

7. Термообезвреживание газообразных выбросов

8. Каталитическая очистка газов

9. Конденсация газообразных примесей

Из ГОС: катализ, конденсация, пиролиз, переплав, обжиг, огневое обезвреживание, высокотемпературная агломерация.

Очистка промышленных г/о выбросов, содержащих токсичные вещества, в наст. время является неизменным требованием для всех производств. Помимо механических, физико-химических и химических методов для очистки газов широко применяют **термические** методы.

Методы термообезвреживания:

• **Термовосстановительные** методы специфичны и индивидуальны к загрязнителю. В газоочистке применяют способы термохим. (с использованием аммиака) и термокат.

восстановления NO_x до N_2 , термокат. восст-ния SO_2 до S и H_2S .

• **Термоокислительные** процессы для термообезвреживания пригодны только с **кислородом**, т. к. с др. окислителями безвредные продукты окисления принципиально невозможны.

Состав отходящих газов по отраслям промышленности

Вид производства	Химический состав г/о отходов
Переработка нефти	Меркаптаны, H_2S , NH_3 , орг. соедин-ния азота, CO
Про-во газа из камен. угля	H_2S , CS , тиофен, тиолы, CO_2
Переработка природ. газа	Сероводород, меркаптаны
Произ-во к-т и щелочей	Кислородные соедин-ния азота и серы
Произ-во мин. и орг. удобрений	NH_3 , соедин-ния серы, HF , меркаптаны, триметиламин и др.
Хим. заводы (произ-во смол, лаков, пластмасс, жиров, масел и т.д.)	Формальдегид, амины, амиды, раст-ли, соедин-ния серы, ацетилен, фенол ...
Фармацевтические и пивоваренные заводы	Амины, восстан. соедин-ния серы, фурфурол, метанол
Текстильные и бумажные фабрики	Мочевина, крахмалоиды, диметилсульфид

Термоокисление г/о загрязнителей может происходить в **газов. фазе** (в объеме) и на **границе** раздела фаз (на пов-сти).



• *Газофазный процесс* –

- I. **прямое сжигание** в пламени газ. выбросов при т-рах выше т-ры воспламенения горючих компонентов выбросов (для паров углевод-ов - 500...750° С).
- II. **дожигание** орг. соедин-ий в газовом факеле при более высоких т-рах (800–1150°С).

установки

- камерные печи
- факельное сжигание



• *Каталитический процесс*

требует более низких т-р
200 – 400°С до 500

(ниже т-ры воспламенения).

Используют при **малом** содержании горючих орг. в-в в отходящих газах, когда прямое сжигание не выгодно. Степень очистки газа до **99,9 %**.



факельное сжигание



камерная печь

Прямое сжигание проводят с использованием г/о или жидкого топлива и применяют для обезвреживания промышл. газов, содержащих **легко окисляющиеся** орг. примеси, ех. пары углеводородов. **Продуктами сгорания** углеводородов являются CO_2 и вода, а орг. сульфидов — SO_2 и вода. Для сжигания необходим избыток кислорода на 10—15% больше стехиом-го кол-ва.

Если конц-ция горючих компонентов выбросов не достигает нижнего **предела воспламенения** ("бедные" горючим выбросы), то их огневая обр-ка требует доп. расхода топлива на прогрев до т-ры самовоспламенения.

Дожигание при высоких т-рах применяется для очистки от **трудноокисляемых** орг. смесей, в том числе в присутствии **тв. в-в** (сажа, древесная пыль и др.). При наличии в смеси соединений, содержащих серу, фосфор, галогены, последние превращаются в высокотоксичные соединения

Возможности ТО ограничиваются составом и содержанием в отбросных газах горючих компонентов. Система, содержащая токсичные в-ва, может быть обезврежена ТО, если при этом образуются **менее токсичные** продукты.

Огневой обработкой, как и термокат. окислением, принципиально возможно обезвредить лишь в-ва, содержащие только Н, С и О (ех, H_2 , СО, углеводороды $C_m H_n$ и КПУ – $C_m H_n O_p$). Загрязнители, содержащие S, P, галогены, металлы и др., нельзя подавать на термоокислительную обработку, так как продукты их сгорания будут содержать высокотоксичные соединения.

Когда терм. метод не обеспечивает ПДК образующегося СО в воздухе, тогда он используется только на 1 ступени очистки. Экономичность дожигания м.б. значительно повышена предварит. **адс-ным концент-рованием** загрязнений. Газы пропускают через слой адс-та, а насыщ. адсорбент продувают воздухом, к-рый затем поступает на дожигание. Такой метод позволяет повысить конц-цию загрязнителя в 40 раз.

Недостатком ТО, резко снижающим его экологическую эфф-сть, явл-ся превращение части отходов и **азота** воздуха в токсичные продукты: терм. и топливные оксиды азота, СО, канцерогены (бензапирен, диоксины и др.).

Термокатализ неприемлем для обр-ки паров ВМС и высококипящих соедин-ний, к-рые, плохо испаряясь с кат-ра, коксуются и "отравляют" его сажистыми продуктами неполного ок-ния. Т-ры процесса термокат. ок-ния ниже (350...500°C), но также требуют соот-щих затрат топлива.

Каталитическая очистка газовых выбросов

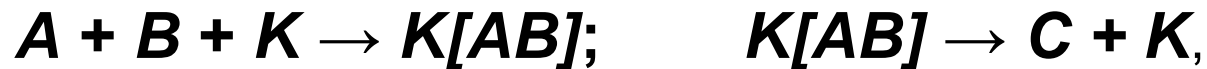
Каталитические методы очистки газовых выбросов

Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации хим. р-ций обезвреживания примесей в присутствии кат-ров. Роль кат-ров сводится к ув-нию скорости хим. взаимодействий.

Различают **гомогенный** и **гетерогенный** катализ.

При гомогенном катализе реакции происходят в объёме фазы (газовой), при гетерогенном – на поверхности кат-ра.

Схема этого процесса для газовой реакции **$A + B = C$** в присутствии катализатора K может быть представлена в виде:



где $K[AB]$ - активированное промеж. соедин-ие на пов-сти катализатора.

Ускорение процесса в присутствии катализатора связано с понижением его энергии активации. Это следует из ур-ния Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E / RT),$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненц. множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абс. температура.

Кинетика реакций гетерогенного катализа.

Гетерогенный катализ – сложный **многоступенчатый** процесс, включающий:

- 1) диффузию исх. реагентов из ядра газ. потока к пов-сти гранул катализатора (**внешняя диффузия**),
- 2) проникание этих в-в по порам кат-ра к акт. центрам его внутренней поверхности (**внутренняя диффузия**),
- 3) активированную **адсорбцию** продиф-ших реагентов пов-стью кат-ра с обр-нием поверхн. хим. соединений,
- 4) **хим. взаим-е** адс. в-в с обр-нием новых продуктов,
- 5) **десорбцию** продуктов
- 6) их перенос к внеш. пов-сти гранул кат-ра (**внутр. диффузия**)
- 7) затем от этой пов-сти в ядро газ. потока (**внешняя диффузия**).

Скорость гетерогенного катализа определяется относительными скоростями отдельных его стадий и **лимитируется наиболее медленной из них.**

Скорость катализа можно выразить через кол-во примеси G_A конвертируемой в единицу времени τ или кол-во образующегося в единицу времени продукта G_n каталитического взаимодействия:

$$W = dG_A / d\tau = -k \cdot \Delta C; \quad W = dG_n / d\tau = k \Delta C,$$

где k - константа скорости процесса; ΔC - движущая сила процесса, представляющая по ЗДМ произведение конц-ций реаг-щих веществ.

Константа скорости каталитического превращения при данной температуре является функцией констант скоростей прямой, обратной и побочной реакций, а также коэффициентов диффузии исходных реагентов и продуктов их взаимодействия.

Во **внешнедиффузионной** области скорость реакции опре-ся скоростью ($dG_A/d\tau$) переноса компонента к пов-сти зёрен кат-ра:

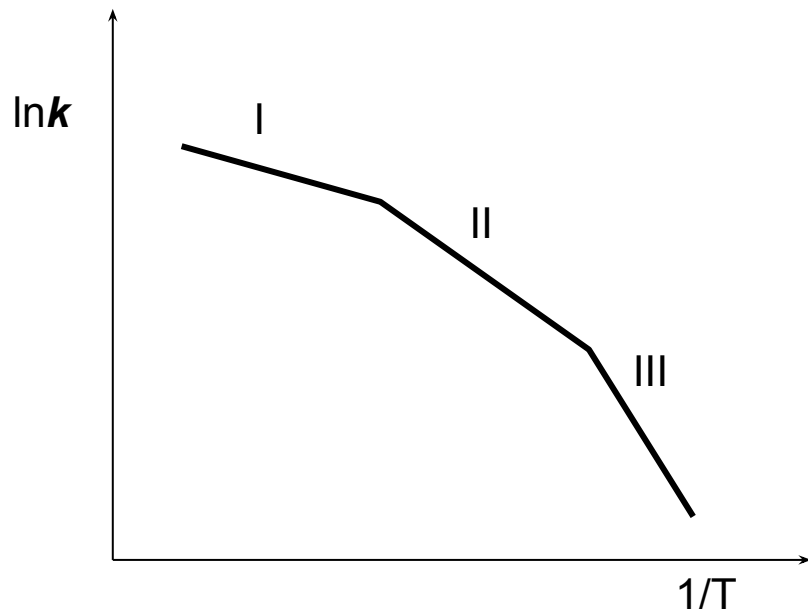
$$\frac{1}{F_{\text{ч}}} \frac{dG_A}{d\tau} = \beta_z (C_A - C_A^*)$$

где $F_{\text{ч}}$ - внешняя поверхность частицы катализатора;
 β_z - коэффициент массоотдачи в газовой фазе;
 C_A - конц-ция в-ва А в газ. потоке;
 C_A^* - равновесная конц-ция А на пов-сти ч-цы кат-ра.

Для **внутридиффузионной** области и реакции первого порядка суммарную скорость кат. процесса находят, комбинируя ур-ние массопередачи с ур-нием диффузии и реакции внутри частицы:

$$\frac{1}{V_{\text{ч}}} \frac{dG_A}{d\tau} = k \cdot C_A^0 \cdot \mathcal{E}_C$$

где $V_{\text{ч}}$ - объем частиц кат-ра; k - константа скорости реакции, на 1 м³ кат-ра;
 $\mathcal{E}_C = C_A / C_A^n$; C_A - средняя конц-ция в-ва А внутри поры;
 C_A^n - макс. возможная конц-ция в-ва А у пов-сти кат-ра;
 C_A^0 - начальная концентрация в-ва А.



При гетерогенно-каталитической очистке газ. загрязнений процесс может проходить в разных областях:

адсорбционной
внешне диффузионной
внутри диффузионной
кинетической

В зав-сти от т-ры и особенностей процесса какая-то из них оказывается лимитирующей и определяет область протекания процесса?

$$k = k_0 \exp(-E / RT),$$

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT$$

где

k – константа скорости реакции;

k_0 – предэкспоненц. множитель;

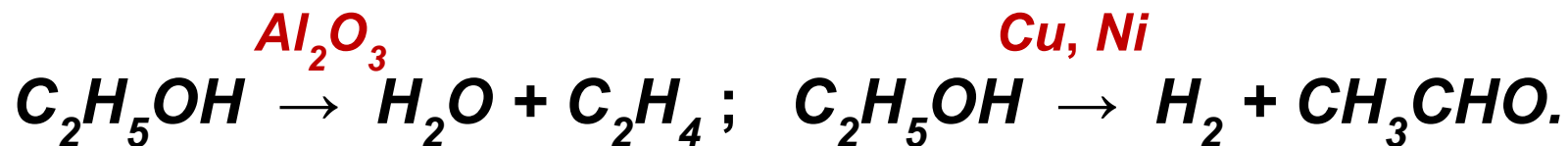
E – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – абс. температура.

Активность катализатора опре-ся совокупностью физ.-хим. св-в как самого кат-ра, так и газового потока. В наиб. степени она зависит от т-ры, структуры кат-ра, промоторов, давления, объемного расхода, конц-ции и мол. масс исх. реагентов и продуктов конверсии в газ. смеси.

Катализаторы могут обладать **специфичностью** и избирательно увеличивает скорость только определенной реакции, не влияя заметно на скорость других, возможных в данной системе. Так, в зав-сти от типа кат-ра из этилового спирта при 300°С можно получить :



Специфичность не является общим свойством катализаторов. Так, металлические *Ni*, *Pd* или *Pt* катализируют целый ряд реакций гидрогенизации и дегидрогенизации.

В процессах **санитарной очистки** отходящих газов высокой активностью обладают кат-ры на основе благородных металлов (платина, палладий, серебро и др.), оксидов марганца, меди, кобальта, а также оксидные контактные массы, активированные благородными металлами (1,0-1,5%).

Осн. недостатки: установки сложны и громоздки; в кач-ве эфф. кат-ров — дорогостоящие платину, палладий, рутений; используют и более дешевые — никель, хром, медь, но они менее эффективны.

Щелоч. металлы и их соедин-ия, нанесённые на носители (еж, оксиды металлов), часто оказываются более эфф-ми, надёжными, и более дешевыми, чем кат-ры из благородных металлов. На таких кат-рах р-ция окисления начинается при невысоких т-рах (**около 200°C**), что значительно повышает возм-сть их исп-ния для кат. сжигания газов. В кач-ве носителя - оксид алюминия, кизельгур и силикаты.

Особенность процессов кат. очистки газов заключается в том, что они протекают при малых конц-циях удаляемых примесей.

Основным **достоинством** кат. метода очистки газов является то, что он даёт высокую степень очистки,

а **недостатком** - образование новых веществ, которые надо удалять из газа абсорбцией или адсорбцией.

В процессе эксплуатации катализаторов они в той или иной степени подвергаются постепенной дезактивации или деструкции, к-рые вызываются хим. отравлениями, кат. ядами, механическим истиранием, спеканием, агрегатированием, что приводит к необходимости периодической регенерации (активации) или замены катализаторов.

Кат-ры должны обладать высокой активностью и теплопроводностью, развитой пористой структурой, стойкостью к ядам, механической прочностью, селективностью, термостойкостью, иметь низкие температуры «зажигания», обладать низким гидравлическим сопротивлением, иметь низкую стоимость.

Конденсация газообразных примесей

Парообразные загрязнители при их **высокой** конц-ции в выбросах часто удаляют методом **конденсации**. Этим способом улавливают и возвращают в технол. процесс **пары р-лей** лаков и красок соответствующих производств, особенно при ощутимых потерях промежуточных или конечных продуктов. Иногда конденсацию применяют для извлечения **дорогостоящих** или **особо опасных** в-в.

КОНДЕНСАЦИЯ (уплотнение, сгущение) – это переход в-ва из газообразного состояния в жидкое или твёрдое при докритич. параметрах; фазовый переход первого рода.

Конденсация – экзотермич. процесс, при котором выделяется теплота фазового перехода – теплота конденсации.

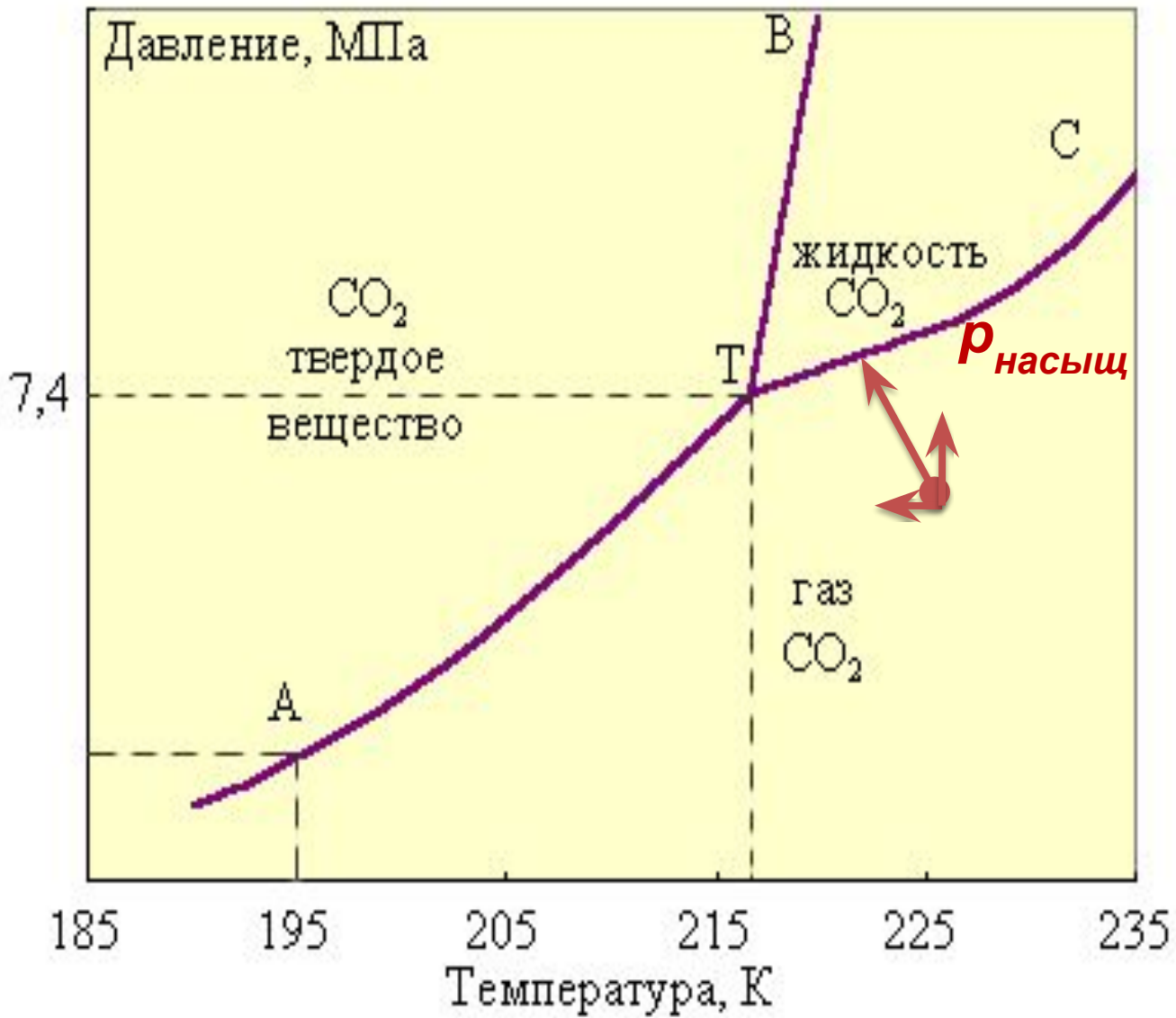
Конденсир. фаза может образовываться в объёме пара или на поверхности твёрдого тела и жидкости, имеющих более низкую т-ру, чем т-ра насыщения пара при данном давлении (**точка росы**).

ТОЧКА РОСЫ – это температура парогазовой смеси, при которой парциальное давление водяного пара p_p соответствует давлению **насыщенного** пара $p_{нас}$ (**$p_p = p_{нас}$**).

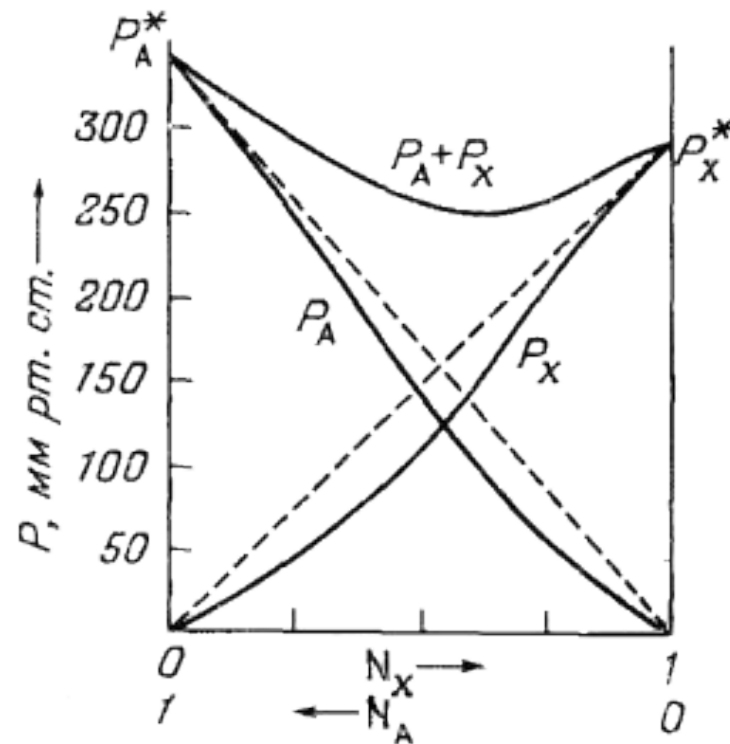
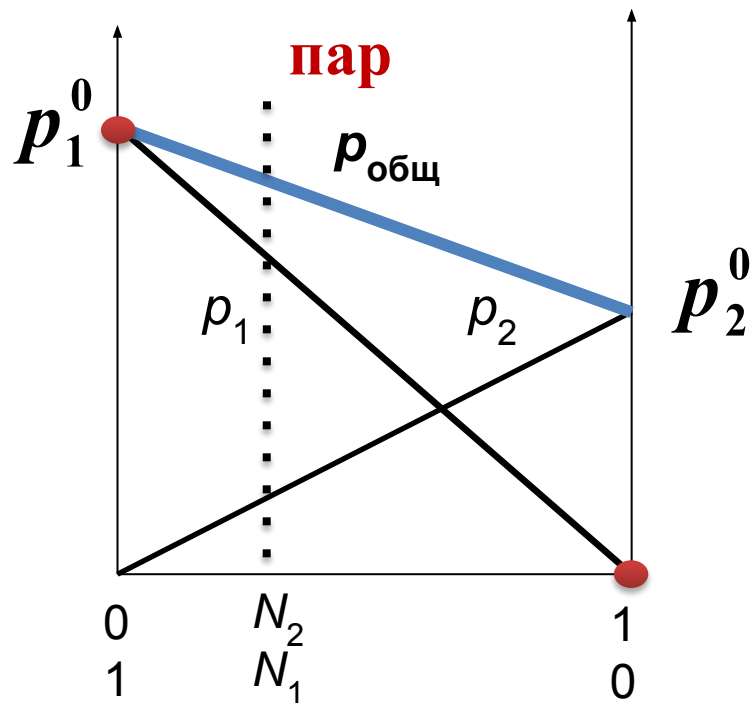
При достижении точки росы в парогазовой смеси и на предметах, с которыми она соприкасается, начинается **конденсация пара**, т.е. появляется роса.

При сжижении пара на смачивающейся пов-сти тв. тела обр-ся сплошная плёнка жидкости (**плёночная конденсация**); на пов-сти, не смачивающейся конденсатом или смачивающейся частично, - отдельные капли (**капельная конденсация**).





Конденсация происходит при изотермич. **сжатии**, адиабатич. **расширении** и **охлаждении** пара или одновременно понижении его давления и т-ры, к-рое приводит к тому, что конденсиров. фаза становится Т.Д. более устойчивой, чем газообразная.



Первый закон Рауля – отн. понижение давления насыщ. пара р-ля над р-ром равно **молярной доле** растворённого вещества. $N_2 = \Delta p / p_1^0$

$$N_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0}$$

Второй закон Рауля – понижение т-ры кипения и повышение т-ры замерзания р-ра прямо пропорц. **молярной** конц-ции р-ра:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{зам}} = KC_m$$

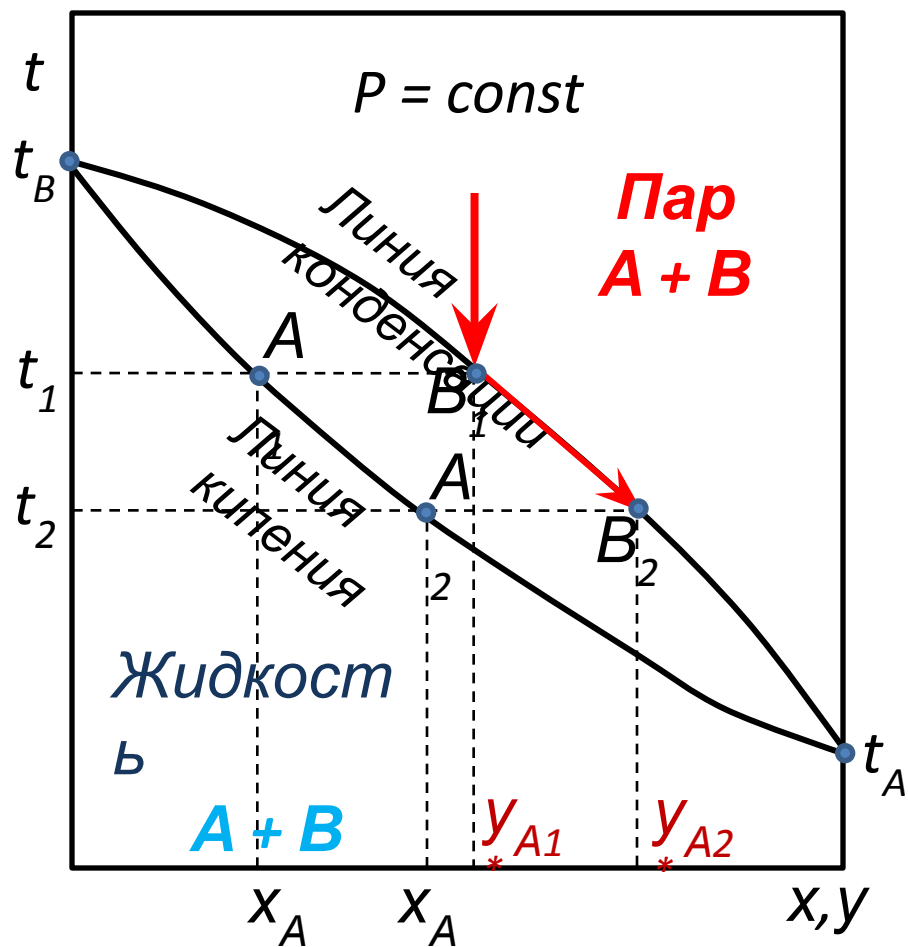


Рис.1. Фазовая диаграмм $t - x, y$

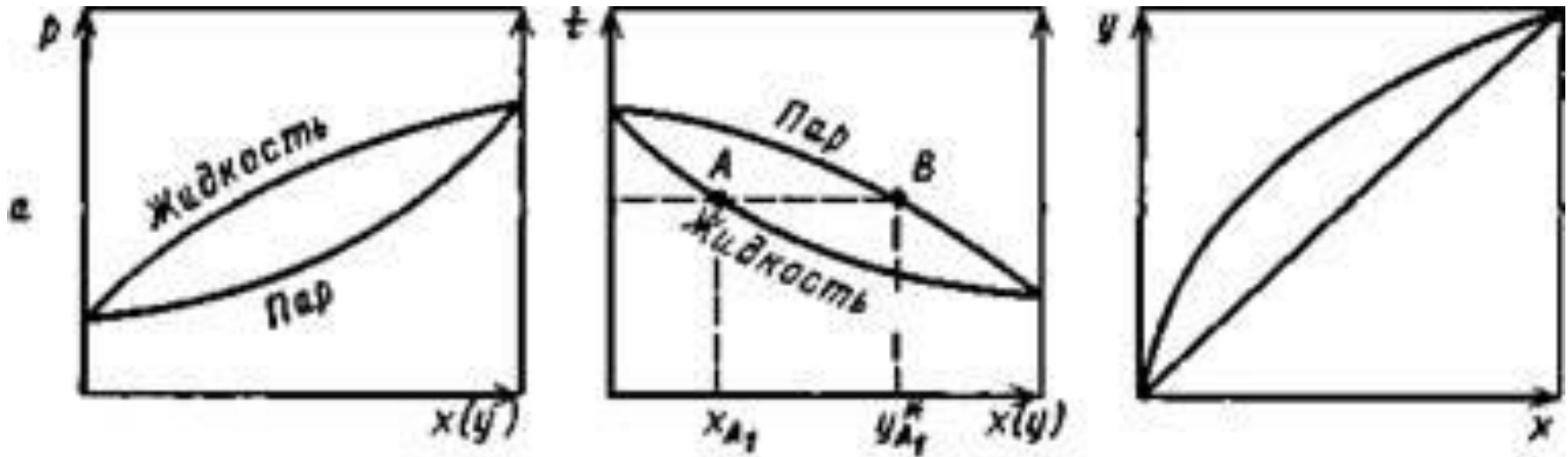
x – состав жидкости,
 y – состав пара.

В смеси газов компонент A начинает конденсироваться, когда t -ра газа снижается до t -ры, при которой компонент A имеет давление пара $p_A = (p_A)_п$.

Начальная точка росы или t -ра насыщения для каждого компонента м. б. определена из кривой зависимости t -ры от давления пара для данного компонента при известной мольной доли в парах:

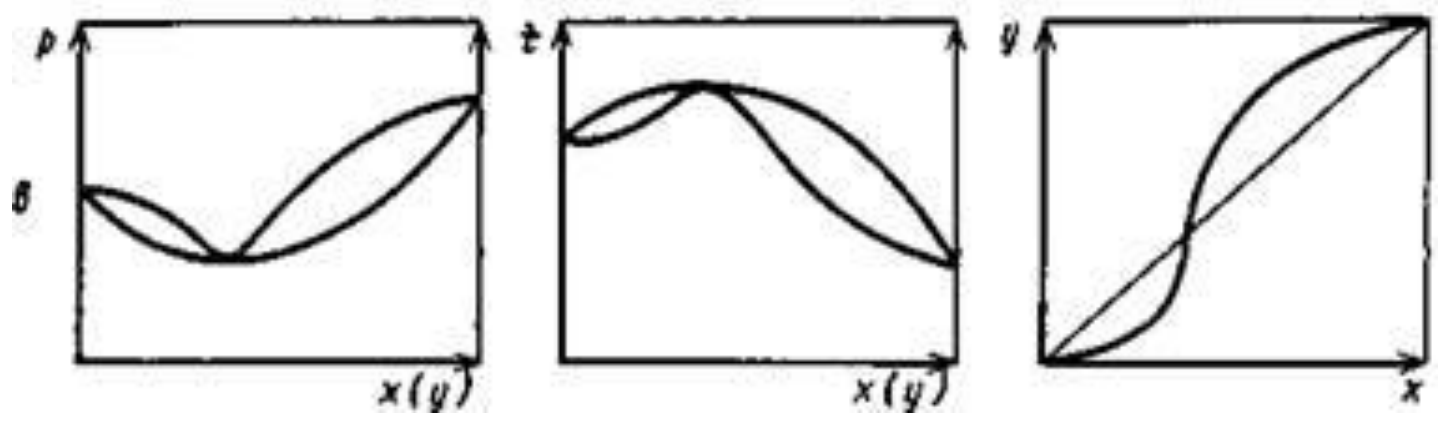
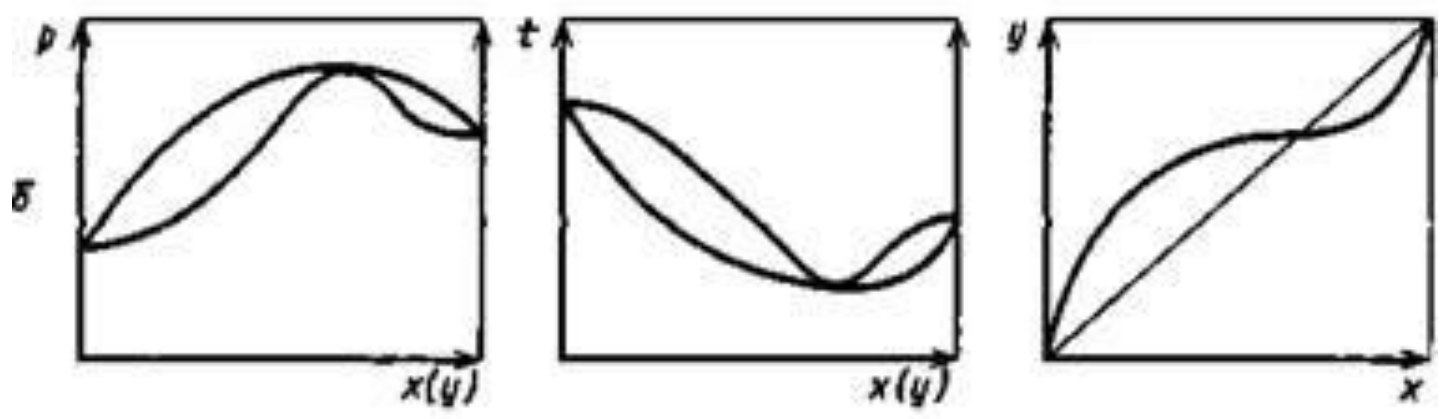
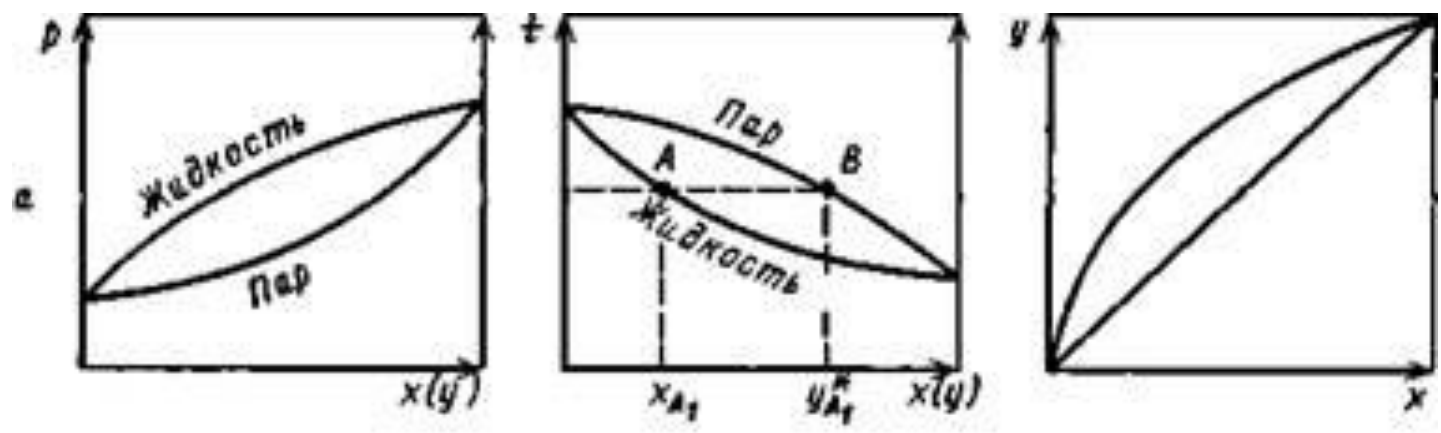
$$y_A \cdot P = (p_A)_п,$$

где y_A – мольн.доля компонента A в парах; P – суммарное абс. давление газа; $(p_A)_п$ – парциальное давление в-ва A в парах.



Степень улавливания паров зависит от их давления и т-ры конденсации.

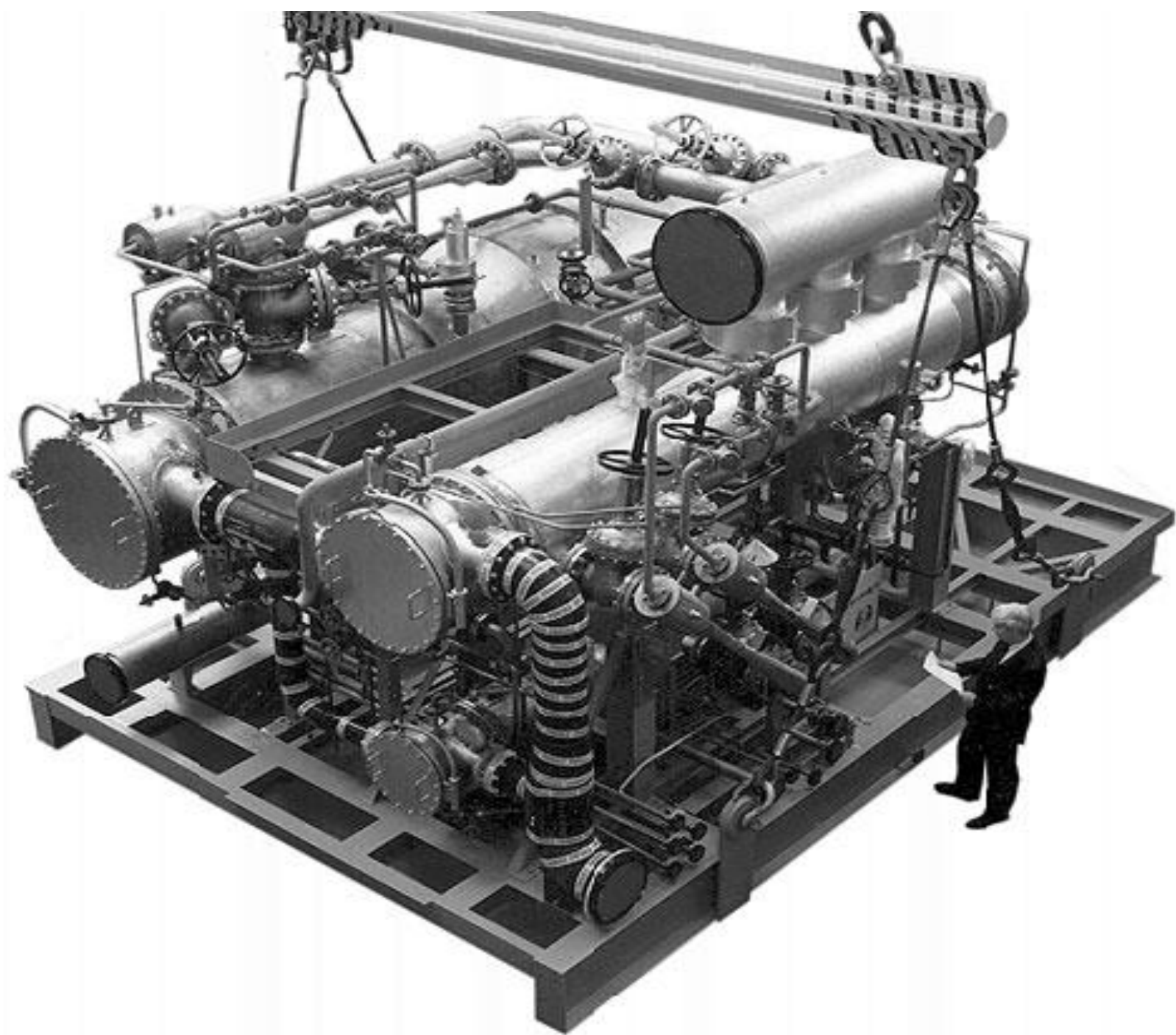
В производственных условиях т-ру и давление принимают такими, чтобы энергозатраты составляли незначительную долю затрат на технологию. Поэтому степень извлечения даже дорогостоящих продуктов **не превышает 70-80%**. Конденсация паров производится в испарителях холодильных машин. При экономически и технически приемлемых параметрах хладагента конденсацию целесообразно применять, если конц-ция легкокипящих соединений в воздухе **достигает 5-10 г/м³**.

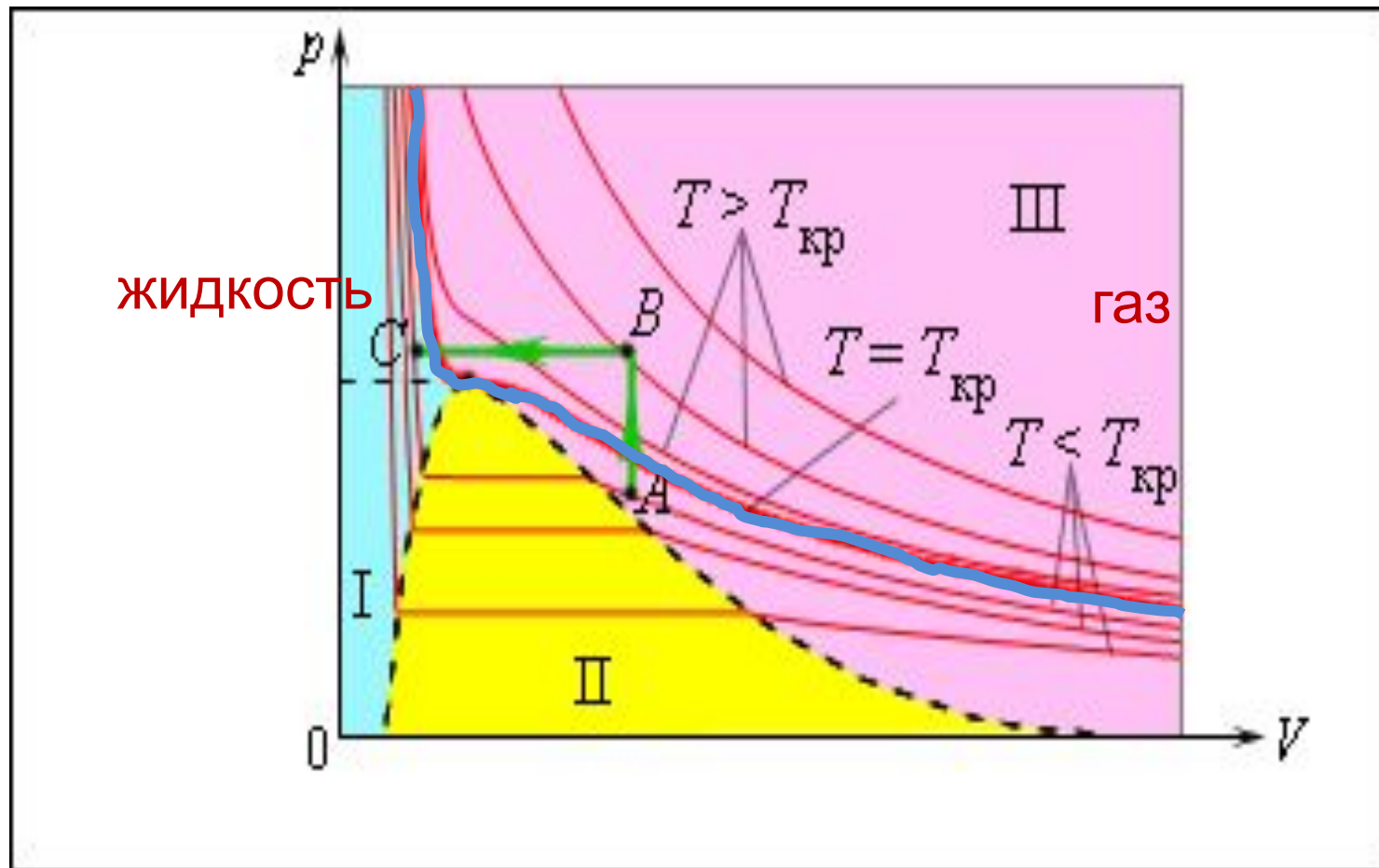


Существуют три направления в области газоочистки, где конденсация не только полезна, но и необходима. Это

- I. – предварит. осаждение осн. массы паров загрязнителей **перед адсорберами** при высокой степени загрязнения выбросов;
- II. – парциальное извлечение паров соединений фосфора, мышьяка, тяж.металлов, галогенов **перед ТО** смеси загрязнителей;
- III. – конденсация загрязнителей **после хим. обр-ки** с целью перевода в легкоконденсируемые соединения, их, после хемосорбции.

Конденсация м. б. применена для обр-ки систем, содержащих **пары в-в при т-рах, близких к точке росы** (углеводороды и др.орг. соединения с выс. т-рой кипения, при обычных усл. и присутствующие в газовой фазе в отн. выс. конц-циях). Для этого используют конденсаторы с водяным и воздушным охлаждением. Для более летучих р-лей возможна двухстадийная конденсация с исп. водяного охлаждения на 1 стадии и низкотемпературного - на 2. Макс. снижение содержания инертных или неконденсирующихся газов в обрабатываемой смеси позволяет облегчить проведение процесса конденсации и повысить ее эконом. эфф-сть, поскольку даёт возможность исключить необходимость охлаждения до очень низких т-р, соответствующих точке росы.

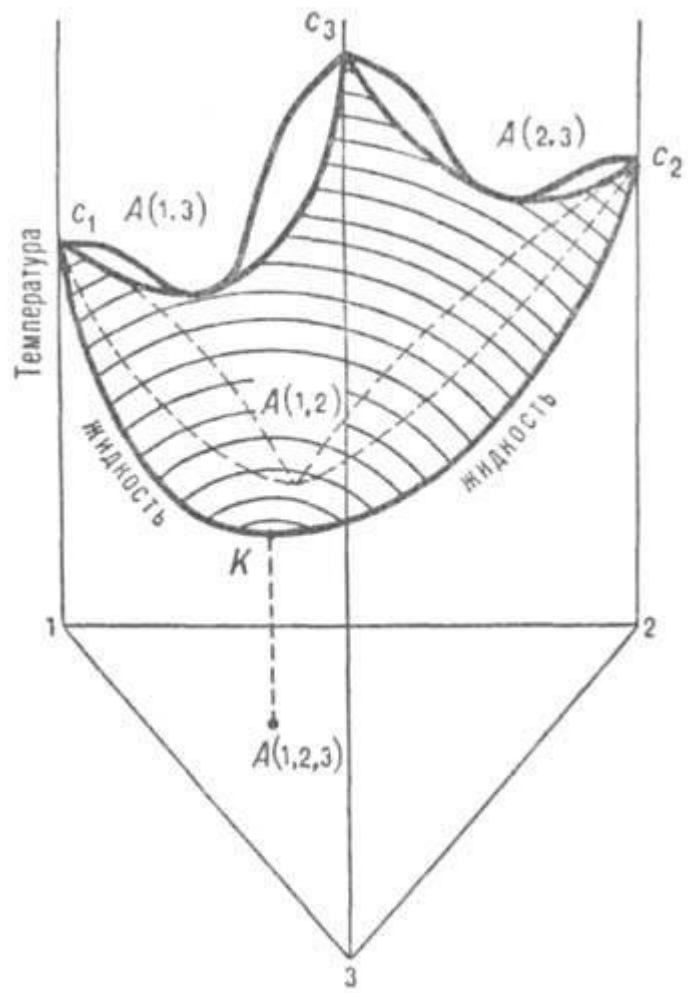




Изотермы реального газа.

Область I – жидкость,
 область II – двухфазная система «жидкость + насыщенный пар»,
 область III – газообразное вещество.

K – критическая точка



Методы прямого сжигания применяют для обезвреживания газов от легко окисляемых токсичных и дурно пахнущих примесей. Их преимуществами являются отн. простота аппаратуры и универсальность использования, т.к. на работу терм. нейтрализаторов мало влияет состав обрабатываемых газов.

Суть высокотемпературной очистки газов заключается в **окислении** обезвреживаемых компонентов кислородом. Они применимы практ. для любых паров и газов, продукты сжигания к-рых менее токсичны, чем исх. в-ва. Прямое сжигание используют в случаях, когда конц-ция горючих в-в в отходящих газах не выходит за пределы воспламенения.

При обр-ке горючих газов для разрушения токсичных орг. в-в может быть использовано **дожигание**, однако его применение затруднено тем, что конц-ция орг. примесей, распределенных в большом объеме воздуха, очень низка.

Дожигание представляет собой метод очистки газов терм. окислением углеводородов до CO_2 и H_2O . В ходе дожигания др. компоненты газ. смеси, ех, галоген- и серосодержащие орг. соедин-ия, также претерпевают хим. изменения и в новой форме могут эффективно удаляться из газовых потоков.

Для нагрева таких больших количеств воздуха до температур дожигания расходуется очень большое кол-во энергии. Экономичность процесса дожигания может быть значительно повышена благодаря **адсорбционному концентрированию** загрязнений перед дожиганием. Газы пропускают через слой адсорбента, а насыщенный адсорбент продувают воздухом, к-рый затем поступает на дожигание. Такой метод позволяет повысить концентрацию загрязнителя в 40 раз.

Каталитические методы очистки газовых выбросов

Каталитические методы очистки основаны на взаимодействии удаляемых веществ с вводимым в очищаемую газовую среду веществом в присутствии катализатора. В результате примеси превращаются в **другие соединения, представляющие меньшую опасность, или легко отделяются от газа.**

Каталитическая очистка позволяет обезвреживать **оксиды азота, оксид углерода, другие вредные** газ. загрязнения. Благодаря применению кат-ров можно достичь 99,9 % степени очистки газа. Кат. очистка применяется при небольшой концентрации загрязн.в-в.

Каталитическое термообезвреживание используют обычно тогда, когда содержание горючих органических продуктов в отходящих газах мало, и не выгодно использовать для их обезвреживания метод прямого сжигания. В этом случае процесс протекает при 200–300°C, что значительно меньше температуры, требуемой для полного обезвреживания при прямом сжигании в печах и равной 950–1100°C. При температуре 100–150°C процессы рассматриваются как необратимые, что позволяет получать газ с весьма низким содержанием примесей.

Щелочные металлы и их соединения, нанесенные на носители (их оксиды металлов), часто оказываются более эффективными, надежными, и более дешевыми, чем катоды из благородных металлов. На таких катадах реакция окисления начинается при невысоких температурах (около 200°C), что значительно повышает возможность их использования для каталитического сжигания газов. В качестве носителя катада рекомендуются оксид алюминия, кизельгур и силикаты.

Каталитические методы очистки газов основаны на **гетерогенном катализе** и служат для превращения примесей в безвредные или легко удаляемые соединения. Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации хим. взаимодействий, приводящих к конверсии обезвреживаемых примесей в др. продукты в присутствии специальных катализаторов. Их роль сводится к увеличению скорости хим. взаимодействий. Каталитические взаимодействия в гетерогенном катализе происходят на границе раздела фаз газовой смеси и поверхности катада. Катад обеспечивает взаимодействие на его поверхности конвертируемых веществ с обратимым образованием комплексов в виде промежуточных поверхностных соединений катада и реагирующих веществ, формирующих затем продукты катализа, освобождающие и восстанавливающие поверхность катада.