активными по отношению к нему функциональными группами адсорбента. При хемосорбции имеет место перераспределение электронов взаимодействующих компонентов с образованием нового соединения, т.е. химическая реакция, сопровождающаяся, обычно, значительно большим, чем при физической адсорбции, выделением тепла. Хемосорбция более эффективна в определенном интервале температур, как правило, более высоких, по сравнению с протеканием процесса по физическому механизму.

Адсорбенты, применяемые для очистки выбросов, характеризуются наличием следующих типов пор: микро-, мезо- (переходных) и макропор. Размер микропор соизмерим с размерами адсорбируемых молекул – 0,5÷1,0 нм. Суммарный объем микропор промышленных адсорбентов обычно не превышает 0,5 см³·г⁻¹. Наличие в адсорбенте микропор определяет, в основном его активность (для веществ, размер молекул которых соизмерим с размером пор); чем больше количество микропор, тем более активен адсорбент. Адсорбция ЗВ происходит в объеме микропор. Эффективные радиусы мезопор составляют 1,5÷200,0 нм. Мезопоры также обуславливают активность адсорбента. При этом адсорбция ЗВ происходит на поверхности мезопор. Макропоры - наиболее крупные поры, их размер превышает 200,0 нм. Эти поры играют, в основном, роль транспортных путей.

В промышленности для очистки выбросов в качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, силикагели, алюмогели и др. В практике санитарной очистки выбросов наиболее распространены активные (активированные) угли, характеризующиеся достаточно большим объемом микропор.

Применение активных углей наиболее эффективно для улавливания из газов неполярных ЗВ; полярные ЗВ адсорбируются менее эффективно.

Для практического использования адсорбционного метода необходимо располагать информацией о статике, кинетике и динамике адсорбции.

1.3.1. Статика адсорбции

Статика адсорбции изучает равновесие в системе адсорбтив (ЗВ в газовой фазе) - адсорбат (ЗВ в твердой фазе). Основным уравнением статике адсорбции является

$$\alpha = f(C, T), \quad (36)$$

где α - величина адсорбции, т.е. количество адсорбтива, поглощенное единицей массы или объема адсорбента; C - концентрация (или парциальное давление пара, P) адсорбтива в газовом потоке; T - температура.

При постоянной температуре уравнение (36) получает вид

$$\alpha = f(C), \quad (37)$$

и известно как уравнение изотермы адсорбции. Изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента и дает возможность объективно выбрать условия проведения процесса очистки. Известны пять типов изотерм адсорбции (рис.2), каждый из которых характерен для различных по пористости и взаимодействию на поверхности адсорбентов.

В практике санитарной очистки обычно низкоконцентрированных выбросов наибольшее значение имеет изотерма первого типа. Эта изотерма справедлива для большинства систем адсорбтив-адсорбат, применяемых в технике защиты атмосферного воздуха, для различных по соотношению пор адсорбентов.

Основной задачей статики адсорбции является расчет равновесий для различных систем адсорбтив-адсорбат с целью выбора наиболее активного адсорбента. Адсорбент считается тем более активным, чем круче вид изотермы адсорбции.

Для микропористых адсорбентов такая задача решается с помощью уравнения Дубинина – Радушкевича:

$$\alpha = \frac{W}{v} \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{T}{\beta} \cdot \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right], \quad (38)$$

которое является частным случаем уравнения Дубинина – Астахова:

$$\alpha = \frac{W}{v} \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{T}{\beta} \cdot \lg \frac{P_s}{P} \right)^n \right], \quad (39)$$

где W - предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор; v - мольный объем адсорбата в жидком состоянии при данной температуре; P_s, P - давление, соответственно, насыщенного пара и пара адсорбтива; B - структурная константа, отражающая преобладающий размер микропор: чем мельче микропоры, тем меньше значение B ; β - коэффициент подобия, представляющий собой отношение характерных параметров, например, плотности адсорбируемых молекул и молекул стандартного пара

или газа (для газов в качестве стандартного принят азот, для паров – бензол; значения β приводятся в специальной литературе); n - показатель степени ($2 < n < 2$).

Уравнение (39) часто представляют в виде:

$$a = a_{np} \cdot \exp\left[\frac{-A}{E}\right]^n, \quad (40)$$

где a_{np} – предельная величина адсорбции; A - мольная работа адсорбции ($= R \cdot T \cdot \ln(P_0/P)$), E – характеристическая энергия ($E = 2,3 \cdot R/\sqrt{B}$).

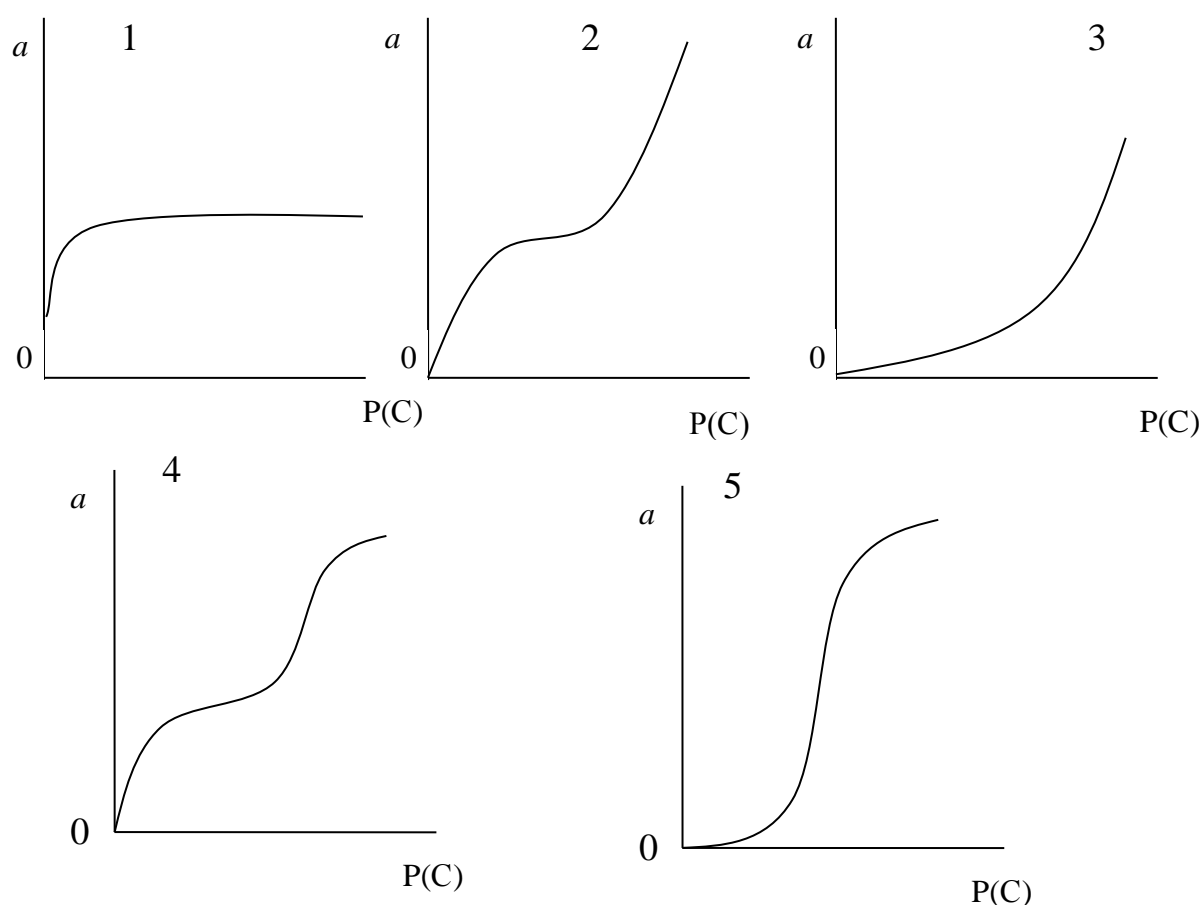


Рис.2. Типы изотерм адсорбции

Уравнения (38-40) выведены для микропористых адсорбентов, исходя из представлений о микропорах как областях пространства, соизмеримых с адсорбируемыми молекулами. Отсюда следует, что при физической адсорбции во всем пространстве микропор действуют адсорбционные силы. Малая величина пространства обуславливает его объемное заполнение.

Адсорбированное вещество в микропорах можно рассматривать как сильно сжатую жидкость.

Используя уравнение (37)-(40), можно по данным изотермы адсорбции на конкретном адсорбенте стандартного пара (газа) или любого другого вещества, для которого известны β и P_s , рассчитать изотерму адсорбция заданного ЗВ на данном адсорбенте при любой температуре. При этом достаточно найти значение параметров W и B для данного адсорбента; они находятся путем представления точек известной изотермы 1-го типа в координатах

$$\lg(a \cdot v) = 0.434 \cdot [T^2 \cdot \lg(\frac{P_s}{P})^2] \quad (41)$$

или

$$\lg a = \varphi \cdot 0.43 \cdot [\lg \frac{P_s}{P}]^3 \quad (42)$$

При этом из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (рис. 3, линия для угля СКТ), находят параметр $\lg a_{np}$, а по углу наклона прямой к оси абсцисс находят параметр B ($\operatorname{tg} \alpha = 0.434 \cdot (B/\beta^2)$). параметр $W = a_{np} \cdot v$.

Следует отметить, что уравнение (38) с достаточной точностью справедливо для расчета изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах. При наличии макро - и переходных пор в адсорбенте точность уравнения (38) снижается. Кроме того, в области низких концентраций ЗВ, значения которых соответствуют (50÷ 100) ПДК_{мр} и ниже, для некоторых адсорбентов и ЗВ имеют место отклонения от прямолинейной зависимости в логарифмических координатах уравнения Дубинина - Радускевича; при этом зависимость (42) представляет собой ломаную линию – вогнутую (рис.3) или выпуклую (рис.4) относительно оси абсцисс, которая может быть во многих случаях выровнена путем подбора значения для показателя n . Линейные участки ломаных линий в области малых концентраций у вогнутых изотерм имеют угол наклона больше, а у выпуклых изотерм меньше угла наклона прямой, расположенной в области более высоких концентраций ЗВ.

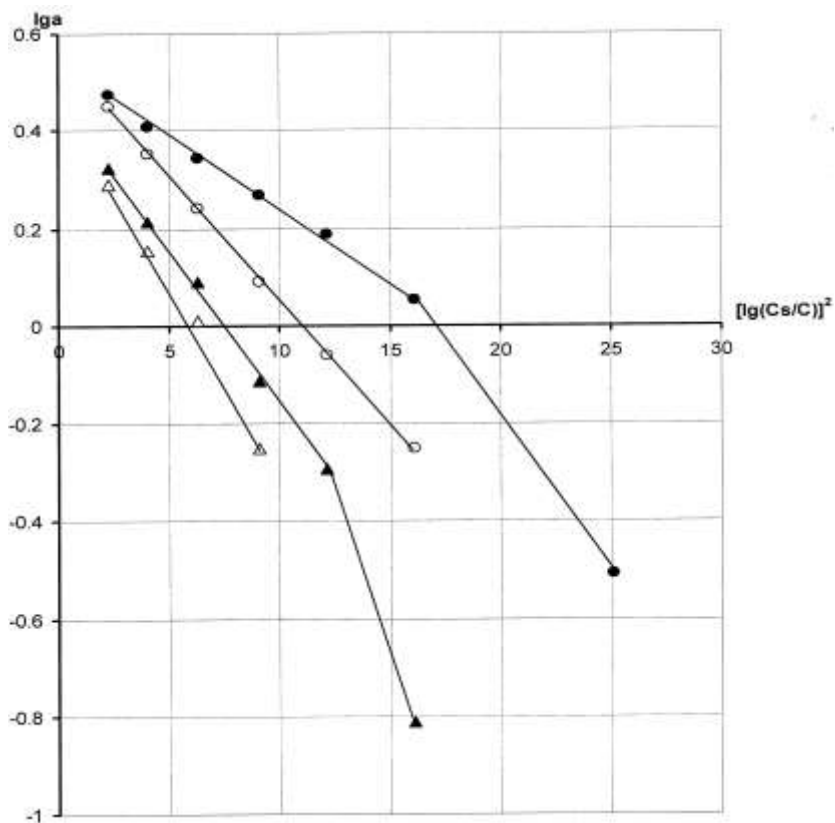


Рис.3. Изотермы адсорбции паров спирта изобутилового при 298 К на углях: Δ - СКТ; \blacktriangle - АР-3; \circ - АРТ-2; \bullet - СКТ-4

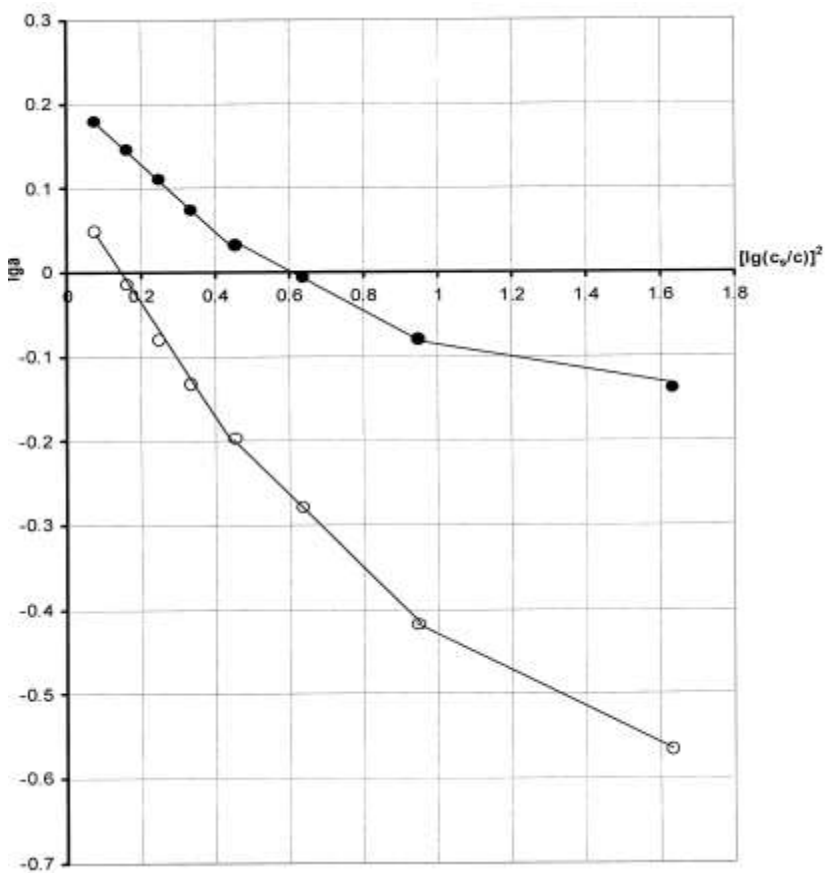


Рис.4. Изотермы адсорбции диоксида серы при 298 К: \bullet - АР-3; \circ - СКТ.

Обычно принято считать, что увеличение угла наклона обусловлено протеканием адсорбции в более узких микропорах. Однако это положение не является однозначным, поскольку наблюдаемое при адсорбции в более узких порах ($n > 2$) понижение константы B и, следовательно, повышение кажущейся энергии адсорбции, возможно и за счет хемосорбционного эффекта. Для выравнивания ломаных изотерм адсорбции при меньшем угле наклона линий, расположенных в области меньших значений концентраций ЗВ, подбирают значения $n < 2$; уменьшение угла наклона, вероятнее всего, обусловлено с одной стороны, наличием в адсорбенте нескольких структур с различными размерами микропор, а с другой - существенным вкладом хемосорбционного эффекта. При $n > 2$ величину W определяют, как показано выше, для выровненной изотермы; при $n < 2$ величина W рассчитывается как сумма отрезков, отсекаемых на оси ординат отдельными прямыми.

Можно сказать, что при $n = 1$ уравнение (39) преобразуется по форме в уравнение Фрейндлиха.

В.М. Кисаровым предложено уравнение изотермы, которое базируется на уравнении Ленгмюра, дополнительно учитывая силы притяжения между молекулами адсорбата и силы притяжения их поверхностью противоположных стенок адсорбента (микропористого):

$$a = \frac{A \cdot B \cdot \left(\frac{P}{P_s}\right)^n}{1 + B \cdot \left(\frac{P}{P_s}\right)^n}, \quad (43)$$

где $A = \frac{W_{II}}{v}$, (W_{II} - предельный адсорбционный объем без той его части, в которой может происходить капиллярная конденсация);

$$n = \frac{k \cdot T}{\beta}, \quad (k - \text{константа, в широком интервале } P/P_s \text{ (} 10^{-7} - 10^{-5} \div 0,8 - 1,0)$$

$k = 1,16 \cdot 10^3$).

При достаточно больших значениях A , т.е. при степени заполнения адсорбционного объема, далекой от насыщения, уравнение (43) преобразуются в уравнение Фрейндлиха

$$a = k \cdot P^n, \quad (44)$$

где $k = \frac{A \cdot B}{P_s}$.

При $n = 1$ уравнение (43) переходит в уравнение Ленгмюра

$$a = \frac{A \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}, \quad (45)$$

где $A = a_m$, $b = \frac{B}{P_s}$.

Уравнение Кисарова достаточно широко используют в практических расчетах.

Для активных углей, выпускаемых отечественной промышленностью, представляется возможным, кроме приведенных выше, использовать уравнение изотермы Поляни:

$$\lg C_2 = \lg C_{S_2} - \beta \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \lg \frac{C_{S_1}}{C_1}, \quad (46)$$

$$a_2 = a_1 \cdot \beta, \quad (47)$$

где C_2 , C_1 - концентрации, соответственно, заданного ЗВ и стандартного;

C_{S1} , C_{S2} - концентрации, соответственно заданного ЗВ и стандартного в состоянии насыщения; α_1 , α_2 - величины адсорбции заданного ЗВ и стандартного.

Теоретические представления, на основании которых получено уравнение (46), предусматривают наличие нескольких сжатых в разной степени адсорбционных слоев с уменьшавшимся по мере удаления от поверхности градиентом потенциала межмолекулярных сил взаимодействия адсорбтива и адсорбента.

1.3.2. Кинетические закономерности адсорбции

Кинетика адсорбции рассматривает вопросы диффузии адсорбата в единичной грануле адсорбента и скорость отработки адсорбционной емкости гранулы.

Массопередача - процесс диффузионный, включающий диффузию вещества в газовой фазе (внешнедиффузионная область протекания адсорбции) к поверхности адсорбента, диффузию вещества на поверхности адсорбента и в его порах (внутридиффузионная область). Для адсорбции, также как и для абсорбции, справедливо уравнение аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{\beta_T + \beta_i} + \frac{D^*}{W^2}, \quad (48)$$

где K_y - коэффициент массопередачи, β_y , β_T , β_i - коэффициенты массоотдачи, соответственно, в газовой, твердой фазах и порах: коэффициент продольной диффузии; D^* - коэффициент турбулентной диффузии.

Уравнение (48) справедливо для линейного участка изотермы адсорбции первого типа.

Кинетика массоотдачи в газовой фазе обычно оценивается уравнением

$$da/d\tau = \beta_y \cdot (C - C_p), \quad (49)$$

где C_p - концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз.

Кинетика массоотдачи в твердой фазе оценивается уравнением

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \beta_\delta \cdot (a^* - a), \quad (50)$$

где a^* - величина адсорбции, равновесная текущей концентрации адсорбтива C .

Коэффициент β_y может быть рассчитан по формуле

$$\beta_y = 0.355 \cdot \frac{\omega}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\omega \cdot \rho_y \cdot d}{\mu_y} \right)^{-0.359} \cdot \left(\frac{\mu_y}{\rho_y \cdot D_y} \right)^{-0.667}, \quad (51)$$

где ε - порозность слоя адсорбента; d - эквивалентный диаметр гранул адсорбента; ρ_y, μ_y, D_y - соответственно плотность, вязкость газового потока и коэффициент диффузии ЗВ в потоке газа.

Коэффициенты массоотдачи в порах и на поверхности адсорбента существенно зависят от величины коэффициентов диффузии и рассчитываются по формулам

$$\beta_{\dot{r}} = 10 \cdot \frac{D_{\dot{r}}}{d}, \quad (52)$$

где

$$D_{\dot{r}} = \frac{E_r \cdot D_y}{2} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{4 \cdot r}{3 \cdot D_y} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{M}}\right) \right], \quad (53)$$

(здесь E_r - пористость частиц адсорбента, $E_r = 1 - \rho_r / \rho_T$; ρ_r - плотность частиц; ρ_T - плотность адсорбента; r - средний радиус пор; M - молекулярная масса адсорбтива; R - газовая постоянная).

$$\beta_T = \frac{10 \cdot D_T}{d \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{\rho_{\text{нас}} \cdot \alpha}{\tilde{n}}, \quad (54)$$

где D_T - коэффициент диффузии в адсорбенте; $\rho_{\text{нас}}$ - плотность адсорбента.

Большое количество исследований приводит к выводу о том, что основное сопротивление массопередаче оказывает внутренняя диффузия, степень влияния которой определяется размером пор и гранул; конкретный вид диффузии во многом определяется соотношением размеров молекул ЗВ и пор адсорбента.

В крупных порах, когда диаметр пор больше средней длины свободного пробега молекул адсорбата, преимущественным видом переноса является нормальная или объемная диффузия. Скорость ее определяется числом столкновений молекул газа друг с другом. Коэффициент диффузии « D » при этом зависит от средней тепловой скорости молекул « U » и средней длины свободного пробега молекул « λ »:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot U, U = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \quad (55)$$

Величина коэффициента диффузии повышается с возрастанием температуры: $D \approx T^{1.75}$.

В малых порах, когда длина свободного пробега молекул много больше радиуса пор, основным фактором, определяющим скорость диффузии, является частота соударений молекул ЗВ со стенками пор. Такая диффузия называется молекулярной или кнудсеновской. Коэффициент молекулярной диффузии определяется величиной « U » и диаметром поры $d_{\text{п}}$:

$$D = 0.33 \cdot U \cdot d_{\text{п}}. \quad (56)$$

При этом коэффициент D связан с температурой соотношением: $D \approx T^{0.5}$.

Если размер пор соизмерим с размерами молекул ЗВ, адсорбция приобретает активированный характер, когда адсорбируются в порах только молекулы, обладающие некоторым избытком энергии - энергией активации (E_a). При этом для коэффициента диффузии характерна следующая зависимость:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (57)$$

где D_0 - предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы адсорбента и адсорбтива.

Интенсивность переноса ЗВ в гранулах промышленных адсорбентов усиливается благодаря диффузии по поверхности пор - поверхностной диффузии. Движение молекул по поверхности происходит скачкообразно. Если длину скачка молекулы ЗВ обозначить через λ' , а время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии через τ , то для коэффициента поверхностной диффузии D_T имеем

$$D_T = \frac{\lambda'^2}{4 \cdot \tau}, \quad (58)$$

Коэффициент D_T связан с температурой соотношением

$$D_T \approx T^{(0.5+1.5)} \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{R \cdot T}\right), \quad (59)$$

Влияние продольной диффузии при адсорбции обусловлено нарушением поршневой структуры потока в зернистом слое. Составляющими продольного переноса являются: флуктуация скорости, неравномерное распределение потока по сечению адсорбера, конвекционные перемешивания, молекулярная диффузия. В связи с трудностью определения коэффициента продольной диффузии представляется целесообразным использовать в уравнении (48) вместо D^*/ω^2 эмпирическую поправку на диффузионное сопротивление:

$$\frac{D^*}{\omega^2} = \frac{1}{\beta_{i\delta i\ddot{a}}}, \quad (60)$$

где

$$\beta_{i\delta i\ddot{a}} = 0.0567 \cdot \frac{\omega}{1-\varepsilon} \cdot \left(\frac{\omega \cdot \rho_y \cdot d}{\mu_y}\right)^{0.22}. \quad (61)$$

Уравнение аддитивности (48) может быть упрощено при отсутствии продольной диффузии, а также при преимущественном сопротивлении массопереносу со стороны одной из фаз. В области низких концентраций ЗВ ($P/P_s < 0,15 \div 0,20$) сопротивление процессу массопереноса сосредоточено, в основном, в газовой фазе.

1.3.3. Динамика адсорбции

Основная задача динамики адсорбции заключается в определении продолжительности работы слоя адсорбента заданной длины или в определении длины слоя адсорбента для заданной продолжительности его работы. Эта задача в общем случае сводится к решению системы уравнений материального баланса, изотермы и кинетики адсорбции:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (62)$$

где $a = f(c, T)$, $\frac{\partial a}{\partial \tau} = \varphi(c, T)$.

Для условий очистки низкоконцентрированных выбросов в атмосферу практический интерес представляет решение системы (62) для случаев равновесной и неравновесной изотермической адсорбции. В первом случае решению подлежит система уравнений материального баланса и изотермы адсорбции, во втором – система дополняется уравнением кинетики адсорбции.

Общего решения системы (62) не имеется. Из частных решений для санитарной очистки выбросов представляют интерес решения для прямолинейного и выпуклого (в меньшей степени) участков изотермы Лэнгмюра.

При решении системы (62) исходят из общепринятой модели динамики адсорбции в неподвижном слое - модели фронтальной отработки слоя адсорбента. Графически эта модель иллюстрируется рис.5.

В соответствии с этой моделью при поступлении парогазовой смеси (ПГС) в слой адсорбента происходит насыщение его адсорбтивом. При этом имеют место две стадии адсорбции. Первая стадия связана с насыщением так называемого лобового слоя (l_1) адсорбера, в котором, кроме адсорбции, происходит перераспределение концентрации адсорбата. Время работы слоя до насыщения лобового участка называется временем формирования фронта адсорбции (τ_1). После насыщения лобового слоя начинается вторая стадия адсорбции, для которой характерно перемещение сформировавшегося в лобовом слое фронта с постоянной скоростью (U), значительно меньшей линейной скорости движения потока ПГС (ω). При этом существует зона, называемая работающим слоем или зоной массопередачи (l_2), в которой концентрация адсорбтива падает от начального значения (C_0) до нулевого.

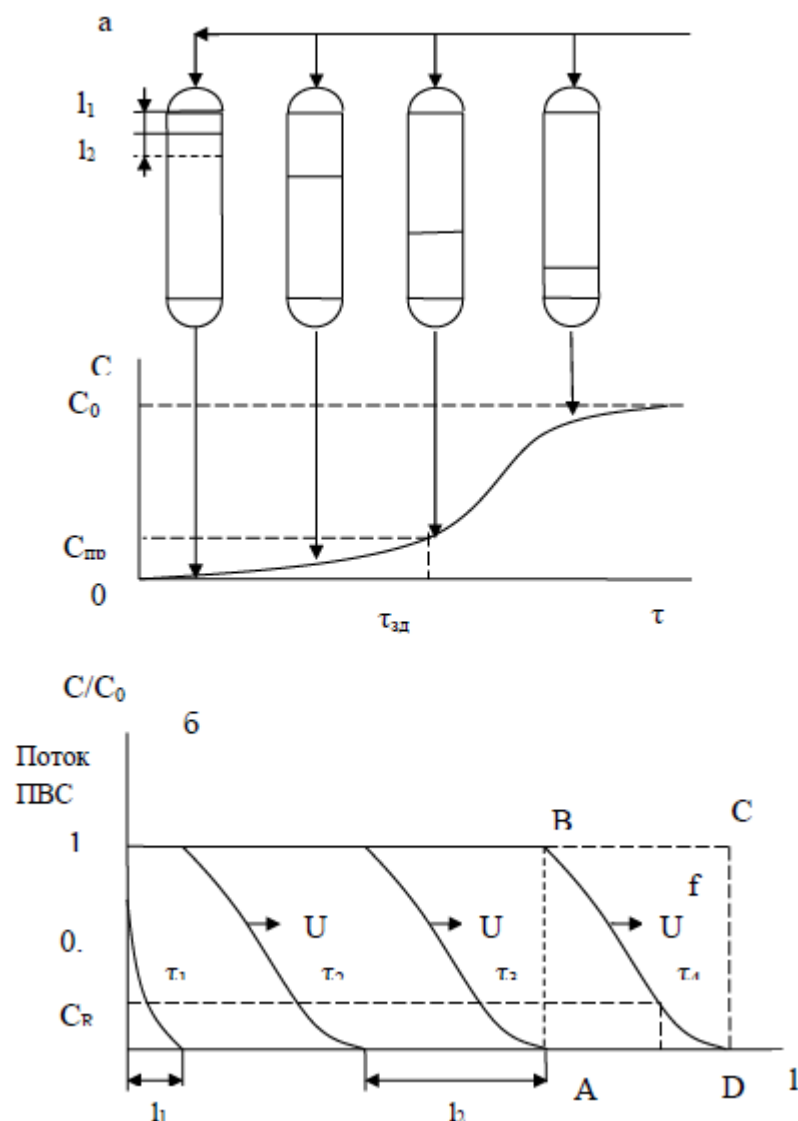


Рис.5. Модель динамики адсорбции: а- формирование выходной кривой адсорбции; б- формирование и перемещение фронта адсорбции

Наличие этой зоны свидетельствует о действии внутри- и внешнедиффузионного сопротивлений массопередаче. Эта зона смещается вдоль слоя и, когда она приближается к концевому участку адсорбента, в выходящем из адсорбера потоке ПГС начинает возрастать концентрация ЗВ. Концентрация ЗВ, достигающая значения, определяемого нормативными требованиями, называется проскоковой ($C_{пр}$), а время, соответствующее появлению этой концентрации, временем защитного действия ($\tau_{зд}$). Кривая, характеризующая изменение концентрации ЗВ в очищенной ПГС, называется выходной кривой. Форма кривой определяется скоростью и механизмом адсорбции, скоростью пропускания ПГС и другими параметрами.

Характер выходной кривой показывает, что при адсорбции адсорбент используется не полностью, так как процесс прекращают к моменту появления проскоковой концентрации. Степень использования (η) адсорбционной емкости в работающем слое определяют на основе коэффициента симметричности f :

$$f = \frac{S_{BCD}}{S_{ABCD}}, \quad (63)$$

$$\eta = 1 - f, .$$

Количество вещества, поглощенное единицей массы (объема) адсорбента до момента проскока, называют динамической адсорбционной способностью (a_d). Отношение динамической адсорбционной способности слоя к равновесной называют степенью использования адсорбционной емкости слоя (α):

$$\alpha = \frac{\alpha_{\ddot{A}}}{\alpha}. \quad (64)$$

Между η и α имеется взаимосвязь:

$$\alpha = \frac{L - \eta \cdot e_2}{L}, \quad (65)$$

где L - общая длина слоя адсорбента.

Между временем защитного действия слоя адсорбента и его длиной существует зависимость, определяемая уравнением Шилова:

$$\tau_{\zeta\ddot{A}} = k_{\zeta\ddot{A}} \cdot L - \tau_1,$$

или уравнением Мекленбурга (66)

$$\tau_{\zeta\ddot{A}} = k_{\zeta\ddot{a}} \cdot (L - l_1),$$

где $k_{\zeta,d}$ - коэффициент защитного действия слоя, $k_{\zeta,d} = a/(c \cdot \omega) = 1/U$; l_1 - неиспользованная длина слоя угля.

Величину работающего слоя находят из выходной кривой адсорбции по формуле Майклса-Трейбла:

$$l_2 = L \cdot \frac{\Delta\tau}{\tau_p - (1-f) \cdot \Delta\tau}, \quad (67)$$

где $\Delta\tau$ - разность времени между появлением равновесном (τ_p) и проскоковой концентраций за слоем.

Рассмотренная модель динамики адсорбции и уравнение Шилова справедливы во многих практических случаях адсорбции в неподвижном слое адсорбента.

Для линейного участка изотермы Ленгмюра при неравновесной адсорбции имеется решение системы (62):

$$\sqrt{\tau_{\zeta\ddot{a}}} = \sqrt{k_{\zeta\ddot{a}} \cdot L} - b \cdot \sqrt{\frac{a}{c \cdot k_y}}, \quad (68)$$

где $b = \varphi(C_{np}/C)$ (табулированная функция).

М.М. Дубининым и К.М. Николаевым для определения продолжительности адсорбции в случае низких проскоковых концентраций предложено уравнение:

$$\tau = \left(L - \frac{\omega \cdot \ln \frac{C_0}{C_{\text{ID}}}}{\beta} \right) \cdot \alpha \cdot \frac{a_0}{C_0 \cdot \omega}, \quad (69)$$

где α - коэффициент, определяемый из выходной кривой в координатах $\ln(C/C_0) - \tau$, учитывающий несовпадение точки пересечения продолжения прямолинейного участка выходной кривой с осью абсцисс (времени); обычно находится в диапазоне $0,65 \div 1,0$.

Для выпуклого участка изотермы имеется решение системы (62) в виде

$$\tau_{\zeta\ddot{A}} = k_{\zeta\ddot{A}} \cdot \left\{ L - \frac{\omega}{k_y} \cdot \left[\frac{1}{P} \cdot \ln \left(\frac{C}{C_{\text{ID}}} - 1 \right) + \ln \frac{C}{C_{\text{ID}}} - 1 \right] \right\}, \quad (70)$$

где $p = c/y$ (y - концентрация адсорбтива, равновесная половине предельной величины адсорбции).

При равновесной адсорбции решение системы (62) приводит к выражению Вильсона:

$$U = \frac{\omega \cdot C}{a + C}, \quad (71)$$

1.3.4. Закономерности десорбции адсорбата

При очистке ПГС адсорбционным методом, кроме стадии адсорбции, немаловажное значение имеет стадия десорбции, поглощённого адсорбтива, так как она определяет основную долю затрат всего процесса и уровень его совершенства в экологическом отношении.

Различают следующие способы десорбции адсорбата:

- термический, проводимый за счёт повышения температуры;
- вытеснительный, проводимый за счёт вытеснения адсорбата более адсорбируемым веществом;
- экстракционный, проводимый за счёт промывки адсорбента подходящим растворителем;
- комбинированный.

В промышленности находит наибольшее распространение термический способ десорбции. В качестве десорбирующего агента (десорбента) используют водяной пар, инертные газы, воздух. Исследования в области десорбции немногочисленны. Практический интерес представляет десорбция водяным паром. Механизм десорбции адсорбата сводится к следующему. В начале процесса подачи пара в слой адсорбента происходит интенсивное вытеснение адсорбата из лобового слоя в концевой. Перераспределение адсорбата сопровождается его вытеснением практически со всего слоя: весь слой адсорбента является работающим. Одновременно с десорбцией адсорбата протекает процесс адсорбции водяного пара (также по всему слою адсорбента). Затраты теплоты в лобовом слое угля вследствие интенсивной десорбции несколько превышают количество теплоты, выделяющейся при адсорбции водяного пара, что приводит к понижению

температуры пара и к увеличению скорости адсорбции его в последующих слоях. Десорбция адсорбата быстро замедляется во времени по экспоненциальному закону.

Для оценки десорбции термическим способом можно применить эмпирическое выражение Викке:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{a}{a_0} = 0.5 \cdot \exp \frac{-k_{\ddot{A}} \cdot w \cdot (\tau - \tau_{0.5})}{L}, \quad (72)$$

где w - скорость водяного пара; L - высота слоя адсорбента; τ - текущее время десорбции; $\tau_{0.5}$ - время половинной десорбции; k_g - константа десорбции.

Величина K_d при постоянной температуре не зависит от L , а также от w и C_0 . Уравнение (72) позволяет рассчитать для заданной длины слоя адсорбента время, за которое будет достигнута необходимая степень десорбции адсорбата, или решить обратную задачу расчёта степени десорбции за заданное время. Степень десорбции определяется из соотношения

$$\gamma = 1 - \frac{a}{a_0}, \quad (73)$$

где a_0 , a - начальная и текущая величины адсорбции.

Следует отметить, что с уменьшением a_0 скорость десорбции снижается.

В общем случае, процесс десорбции можно разделить на две стадии: первая протекает с большой скоростью, вторая - с резким её замедлением. Наличие второй стадии не позволяет на практике осуществлять полностью десорбцию адсорбата, т.е. при очистке газов на стадии адсорбции реализуется только часть адсорбционной ёмкости слоя адсорбента a_u , представляющая собой разность между динамической активностью его (a_d) и удерживающей способностью адсорбента (a_{ocm}). В этом случае степень десорбции γ можно найти из выражения:

$$\gamma = 1 - \frac{a_{\hat{N}\hat{O}}}{a_{\hat{A}}} . \quad (74)$$

Удерживающую способность слоя адсорбента при данной температуре можно рассматривать как равновесную величину адсорбции при данной концентрации, что даёт возможность использовать для расчёта γ теорию объёмного заполнения микропор:

$$\gamma = 1 - \frac{v_0}{v} \cdot \exp\left(-\frac{A_0}{E_0}\right)^2 , \quad (75)$$

где v_0 - объём одного моль адсорбата при температуре насыщения, v - объём одного моль адсорбата при температуре десорбции, E_0 - характеристическая энергия адсорбции стандартного вещества (бензола, азота); A_0 - дифференциальная мольная работа адсорбции.

Кроме степени десорбции для оценки процесса десорбции важно иметь информацию об объёме десорбента, необходимого для обеспечения требуемой величины за заданное время. Для условий равновесной изотермической десорбции справедливо уравнение Вилке вида:

$$V = M \cdot f'(c) , \quad (76)$$

где V - объём десорбента; M - масса адсорбента; $f'(c)$ - производная изотермы адсорбции по концентрации.

Из уравнения (76) нетрудно рассчитать необходимый объём десорбента. Для этого необходимо построить изотерму адсорбции и графически её продифференцировать.

В общем случае расход десорбента определяется из уравнений теплового баланса процесса.

1.3.5. Оценка эффективности процесса адсорбции

Адсорбционный метод может обеспечить любое значение эффективности (η) извлечения ЗВ из выбросов в атмосферу. Однако практически с учётом экономических и санитарно-гигиенических требований нет необходимости достигать эффективности, равной 100 %.

В общем случае эффективность извлечения ЗВ определяется по уравнению:

$$\eta = \frac{G \cdot (a_{\ddot{A}} - a_{\hat{I}\ddot{N}\ddot{O}})}{Q_{\ddot{A}} \cdot \ddot{N} \cdot \tau_{\zeta\ddot{A}}}, \quad (77)$$

где G – масса адсорбента в адсорбере; Q_{Γ} – расход ПГС.

В упрощённом варианте уравнение (77) может быть записано следующим образом:

$$\eta = \frac{G \cdot (a_{\ddot{A}} - a_{\hat{I}\ddot{N}\ddot{O}})}{G_a}, \quad (78)$$

где G_a – масса адсорбтива.

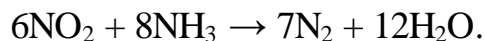
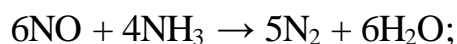
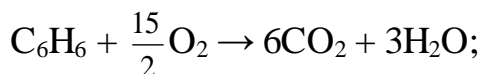
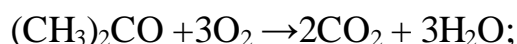
Из уравнений (77), (78) следует, что η зависит от таких факторов процесса, как величина и продолжительность адсорбции, количество ЗВ в поступающей на очистку ПГС.

1.4. Основы каталитического обезвреживания выбросов в атмосферу

1.4.1. Общие положения

Метод каталитического обезвреживания позволяет снизить загрязненность отходящих газов путем окисления или восстановления содержащихся в них ЗВ в менее вредные соединения.

Например:



Каталитическое обезвреживание проводится в присутствии специальных материалов – катализаторов, которые, как правило, увеличивают скорость превращения ЗВ.

Согласно теории промежуточных соединений, катализатор образует на активном центре с одним из реагирующих веществ фазовое

промежуточное соединение, которое в дальнейшем вступает во взаимодействие с другими реагирующими веществами; при этом катализатор освобождается в химически неизменном виде.

В соответствии с представлениями Н.Д. Зелинского активным центром является несколько соседних атомов поверхностного слоя катализатора, расположенных в узлах его кристаллической решетки. Совокупность этих атомов называется мультиплетом. Предполагается, что молекулы реагирующих веществ адсорбируются не на одном, а одновременно на нескольких атомах, входящих в состав мультиплета, при этом валентные связи в молекулах реагирующих веществ деформируются и образуется хемосорбционный мультиплетный комплекс с поверхностью контакта. В результате его разложения получают продукты реакции.

Для нанесенных катализаторов предложена теория активных ансамблей, основывающихся на двух допущениях:

-активный центр катализатора представляет собой ассоциат типа Me_n ($n=1,2,3\dots$), называемый активным ансамблем;

-инертный носитель имеет блочную структуру, т.е. состоит из совокупности областей, которые отделены друг от друга геометрическими или энергетическими барьерами.

Атомы каталитически активного материала свободно мигрируют внутри каждой из таких областей, образуя в них ансамбли различного состава, но не могут переходить в соседние области.

В соответствии с электронными представлениями каталитическое действие связывают с работой выхода электронов из поверхности катализатора, а также наличием в нем недостроенных α - оболочек атомов.

Гетерогенный катализ можно также рассматривать как цепной процесс. Валентно-насыщенная молекула ЗВ, реагируя со свободной валентностью поверхности катализатора, превращается в радикал, который вступает во взаимодействие с другой адсорбированной молекулой, образуя

конечный продукт реакции; при этом регенерируется свободная единица средства поверхностного слоя.

Вследствие ускоряющего действия катализаторов понижается энергия активации химического взаимодействия до величины 170-40 кДж/моль, что необходимо для большинства химических превращений в производственных условиях. Наряду со снижением энергии активации нередко уменьшается и влияние концентрации реагирующих веществ на скорость их превращения u , которую в общем случае выражают изменением количества исходного вещества G или продукта G_n его превращения во времени τ :

$$u = \frac{\partial G}{\partial \tau} = -k \cdot \Delta c, \quad (79)$$

$$u = \frac{\partial G_n}{\partial \tau} = -k \cdot \Delta c, \quad (80)$$

где ∂G - движущая сила процесса, равная произведению концентраций реагирующих веществ; k - константа скорости реакции.

В зависимости от базовых соотношений между катализатором и реагирующими веществами различают каталитические реакции гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции характеризуются тем, что катализатор и исходные вещества находятся в одной фазе, тогда как при гетерогенном катализе катализатор и исходные вещества находятся в различных фазах. В связи с тем, что в газоочистке применяют главным образом твердые катализаторы, рассмотрим только гетерогенные каталитические превращения.

В большинстве процессов очистки газов в качестве катализаторов применяют металлы, их окислы и соли - обычно на каких-нибудь инертных носителях, имеющих большую удельную поверхность (хотя применяются катализаторы и без носителей). Промышленные катализаторы могут быть самыми разнообразными по числу компонентов и фаз системы.

Различают катализаторы модифицированные и смешанные. В модифицированные вводят небольшие добавки (промоторы), повышающие

активное действие катализатора. При этом необязательно, чтобы просмотр являлся активным в условиях конкретной реакции. Применяют модификаторы фазовые и структурные. Фазовые модификаторы способствуют образованию или сокращению в катализаторе фазы, обладающей небольшой активностью, а структурные способствуют стабилизации нужной структуры катализатора, которая без модификаторов может быть нарушена вследствие слияния.

При каталитической очистке выбросов часто используют смешанные катализаторы. Они отличаются от модифицированных тем, что добавки к основному компоненту катализатора вводят в соизмеримых количествах и они каталитически активны применительно к конкретной реакции.

Промышленные катализаторы должны обладать высокой активностью, стойкостью к каталитическим ядам, механической прочностью, термостойкостью, теплопроводностью, низкой температурой зажигания; кроме того, важно, чтобы форма и размер зерен катализатора обеспечивали минимальное гидравлическое сопротивление слоя. Не менее важное значение имеют структурные характеристики катализатора и его стоимость.

Активность (интенсивность работы) катализатора характеризуется изменением емкости химической реакции при вводе в систему катализатора. В качестве меры активности катализатора A удобно использовать отношение констант скоростей каталитической $k_{кат}$ и гомогенной некаталитической k реакций:

$$A = \frac{k_{кат}}{k} = \frac{k_0}{k} e^{\frac{-\Delta\varepsilon}{R \cdot T}}, \quad (81)$$

где $k_{кат}$, k_0 - предэкспоненциальные множители соответственно каталитической и некаталитической реакций.

Для сравнения активности катализатора в какой-либо реакции при различных условиях её проведения в качестве меры активности используют количество продуктов превращения G_n , получаемого за 1 час с единицы объема V катализатора:

$$A = \frac{G_n}{V \cdot \tau}. \quad (82)$$

Количество продуктов можно также относить к единице массы катализатора $G_{кат}$ или работающей поверхности S :

$$A = \frac{G_n}{G_{\hat{E}\hat{\Lambda}\hat{\Delta}} \cdot \tau}, \quad (83)$$

$$A_{\hat{O}\hat{A}} = \frac{G_n}{S \cdot \tau} = \frac{G_n}{S_{\hat{O}\hat{A}} \cdot V \cdot \tau}, \quad (84)$$

где $A_{уд}$ - удельная активность катализатора; $S_{уд}$ - удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$ катализатора.

Наиболее просто сравнивать активности различных катализаторов в конкретном процессе при заданных условиях по степени превращения исходного вещества. При любом выражении активности она определяется свойствами как катализатора, так и всей реакционной смеси, природой реагирующих веществ и их концентрациями, специфичностью и структурой катализатора, концентрацией промотора, температурой процесса и др.

В целом для каталитического процесса общая активность может быть представлена как функция многих параметров технологического режима и свойств катализатора:

$$A = f(C_{\hat{E}\hat{\Lambda}\hat{\Delta}}, C_a, C_u, C_n, T, P, S_{\hat{O}\hat{A}}, d, r, w, M_u, M_n), \quad (85)$$

где $C_{кат}$, C_a , C_u , C_n - концентрации катализатора, активатора, исходных веществ, продуктов, T - температура; P - давление; $S_{уд}$ - удельная поверхность катализатора, d - средний размер зерна, r - эквивалентный радиус пор, M_u и M_n - молекулярные массы исходных веществ и продуктов, w - линейная скорость газового потока.

Концентрация катализатора практически не сказывается на величине A , так как обычно содержание его избыточно по отношению к количеству превращаемого вещества.

На активность катализатора существенно влияет концентрация промотора: при его избытке может прекратиться работа собственно катализатора.

Изменение концентрации реагирующих веществ в широком диапазоне может привести к уменьшению или увеличению порядка реакции и, следовательно, к изменению вида кинетического уравнения. Кроме этого, при повышении концентрации уменьшается доля активной поверхности катализатора вследствие химического связывания ее с реагентом. В связи с этим снижается каталитическая активность при повышении концентрации продукта реакции на поверхности и в объеме катализатора.

Температура существенно влияет на скорость непосредственно химического взаимодействия: при повышении ее скорость увеличивается согласно уравнению Аррениуса. В ряде случаев повышение температуры ограничено термостойкостью катализатора или исходных веществ, и оно приводит к спеканию и падению активности катализатора. Повышение давления газового потока влияет на активность катализатора так же, как и повышение концентрации реагентов.

На активности катализатора очень сильно сказываются его структурные характеристики: удельная поверхность, средний диаметр зерна, эквивалентный радиус пор. В зависимости от пористости и размеров гранул катализатора выбирают наиболее подходящие условия процесса.

Катализаторы обычно являются высокодисперсными телами с большой свободной поверхностной энергией. В них неизбежно укрупняются кристаллы, приводящие к уменьшению удельной поверхности, а, следовательно, к снижению их активности. Этому благоприятствует также проведение процесса при достаточно высокой температуре (523 -723 К).

При увеличении линейной скорости газового потока в определенном интервале значений, а также при уменьшении молекулярных масс исходных веществ и продуктов активность катализатора повышается, так как улучшаются условия транспорта реагентов к активным центрам.

1.4.2. Кинетика катализа

Каталитический процесс является сложным и состоит из ряда стадий: внешний диффузии исходных веществ и газового потока к поверхности катализатора; внутренней диффузии в порах катализатора; активированной адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения; химической реакции между адсорбированными веществами с образованием продуктов; десорбции продукта катализа; диффузии продукта в порах катализатора в газовый поток.

Общая скорость каталитического процесса лимитируется скоростью наиболее медленной из рассмотренных стадий при условии, что остальные протекают настолько быстро, что в каждой из них практически мгновенно устанавливается равновесие.

В зависимости от лимитирующей стадии различают каталитический процесс, протекающий во внешнедиффузионной, внутридиффузионной и кинетической областях. В общем случае константа скорости процесса определяется по следующей зависимости:

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{Д}} \dots D_u, D'_a, D_n \dots), \quad (86)$$

где $k_1, k_2, k_{\text{Д}}$ - константы скоростей прямой, обратной и побочной реакций; D_u, D'_a, D_n - коэффициенты диффузии исходных веществ и продукта.

Для каждой отдельной стадии катализа имеются соответствующие уравнения для расчета константы k с учетом конкретных условий протекания реакции. В условиях примерно одинаковых скоростей каждой из стадий процесс катализа протекает в так называемой смешанной области.

При гетерогенном катализе в кинетической области важное значение приобретает контакт катализатора с реагирующими веществами на поверхности раздела фаз в результате адсорбции их на поверхности катализатора.

Адсорбция происходит на отдельных активных участках катализатора, характеризующихся повышенной способностью к притяжению молекул.

Возможны три направления химического взаимодействия на поверхности: 1) мономолекулярные превращения, обусловленные взаимодействием адсорбированных молекул с кристаллической решеткой катализатора; 2) взаимодействие адсорбированных молекул, «перемещающихся» по активной поверхности; 3) взаимодействие между молекулами, «налетающими» на поверхность катализатора из объема. Во всех случаях скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов на активной поверхности C_a : $r=f(C_a)$.

Практически наиболее распространено мономолекулярное взаимодействие, кинетика которого описывается видоизмененными уравнениями Ленгмюра. При этом скорость реакции r обычно характеризуется количеством вещества, образующегося или реагирующего в единицу времени на единице поверхности. В случае однородной поверхности и адсорбции, подчиняющейся изотерме Ленгмюра, величина r рассчитывается по следующему уравнению:

$$r = \frac{k \cdot \mu \cdot b_1 \cdot c_1}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2}, \quad (87)$$

где μ - сорбционная емкость единицы активной поверхности, постоянная для данной системы реагент-катализатор; b_1, b_2 - адсорбционные коэффициенты (по существу, константы адсорбционного равновесия для исходного вещества и продукта его превращения); C_1, C_2 - концентрации исходного вещества и продукта.

При малых заполнениях поверхности катализатора $b_1 \cdot c_1 \ll 1$ и $r = k \cdot \mu \cdot b_1 \cdot c_1$. Следовательно, в этом случае реакция имеет первый порядок по реагирующему веществу. Если $b_1 \cdot c_1 \gg 1$ и $b_1 \cdot c_1 \gg b_2 \cdot c_2$ при $r = k \cdot \mu$, реакция протекает по нулевому порядку, т.е. не зависит от концентрации реагирующих веществ. При $b_2 \cdot c_2 \gg b_1 \cdot c_1$ и $b_2 \cdot c_2 \gg 1$. В этом случае

поверхность почти полностью покрыта продуктом реакции, обычно тормозящим каталитическую реакцию.

Уравнение Ленгмюровской кинетики может быть составлено и для произвольной реакции на однородной поверхности, для которой устанавливается адсорбционное равновесие:

$$r = \frac{k \cdot \prod_{i=1}^n (\mu \cdot b_i \cdot c_i)^{a_i}}{(1 + \sum_{i=1}^m b_i \cdot c_i)^{\sum_{i=1}^n a_i}}, \quad (88)$$

здесь, a - порядок реакции по соответствующему веществу (исходному, продукту реакции, а также любому другому, адсорбирующемуся на активной поверхности катализатора).

Согласно этому уравнению реакция замедляется при увеличении концентрации как продуктов реакции, так и веществ, не участвующих в ней, но способных сорбироваться.

Скорость гетерогенно-каталитической реакции в отсутствие адсорбционного равновесия нельзя определить из уравнения изотермы адсорбции, так как адсорбция является лимитирующей стадией и скорость определяется константой скорости адсорбции и концентрацией адсорбируемого вещества. В этом случае кинетику реакции можно формально описать уравнением первого порядка. В частном случае для необратимой реакции при условии быстрой десорбции продуктов реакции с активной поверхности кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$r = \frac{k \cdot \mu \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c + \frac{k \cdot \mu \cdot b}{b_{\text{ААÑ}}}}, \quad (89)$$

где $k_{\text{АДС}}$ - константа скорости адсорбции.

При $\frac{k \cdot \mu \cdot b}{b_{\text{ААÑ}}} \ll 1$ адсорбция перестает быть лимитирующей стадией, и

тогда справедливо уравнение (88).

Если реакция протекает на неоднородной поверхности, вид изотермы адсорбции отличается от изотермы Ленгмюра. Однако, подставив в формулу (87), (88) уравнение любой изотермы, можно получить видоизмененные кинетические зависимости, характеризующие процесс на неоднородной поверхности или при взаимодействии молекул в адсорбированном слое. В случае отсутствия адсорбционного равновесия соответствующие зависимости получают, заменив уравнения изотерм адсорбции зависимостями степеней заполнения поверхности от концентрации реагентов в объеме, определенными из условия баланса потоков адсорбции, собственно реакции и десорбции.

В кинетической области протекают главным образом реакции на малоактивных катализаторах мелкого зёрнения с крупными порами при развитом турбулентном газовом потоке и сравнительно низких температурах, близких к температуре зажигания катализатора. Эта температура является минимальной, при которой катализатор проявляет активность в экзотермических реакциях.

Для процессов, протекающих в кинетической области, характерно то, что их скорость пропорциональна удельной поверхности катализатора и не зависит от размера его частичек. При этом процесс протекает практически с одинаковой скоростью во всей толще зёрен катализатора, так как градиент концентрации реагирующих веществ внутри зёрен незначителен. Скорость реакции в кинетической области сильно зависит от температуры и не зависит от линейной скорости газового потока.

Для многих промышленных катализаторов непосредственно химические реакции протекают обычно при скоростях, значительно превышающих скорости транспорта реагирующих веществ к поверхности и ее активным центрам и, следовательно, эти скорости не являются лимитирующими. В этом случае наибольшее значение приобретают макрокинетические закономерности каталитического процесса, основой которых являются внешняя и внутренняя диффузии.

Кинетику процесса во внешнедиффузионной области можно описать с помощью уравнения первого порядка:

$$u = \beta \cdot (C - C_i), \quad (90)$$

где C , C_i - концентрации вещества в газовом потоке и на поверхности катализатора, β - коэффициент массопередачи.

Каталитические реакции во внешней диффузионной области характеризуются рядом особенностей:

- кинетика процесса зависит от скорости газового потока. Скорость переноса вещества при этом определяется по первому закону Фика:

$$u = D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (91)$$

где D - коэффициент диффузии, $\frac{\partial C}{\partial x}$ - градиент концентрации в направлении x ;

- скорость реакции не зависит от пористости материала и определяется только величиной его внешней поверхности;

- скорость реакции мало зависит от температуры.

Внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса только при очень быстрых химических взаимодействиях, которые протекают на внешней поверхности катализатора. Обычно для таких процессов применяют непористые катализаторы.

Расчет скорости внутريدиффузионных процессов, когда лимитирующей стадией является диффузия реагентов в порах зерна катализатора, основан на использовании второго закона Фика:

$$u = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (92)$$

Коэффициент диффузии D определяется в зависимости от средней длины свободного пробега λ_{cp} молекулы исходного вещества:

при $\lambda_{\bar{n}\delta} \ll d_n$ $D = \frac{1}{3} \cdot u_{\bar{n}\delta} \cdot \lambda_{\bar{n}\delta}$ (здесь d_n - диаметр поры; u_{cp} - средняя

максвелловская скорость; $u_{\bar{n}\delta} = \sqrt{\frac{b \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$, где M - молекулярная масса); при

$\lambda_{cp} \gg d_n$ $D = \frac{1}{3} \cdot u_{\bar{n}\delta} \cdot d_n$.

Внутридиффузионные процессы характеризуются: независимостью скорости реакции от интенсивности перемещения (скорости газового потока); зависимостью скорости реакции от пористости и размеров частичек катализатора; сравнительно высокой энергией активации; изменением во времени коэффициента массопередачи.

Для ликвидации внутридиффузионных торможений обычно стремятся уменьшить размеры зерен катализатора и тем самым сократить путь молекул до середины зерна. Для этого разрабатывают новые бидисперсные и полидисперсные катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными к высокоразвитой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины (глубины).

Для общей характеристики макрокинетики гетерогенных процессов и установления предельных режимов используют следующие критерии:

модуль Тиле :

$$Ti = l \cdot \sqrt{\frac{k}{D}}, \quad (93)$$

где l - характерный размер зерна;

критерий Био:

$$Bi = \frac{\beta \cdot l}{D}, \quad (94)$$

Модуль Тиле представляет собой отношение величин характерной продолжительности диффузии $\frac{l^2}{D}$ и реакции k^{-1} или отношение характерного

размера зерна l к эффективной глубине проникновения реагентов в толщу пористого катализатора $\sqrt{\frac{D}{k}}$.

При $Ti \ll 1$ наиболее медленной стадией процесса является химическая реакция; диффузия в порах протекает достаточно быстро. Обычно уже при $Ti < 0,5$ процесс проходит в кинетической области и степень использования внутренней поверхности катализатора близка к единице. При $Ti \gg 1$ (обычно $Ti > 2,5$) скорость общего процесса лимитируется скоростью диффузии вещества в порах.

Критерий Био определяет соотношение между внешнедиффузионным и внутريدиффузионным сопротивлениями. При $Bi \gg 1$ основные транспортные затруднения связаны с диффузией в порах катализатора; лимитирующей стадией является внутренняя диффузия. При $Bi \ll 1$ основные трудности обуславливаются переносом вещества из ядра газового потока к внешней поверхности катализатора, лимитирующей стадией является внешняя диффузия.

Можно выделить следующие четыре предельных режима при проведении гетерогенно-каталитических реакций:

1) внутрикинетический режим (лимитирующая стадия - химическая реакция в порах) $\sqrt{\frac{D}{k}} \gg l$ ($Ti \ll 1$);

2) внутريدиффузионный режим (лимитирующая стадия - диффузия в порах) $\sqrt{\frac{D}{k}} \gg d_n$ ($Ti \gg 1$);

3) внешнекинетический режим (лимитирующая стадия - химическая реакция на внешней поверхности) $\frac{\beta}{k} \geq d_n$, $\lambda \ll \beta$;

4) внешнедиффузионный режим (лимитирующая стадия - перенос вещества из ядра потока к внешней поверхности частиц) $\frac{D}{d_n} \gg \beta$.

1.5. Новые методы очистки и обезвреживания выбросов

Методы, основы которых рассмотрены выше, находят достаточно широкое применение в различных производствах; на основе информации о механизмах превращения ЗВ при реализации известных методов разрабатываются новые способы очистки и обезвреживания выбросов. Наряду с этим разрабатываются и принципиально новые методы.

Основным направлением при разработке новых методов является исследование известных методов в сочетании друг с другом. В качестве примеров можно привести такие методы, как абсорбционно-каталитический, абсорбционно-биологический, абсорбционно-адсорбционный, адсорбционно-каталитический и др. Основная цель такого направления заключается в создании научных основ процессов очистки и обезвреживания выбросов, позволяющих определить наилучшие возможности применения нескольких методов с минимальным проявлением, при этом, их недостатков. Естественно, что все основные положения, приведенные в этом разделе, сохраняются и в новых технологиях; однако, они дополняются новыми сведениями и математическое описание их становится более сложным.

Наряду с отмеченным направлением разрабатываются и методы, использующие в комплексе достижения физики и химии. Примером такого направления является плазмохимическая или радиационная очистка выбросов с применением ускорителей электронов. Это направление развивается достаточно давно, однако, широкого распространения пока не находит, за исключением ряда опытных образцов. Одной из причин является отсутствие надежных данных о механизмах процессов, протекающих при использовании электронно-лучевой технологии.

Библиографический список

1. Дытнерский, Ю.И., Борисов Г.С., Брыков В.П. Основные процессы и аппараты химической технологии/под ред. Ю.И. Дытнерского. - М.: Альянс, 2010. - 496 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.
3. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. - М.: Высшая школа, 2008. - 639 с.
4. Альперт Л.З. Основы проектирования химических установок. - М.: Высшая школа, 1989. - 304 с.
5. Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С. Оборудование, сооружения, основы проектирования технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов: уч. пособие для вузов. - М.: Химия, 1985. - 352 с.
6. Очистка и рекуперация промышленных выбросов: учебник для вузов/ под ред. В.Ф. Максимова. - М.: Лесная промышленность, 1989. - 416 с.
7. Рамм В.М. Абсорбция газов. - М.: Химия, 1976. - 656 с.
8. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. - М.: Химия, 1991. - 176 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Физико - химические основы очистки и обезвреживания выбросов	3
1.1. Общая классификация методов очистки и обезвреживания выбросов ..	3
1.2. Основы абсорбционного метода очистки.....	5
1.2.1. Статика абсорбции.....	6
1.2.2. Кинетика физической абсорбции.....	10
1.2.3. Кинетика хемосорбции.....	16
1.2.4. Оценка эффективности процесса абсорбции.....	17
1.3. Основы адсорбционного метода очистки.....	20
1.3.1. Статика адсорбции.....	20
1.3.2. Кинетические закономерности адсорбции	27
1.3.3. Динамика адсорбции	30
1.3.4. Закономерности десорбции адсорбата.....	35
1.3.5. Оценка эффективности процесса адсорбции.....	37
1.4. Основы каталитического обезвреживания выбросов в атмосферу.....	38
1.4.1. Общие положения.....	38
1.4.2. Кинетика катализа	44
1.5. Новые методы очистки и обезвреживания выбросов	51
Библиографический список	52

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018г., поз.41

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

Печать офсетная. Объем 3,5 п.л.; 3,5 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 41. Цена «С». Заказ

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