

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

Є.А. Манідіна

ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ГАЗІВ ТА СТІЧНИХ ВОД

Навчально-методичний посібник

*для студентів ЗДІА
напрямів підготовки 183.00.01 «Технології захисту навколишнього
середовища»*

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ГАЗІВ ТА СТІЧНИХ ВОД

Навчально-методичний посібник

*для студентів ЗДІА
напрямів підготовки 183.00.01 «Технології захисту навколишнього
середовища»*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри ПЕОП,
протокол № 7 від 23.01.17*

Запоріжжя
ЗДІА
2017

ББК 628.512
Р 939

Є.А. Манідіна, старший викладач

Відповідальний за випуск: *зав. кафедри ПЕОП,
к. т. н., доц. Г. Б. Кожемякін*

Манідіна Є.А.

Р 939 Хімічні методи очистки газів та стічних вод. Навчально-методичний посібник для студентів ЗДІА спеціальністю 183.00.01 «Технології захисту навколишнього середовища» / Манідіна Є.А. – Запоріжжя: ЗДІА, 2017. - 128 с.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГАЗООЧИСТКИ	9
1.1. Сорбція	9
1.2. Фазова рівновага	10
1.3. Закон Генрі	11
1.4. Абсорбція	14
1.4.1. Рівняння абсорбції	15
1.4.2. Закони дифузії	16
1.5. Основне рівняння масопередачі	21
1.5.1. Рушійна сила масопередачі	22
1.5.2. Принцип розрахунку коефіцієнта масопередачі	24
1.6. Хемосорбція	31
РОЗДІЛ 2. МАСОПЕРЕДАЧА В ОЧИСНИХ АПАРАТАХ.....	33
2.1. Схеми руху газу та рідини в очисних апаратах	33
2.1.1. Рушійна сила процесу масопередачі при різних схемах контакту	34
2.1.2. Рециркуляція	35
2.2. Одно-, дво- та багатоступеневі схеми очистки	38
2.3. Абсорбери	40
2.3.1. Апарати, в яких поверхнею фазового контакту є поверхня рідини, що розтікається по спеціальній насадці	40
2.3.2. Апарати, в яких поверхня фазового контакту створюється потоками газу та рідини	42
2.3.3. Апарати, в яких поверхня фазового контакту утворюється внаслідок розбризкування рідини	45
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ХІМІЧНИХ СПОСОБІВ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТОКСИЧНИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ.....	51

3.1. Очищення газів від діоксиду сірки	51
3.1.1. Поглинання SO ₂ водою	58
3.1.2. Поглинання SO ₂ сульфід-бісульфідними розчинами	62
3.1.3. Методи на основі карбонатів кальцію	64
3.1.4. Методи на основі оксиду магнію	69
3.1.5. Цинкові методи	78
3.1.6. Методи на основі соди	82
3.2. Очищення газу від сірководню	85
3.2.1. Абсорбція H ₂ S розчинами лужних солей	86
3.2.2. Рідинні окислювальні процеси	88
3.2.3. Очищення розчином етанол-амінів	90
3.3. Очищення газів від галогенів і їх похідних	93
РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНА ОЧИСТКА ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД.....	93
4.1. Нейтралізація.....	93
4.2. Методи відновлення та окиснення.	97
4.2.1. Очистка стічних вод від Cr (VI).....	101
4.2.2. Очистка стічних вод від ціанідів.....	101
4.2.3. Вибір окислювачів та відновників для очистки стічних вод.....	105
4.3. Осадження.....	105
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНІ ЗАНЯТТЯ.....	113
5.1. Фазова рівновага. Застосування закону Генрі.....	113
5.2. Хемосорбція.....	113
5.3. Розрахунок абсорберів.....	114
5.4. Розрахунок устаткування, що застосовується при нейтралізації промислових стічних вод.....	123
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	127

ВСТУП

Як відомо, промислова діяльність пов'язана з утворенням значної кількості речовин, які на даному етапі технічного та енергетичного розвитку не можуть розглядатися як товарний продукт, а тому перетворюються у відходи виробництва. Через те, що їх кількість становить 98 – 99 % від – в загальному значенні – сировини, що переробляється, забруднення викидами викликає суттєву екологічну загрозу довкіллю.

Промислові викиди виступають у трьох видах: тверді, плинні та газоподібні. Кожен з них у свій специфічний спосіб наносить шкоду навколишньому середовищу, тому за останні десятиріччя розроблено та використовується значна кількість способів і засобів зменшення цього шкідливого впливу. Одним з них є захист атмосфери від викидів твердого аерозоллю, тобто пилу, та газоподібних речовин.

У дисципліні „Хімічні методи очистки газів та стічних вод” розглядаються найбільш поширені способи захисту атмосфери, а через неї – всього навколишнього середовища, від шкідливого впливу викидів саме газоподібних сполук. Вони характеризуються надзвичайно великою різноманітністю. З цієї сторони виділяються викиди хімічної промисловості, особливо тієї, яка переробляє органічну сировину.

Щодо кількості та розповсюдження окремих шкідливих речовин, то вони відзначаються великим розбігом: від локалізованих в окремих місцях даного виробництва (наприклад, арсін – AsH_3 , фосфін – PH_3 – у викидах заводів, що переробляють миш'якову та фосфорну сировину) до глобальних забруднювачів, таких, як діоксид сірки.

З дуже великої кількості газоподібних речовин, які через промислові викиди забруднюють довкілля, в даному курсі розглядаються декілька найбільш поширених. Це: діоксид сірки, сірководень, оксид вуглецю, деякі галогени та їх похідні, оксиди азоту.

За вмістом шкідливої речовини у викидах, останні можуть бути „багатими”, тобто містити кілька або, навіть, кільканадцять відсотків її, чи - „бідними”, в яких шкідливої речовини всього декілька десятих відсотка. Часто „бідні” гази – це колишні „багаті”, з яких вилучили основну масу компонента.

Звідси, очистку газів умовно можна поділити на технологічну та санітарну. Вважається, що технологічна очистка передбачає продовження певного технологічного процесу відносно газових викидів з метою отримати економічний ефект. При цьому слід зазначити, що технологічну очистку газів, тобто вилучення з них якогось компонента, ведуть з двояких міркувань: або ця речовина являє собою цінний продукт, який може бути використаний в подальшому, або газ через наявність в ньому шкідливого компонента втрачає свою вартість для кваліфікованого використання. Наприклад, у газах випалу піритів концентрація діоксиду сірки достатня для рентабельної переробки його на сірчану кислоту.

З другого боку, часто при нафтодобуванні дуже цінні за своїм складом попутні гази забруднені сірководнем, що не дає змоги використати їх як сировину в хімічній промисловості, і вони спалюються, як звичайний природний газ і за його ж ціною.

Якщо ж очистити їх від H_2S , вартість значно зростає.

Свого часу, коли поняття „школа навколишньому середовищу” не існувало, „бідні” гази викидали в атмосферу без будь-якої очистки.

Згодом, коли загроза екологічної кризи стала реальністю, такі викиди почали знешкоджувати. Так постала санітарна очистка промислових викидів.

Санітарна очистка, про яку йдеться в даному курсі лекцій, передбачає таке зменшення вмісту шкідливих речовин у промислових викидах, за яким залишкова концентрація не завдавала б шкоди довкіллю взагалі і людині насамперед.

Треба брати до уваги, що санітарна очистка є збитковою для підприємства, якщо не враховувати вартість „відверненого збитку”, тобто

вартості тієї шкоди довкіллю, яка могла б бути заподіяна без очистки.

На практиці відвернений збиток підмінений неадекватною вартістю так званої „плати за викиди”, що гальмує широке впровадження очистки промислових викидів від газоподібних шкідливих сполук, хоча шкода від них довкіллю значно більша, ніж від пилу.

Всі способи очистки розділяються на дві групи: „сухі” та „мокрі”. В сухих методах газу очищуються за рахунок поглинання шкідливих компонентів твердим зернистим матеріалом. В мокрих поглинальною речовиною є рідина, в переважній більшості методів це – вода.

На відміну від очистки промислових викидів від пилу, де сухі методи використовуються дуже широко, очистку від газоподібних компонентів ведуть майже виключно мокрими методами, що пов’язано з дуже великим опором верстви твердого матеріалу, якби процес вели при швидкостях газу таких, як у мокрих апаратах, а очистка з прийнятною швидкістю газу в апараті – менше 1м/с, при сучасних об’ємах викидів, привела б до великої кількості громіздких апаратів.

За своєю технологією методи очистки поділяються на циклічні та нециклічні. В циклічних методах поглинальний агент регенерується і тому може бути використаний повторно необмежену кількість разів. В нециклічних – використовується лише один раз.

Курс лекцій з дисципліни „Хімічні методи очистки газів та стічних вод” складається з трьох частин: перша – скорочений виклад теоретичних основ масопередачі, як підвалин всього процесу очистки, друга – основні газоочисні апарати та масопередача в них і третя, основна частина, – власне методи очистки газових викидів від конкретних шкідливих речовин.

Хоча цей конспект розрахований на полегшення засвоєння матеріалу студентами заочної форми навчання, він може бути корисним і для студентів денної форми навчання.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГАЗО ОЧИСТКИ

1.1 Сорбція

Як було зазначено у Вступній лекції, хімічні методи очистки забезпечують санітарну очистку промислових викидів від шкідливих газоподібних речовин.

До найбільш прийнятних і поширених у промислових масштабах методів їх вилучення слід віднести сорбційні методи для неорганічних речовин і методи спалювання або *термічні* – для органічних.

Сорбційними методами називають такі, в основі яких лежать сорбційні процеси, коли відбувається *поглинання речовини на поверхні розділу двох фаз*, незалежно від механізму поглинання.

Сорбційні процеси поділяються на абсорбційні та адсорбційні.

Відповідно до цього, речовина яка поглинається називається *абсорбтивом* або *адсорбтивом* в залежності від характеру процесу сорбції, а поглинальний агент – *абсорбентом* або *адсорбентом*.

Абсорбцією називається такий спосіб поглинання речовини, при якому вона проникає в масу сорбенту (речовини, яка поглинає) з утворенням розчину даної речовини в сорбенті.

Адсорбцією називають згущення речовини на поверхні твердого матеріалу.

В цілому ряду випадків сорбент утворює з поглинутою речовиною нову хімічну сполуку. В цьому випадку процес зветься *хемосорбцією*.

Деякі вчені вважають хемосорбцію самостійним видом сорбції. Проте, перед тим як речовина вступить в хімічну реакцію з сорбентом, вона мусить в нього проникнути, тобто фізична сорбція передує хімічній.

На практиці очистку викидів від газоподібних речовин ведуть переважно за допомогою хемосорбції з огляду на її надзвичайну ефективність.

Для здійснення процесу сорбції необхідно привести до стику речовину та

сорбент. Як правило, вони знаходяться в різних фазах. Тоді, що таке – фаза?

Фазою називають фізично однорідну частину системи, обмежену поверхнею розділу і яку можна механічно відділити.

Розрізняють *газоподібну, плинну та тверду* фази.

Фази, залишаючись фізично однорідними, можуть бути за своїм складом *простими* або *складними*, тобто складатися з декількох компонентів. Наприклад – повітря. Промислові газові викиди також є складною газовою фазою, яка включає багато різних компонентів.

Якщо плинною фазою є чиста вода, то це проста фаза. Але у випадку, коли у воді розчинена яка-небудь поглинальна сполука, матимемо складну фазу. До того ж, якщо спостерігається повне розчинення компонента, то таку систему називають *однорідною* або гомогенною.

У випадку, коли між розчиненою сполукою та газом виникне хімічна реакція, в результаті якої утворюються кристали нової речовини, то така система стане *неоднорідною* або гетерогенною, до того ж – двофазною, оскільки постала тверда фаза.

1.2 Фазова рівновага

Як вже було сказано, сорбційні методи очистки пов'язані з поглинанням однієї речовини іншою, при чому обидві речовини знаходяться в різних фазах. Як правило, газоочистка пов'язана з вилученням шкідливого *газового* компонента з *газової* ж суміші шляхом його поглинання іншою фазою, плинною, зокрема – водою.

Позначимо першу фазу (газову) літерою G, другу (рідину) – L, а речовину, що розподіляється – M.

Припустимо, що спочатку речовина M знаходиться тільки у фазі G і має концентрацію Y (кг/кг інертної частини фази G). У фазі L в початковий момент речовини M нема, отже концентрація його у цій фазі $X=0$ (кг/кг фази L).

Як у фазі G, так і в фазі L всі частини, тобто молекули, їх речовин знаходяться у постійному хаотичному тепловому русі, званому броунівським. Тому, коли фази прийшли у дотик починається перехід речовини M з фази G у фазу L і в останній з'являється певна концентрація речовини M, тобто $X > 0$. Але, як тільки з'явилася речовина M у фазі L, її молекули почали броунівський рух, під впливом якого наступає *зворотній* процес – перехід їх із фази L в фазу G. Однак, через те, що число часток речовини M у фазі G все ще значно більше, ніж у фазі L, то до певного моменту число часток речовини M, що переходять в одиницю часу через одиницю поверхні дотику з фази G у фазу L, буде більшим, ніж число часток, що переходять із фази L у фазу G.

Зі збільшенням вмісту часток речовини M у фазу L інтенсивність їх переходу у фазу G теж буде збільшуватись, а кількість часток, які переходять із фази G у фазу L, навпаки – буде зменшуватись, оскільки зменшується їх вміст у фазі G.

Через деякий час швидкість переходу речовини M із фази G у фазу L і зворотньо стають *однаковими*. Це означає, що кількість часток, які проходять в одиницю часу через поверхню розподілу фаз із однієї фази в іншу в обох напрямках однакова. Такий стан називається *рівноважним*.

В стані рівноваги в кожному конкретному випадку існує суворо визначена залежність між концентраціями речовини, що розподіляється, в обох фазах, які при рівновазі системи називаються *рівноважними*.

1.3 Закон Генрі

Рівноважний склад фаз в системах газ – розчин газу в рідині визначається для *ідеальних* газів *законом Генрі*. Згідно з ним, *рівноважний парціальний тиск розчиненого ідеального газу пропорційний його мольній частці в розчині*. Тобто:

$$P_p = E \cdot x, \quad (1)$$

де P_p – рівноважний парціальний тиск,
 E – коефіцієнт пропорційності, званий коефіцієнтом Генрі,
 x – мольна частка газу у розчині.

З іншого боку, розчинність ідеальних газів у рідині при даній температурі пропорційна їх парціальному тиску, тобто:

$$x_p = \frac{1}{E} \cdot p, \quad (2)$$

де x_p – рівноважна мольна частка газу, розчиненого у рідині, яка відповідає робочій концентрації компонента в газовій фазі при його парціальному тиску p .

Розмірність коефіцієнта E і його числове значення для кожного газу залежить від температури, властивостей газу та рідини, а також від прийнятої системи одиниць.

Як видно з формул (1,2), у стані рівноваги фаз існує певна сувора залежність між вмістом даного компонента в плинній фазі та його вмістом у газовій фазі.

В наведених залежностях, окреслених законом Генрі, вміст компонента в газовій фазі виражено через його рівноважний парціальний тиск.

В той же час, рівноважний парціальний тиск може бути замінений на рівноважну концентрацію, що іноді буває зручнішим у розрахунках.

В науці про масопередачу найбільш поширеними позначеннями для вмісту компонента, який розподіляється між фазами, є:

для газової фази – y ,

для плинної фази – x .

Прийняв ці позначення, можна сказати, що будь-якій концентрації розчиненого газового компонента в плинній фазі (x) відповідає його рівноважна концентрація в газовій фазі (y_p), і – навпаки, будь-якій концентрації в газовій фазі (y) відповідає рівноважна концентрація цієї речовини в плинній фазі – (x_p), тобто:

$$y_p = f(x); \quad x_p = f(y)$$

Як відомо, загальний тиск суміші газів чи парів P дорівнює сумі парціальних тисків усіх компонентів, тобто:

$$P = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N \quad (3)$$

Згідно з законом Дальтона, парціальний тиск компонента в газовій суміші дорівнює загальному тиску компоненту на мольну частку цього компонента в суміші:

$$p = P \cdot y \quad (4), \quad \text{звідки} \quad y = \frac{p}{P}, \quad (5)$$

де P – загальний тиск газової суміші,

y – концентрація компонента, що розподіляється в газовій фазі (суміші), виражена у мольних частках,

p – парціальний тиск цього компонента в газі, який відповідає його концентрації в рідині.

Це можна ілюструвати прикладом.

Якщо прийняти, що в якомусь об'ємі тиск повітря 100 кПа, то це є сума парціальних тисків азоту та кисню, тобто $P_{\text{пов}} = p_{N_2} + p_{O_2}$.

Загалом кажучи, мольна частка азоту становить 0,79, а кисню – 0,21. Звідси, парціальний тиск азоту буде $p_{N_2} = y_{N_2} \cdot P = 0,79 \cdot P_{\text{пов}} = 0,79 \cdot 100 = 79 \text{ кПа}$, а кисню – $p_{O_2} = y_{O_2} \cdot P = 0,21 \cdot P_{\text{пов}} = 0,21 \cdot 100 = 21 \text{ кПа}$. Такий тиск мали б азот і кисень, якби вони залишилися одні в даному об'ємі, після вилучення іншого компонента.

Отже, за законом Дальтона рівноважний парціальний тиск теж знаходиться в суворій залежності з рівноважною концентрацією:

$$p_p = y_p \cdot P \quad (4a)$$

Якщо підставити цей вираз у рівняння за законом Генрі (1), то отримаємо:

$$p_p = E \cdot x = y_p \cdot P \quad (6)$$

Звідси

$$y_p = \frac{E}{P} \cdot x, \text{ де} \quad (7)$$

y_p – мольна частка компонента в газовій фазі, рівноважна з розчином (при вмісті компонента в рідині x).

Позначивши дріб $\frac{E}{P}$ через „ m ” отримаємо вираз:

$$\boxed{y_p = m \cdot x}. \quad (8)$$

В цьому випадку коефіцієнт „ m ” = $\frac{E}{P}$ називають коефіцієнтом розподілу або *коефіцієнтом фазової рівноваги*. Ця величина безрозмірна, стала для даної системи газ-рідина при $t=const$ і $P=const$. Аналогом виразу (8) є відоме з математики рівняння $y = a \cdot x$, що є виразом прямої лінії.

Звідси, рівняння (8) показує, що за даних умов для ідеальних газів залежність між рівноважним вмістом, даного компонента в газовій фазі і його концентрацією в рідині виражається прямою лінією, яка проходить через початок координат і має кут нахилу, тангенс якого дорівнює „ m ”.

1.4 Абсорбція

Як було сказано раніше, абсорбція являє собою такий спосіб поглинання речовини, при якому вона проникає в масу абсорбента, утворюючи розчин.

При взаємодії якого-небудь газу з рідиною виникає система, що складається з *двох компонентів* і *двох фаз* – газоподібної та плинної. Така система за законом рівноваги фаз матиме два ступені свободи, отже буде двоваріантною, тобто з трьох основних параметрів, що визначають рівноважний стан системи – тиск, температура та концентрація, можна вільно міняти два. Приймавши температуру сталою, отримаємо однозначну залежність розчинності газу в рідині від тиску.

Ця залежність, як було показано раніше, для ідеальних газів виражається законом Генрі (1) та рівнянням (8), що впливає з нього, та закону (4):

$$y_p = m \cdot x, \quad \text{де} \quad m = \frac{E}{P}.$$

Коефіцієнт E , крім того, що залежить від природи абсорбтива та абсорбента, залежить ще від температури:

$$\ln E = -\frac{q}{R \cdot T} + c, \quad (9)$$

де q – теплота розчинення газу, кДж/кмоль,

R – універсальна газова стала, кДж/кмоль·град,

T – абсолютна температура розчину, К,

c – стала, залежна від природи газу та рідини, що визначається шляхом досліду.

З аналізу рівняння (9) видно, що зі збільшенням температури коефіцієнт E збільшиться, що призведе до зменшення розчинності газу, згідно з рівнянням (2), та збільшенню рівноважної концентрації за виразом (8).

З іншого боку, як випливає з цих же рівнянь, збільшення тиску призводить до зворотного ефекту, тобто покращує розчинність і зменшує рівноважну концентрацію.

1.4.1 Рівняння абсорбції

Однією з найбільш поширених теорій абсорбції є так звана плівкова теорія. Згідно з цією теорією на поверхні розподілу газоподібної та плинної фаз існує: *примежова верства*, яка створює основний опір проходженню газу з газової суміші в рідину.

Примежову верству створюють дві плівки, що прилягають одна до одної: перша плівка складається з молекул газу, друга – з молекул рідини. Концентрація газу в обох примежових плівках відповідає *рівноважним концентраціям*, тобто відповідає фазовій рівновазі.

Таким чином, згідно з плівковою теорією абсорбції газ, що абсорбується, дифундує через плівку інертного газу, відтак, попадаючи в рідинну плівку, утворює в ній розчин, з якого, в свою чергу, дифундує в рідину.

Отже, процес абсорбції зводиться до дифузії газу через газову та рідинну плівки.

Треба зазначити, що під дифузією, як такою розуміють перехід речовини з ділянки системи з більшою її концентрацією в ділянку з меншою під впливом броунівського руху.

1.4.2 Закони дифузії

Як впливає з викладеного раніш, при рівновазі фаз їх склад позастає сталим. При його порушенні буде порушена фазова рівновага і компонент, розподілений між фазами, почне переходити з однієї фази у другу.

В *нерухомому* середовищі цей перехід здійснюється за рахунок броунівського руху молекул компонента, які з внутрішніх верств даної фази пересуваються до поверхні розподілу фаз і, перейшовши її, розповсюджуються по всьому об'єму другої фази (також за рахунок броунівського руху), яка знаходиться у контакті з першою.

Такий перехід маси речовини з однієї фази в другу, що є наслідком *молекулярного руху* та затримується силами внутрішнього тертя, зветься *молекулярною дифузією*.

Закон молекулярної дифузії (перший закон Фіка)

Оскільки умовою процесу дифузії є наявність ділянок з різною концентрацією речовини, то рушійним фактором дифузії є *градієнт концентрації* „С”, тобто її перепад в напрямку дифузії (x, y, z). Для абсциси це буде $-\frac{d\bar{C}_x}{dx}$. Він являє собою *зміну концентрації речовини, що дифундує, на одиницю шляху*. Знак „-” означає, що при молекулярній дифузії градієнт концентрації < 0 через те, що дифузія йде від зони з більшою концентрацією речовини до зони з меншою, тобто зі збільшенням x, концентрація зменшується.

Швидкість дифузії може бути визначена як відношення кількості речовини, яка продифундувала, до площі дифузії за одиницю часу, тобто $\frac{dM}{dF d\tau}$.

Вочевидь, швидкість дифузії буде тим більшою, чим більше рушійна сила, тобто градієнт концентрації, що можна виразити рівністю:

$$\frac{dM}{dF d\tau} = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx}, \quad (10)$$

де D – коефіцієнт пропорциональності або *коефіцієнт дифузії*.

Для процесу сталого в часі, інтегруючи по всій площі дифузії, отримаємо вираз:

$$M = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx} F \tau, \text{ кг,}$$

або в більш конкретній формі:

$$\boxed{M = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx} F}, \text{ кг/год (кг/с)} \quad (10a)$$

Це є математичний вираз *першого закону дифузії Фіка*, який формулюється аналогічно закону теплопровідності:

кількість речовини, яка продифундувала, пропорційна градієнту концентрації, площі, перпендикулярній до напрямку дифузії, та часу.

Розмірність коефіцієнта дифузії залежить від способу вираження концентрації та її розмірності.

В системі СІ його розмірність $[m^2/c]$.

Коефіцієнт дифузії будь-якої речовини є її фізичною характеристикою, яка обумовлює здатність проникнення цієї речовини в будь-яке середовище.

Числове значення коефіцієнта дифузії залежить головним чином від роду речовини, що дифундує, та середовища, в якому проходить дифузія, а також від температури та, меншою мірою, – від тиску та концентрації.

Коефіцієнти дифузії беруть із довідників або знаходять за відповідними формулами.

Диференційне рівняння молекулярної дифузії (другий закон Фіка)

Для вираження закону Фіка в диференціальній формі виділимо в *нерухомому* середовищі або в ламінарному потоці елементарний паралелепіпед з ребрами dx , dy , dz . Тоді через нього за рахунок *молекулярної* дифузії буде переміщатися речовина, яка розподіляється в цьому середовищі.

Якщо оминати сам вивід, то кінцева формула має наступний вираз:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2} \right) \quad (11)$$

Таким чином, приріст речовини при молекулярній дифузії є функцією простору та часу:

$$dM_M = f(x, y, z, \tau). \quad (12)$$

Конвективна дифузія

В сучасній промисловості з її великими масштабами виробництва, намагаються всіляко інтенсифікувати виробничі процеси.

Те саме відноситься і до очистки газових викидів: суттєво прискорити процеси масопередачі можна шляхом максимально можливого збільшення швидкостей рідини та газів.

За цих умов масопередача буде здійснюватися головним чином швидкою *конвективною* дифузією, а не молекулярною, яка протікає дуже повільно.

Під конвективною дифузією розуміють перенос речовини, яка розподіляється, *потоками* інертної фази, де проходить процес переносу. В цьому випадку перенос речовини за рахунок молекулярної дифузії має другорядне значення.

Диференційне рівняння конвективної дифузії

В основі розгляду явища конвективної дифузії лежить теорія *дифузійної межової верстви*, яка, в свою чергу впливає з плівкової теорії.

Згідно з теорією дифузійного межового шару, *ядро* потоку фази рухається в турбулентному режимі. З наближенням до межі потоку його рух сповільняється і на самій межі розподілу фаз швидкість дорівнює нулю. За законами гідравліки відповідно до цього турбулентний режим руху поступово змінюється на перехідний, а той – на ламінарний в примежовій верстві.

В умовах достатньої турбулентності течії в ядрі потоку концентрація речовини, яка розподіляється, вважається *сталюю*.

В зоні перехідного режиму турбулентний перенос речовини зменшується, з'являється молекулярна дифузія, яка зростає по мірі наближення до межі розподілу. Відповідно до цього й виникає градієнт концентрації речовини, який збільшується в цьому ж напрямку.

Таким чином, зона межового дифузійного шару – це зона появи та зростання градієнту концентрації, зона збільшення молекулярної дифузії від мізерного значення до максимального.

Звідси, якщо розглядати елементарний об'єм з ребрами dx , dy та dz , який *пересувається* в межовому *дифузійному* шарові, то можна стверджувати, що концентрація речовини в елементі змінюється не тільки за рахунок молекулярної дифузії, а також і за рахунок механічного переносу його з однієї зони концентрації в іншу.

В цьому випадку зміна концентрації речовини, яка розподіляється, буде функцією не лише простору та часу, як при тільки молекулярній дифузії, але й компонентів швидкості пересування елемента, тобто

$$dM_K = f(x, y, z, \tau, w). \quad (13)$$

Пропустивши сам вивід, можемо записати формулу конвективної дифузії в готовому вигляді:

$$D\left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2}\right) = W_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + W_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} + W_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \quad (14)$$

В цьому рівнянні крім концентрації змінною є також швидкість потоку. Тому воно повинно розглядатися сукупно з диференціальними рівняннями руху рідини та нерозривності потоку.

Закон Щукарева

Підсумовуючи сказане, можна зробити висновок, що при масопередачі речовина, яка перейшла у сприймальну фазу, переноситься від границі розподілу фаз у ядро потоку як молекулярною, так і конвективною дифузійми.

Такий перенос речовини вперше виявив вчений Щукарев при вивченні кінетики розчинення твердих тіл.

Сформульований ним закон записується так:

Кількість речовини, яка перейшла від поверхні розподілу фаз у сприймальну фазу, пропорційна різниці концентрацій біля поверхні розподілу фаз та в ядрі потоку сприймальної фази, поверхні фазового концентрату та часу.

Він має вираз:

$$dM = \beta(\bar{C}_s - \bar{C}_f) dF d\tau, \quad (15)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, який характеризує перенос речовини разом молекулярною та конвективною дифузійми,

\bar{C}_s – концентрація речовини біля поверхні сприймальної фази, кг/м³,

\bar{C}_f – концентрація в ядрі потоку, кг/м³.

Це рівняння характеризує умови проходження речовини від межі розподілу фаз в глибину фази.

Для сталого процесу в часі та уздовж всієї поверхні розподілу фаз рівняння Щукарева можна записати у вигляді:

$$M = \beta(\bar{C}_s - \bar{C}_f) F, \quad (15)$$

1.5 Основне рівняння масопередачі

Його можна сформулювати виходячи із загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів: Швидкість будь-якого процесу прямо пропорційна рушійній силі і обернено пропорційна опоріві.

Якщо кількість речовини, що пройшла з однієї фази в іншу dM , а поверхня фазового контакту – dF і час контакту – $d\tau$, то швидкість переходу виразиться так: $\frac{dM}{dFd\tau}$

і загальний вираз закону масопередачі буде:

$$\frac{dM}{dFd\tau} = \frac{\Delta}{R},$$

де Δ – рушійна сила, а R – опір масопередачі.

За аналогією з електрпередачею, замість опору можна взяти еквівалент провідності – коефіцієнт швидкості $K = \frac{1}{R}$ або як його звичайно називають – коефіцієнт масопередачі. У цьому випадку попереднє рівняння прийме вигляд:

$$\frac{dM}{dFd\tau} = K \cdot \Delta, \quad (18)$$

Для процесу, який є сталим, інтегруючи по всій поверхні масообміну, отримаємо:

$$M = K\Delta F\tau, \text{ кг} \quad (19)$$

Зазвичай цей вираз записується у більш конкретній формі, коли маса M віднесена до одиниці часу:

$$M = K\Delta F, \text{ кг/с} \quad (20)$$

На практиці замість „секунди” вживають „годину”. Тоді:

$$M = K\Delta F, \text{ кг/год} \quad (20a)$$

Це рівняння зветься основним рівнянням масопередачі.

Якщо врахувати, що масопередача проходить у двох фазах – газовій та плинній, основне рівняння масопередачі може бути виражене через одиниці виміру обох фаз, тобто:

$$M = K_y \Delta y F = K_x \Delta x F, \quad (21)$$

де

K_y, K_x – коефіцієнти масопередачі для газової та плинної фаз, відповідно;

$\Delta x, \Delta y$ – рушійна сила для обох фаз.

Рівняння (20а) отримано свою назву „основне” через те, що воно є основним при розрахунках процесу масопередачі.

Стосовно абсорбції в цілому і очистки газів зокрема, кількість речовини M , яку необхідно передати з газової фази у плинну, розраховують за допомогою рівнянь матеріального балансу:

$$M = Q(\bar{C}_n - \bar{C}_k) = L(\bar{C}'_k - \bar{C}'_n), \quad (22)$$

де

Q – витрата газу, м³/год;

\bar{C}_n, \bar{C}_k – початкова та кінцева концентрації компонента, що вилучається, у газовій фазі, кг/м³;

L – витрата рідини, м³/год;

\bar{C}'_k, \bar{C}'_n – кінцева та початкова концентрації компонента у рідині, кг/м³.

Рівняння (22) демонструє закон збереження маси оскільки зменшення вмісту речовини у газі і збільшення її у рідині – однакове.

Розрахунки можна вести, виходячи із змін кількості речовини у газовій фазі або у плинній, проте, у більшості випадків віддають перевагу газовій фазі, що простіше.

В цілому розрахунок зводиться до визначення рушійної сили та коефіцієнта масопередачі, що дозволяє знайти потрібну величину масообмінної поверхні.

При відомій поверхні мосообміну, розрахована рушійна сила дає можливість визначити потрібне значення коефіцієнта масопередачі.

1.5.1 Рушійна сила масопередачі

Як було сказано раніш, при рівновазі за одиницю часу через поверхню

контакту із фази G у фазу L переходить m часток речовини, що розподіляється. Така ж кількість часток переходить за цей же час із фази L у фазу G. Тобто m є рівноважною кількістю часток.

Якщо кількість часток речовини у фазі G збільшиться на величину n , то рівновага порушиться і речовина почне переміщатися з фази G у фазу L. Швидкість цього переміщення буде визначатися не загальним $m+n$ числом часток речовини, що знаходиться у фазі G, а числом n , надмірним відносно m , тобто рівноважного числа, оскільки воно повернеться у фазу G. Таким чином $\Delta = m+n-m = n$.

Оскільки *концентрація* пропорційна *кількості часток*, то можна визначити, що рушійна сила масопередачі дорівнює різниці між *фактичною* концентрацією речовини, яка розподіляється, у *даній* фазі $(m+n)$ та *рівноважною* концентрацією.

На практиці фактичну концентрацію називають робочою.

Звідси, рушійна сила визначається різницею між робочою концентрацією та рівноважною або рівноважною та робочою, в залежності від того, яка з них більша.

Таким чином, рушійна сила масообмінних процесів визначається ступенем відхиленням від стану рівноваги.

Вочевидь, що рушійну силу можна виразити або через концентрацію речовини, яка розподіляється, у фазі G, тобто через „ y ”, або через її концентрацію у фазі L, тобто через „ x ”.

Сказане можна зобразити графічно (рис.)

Підсумовуючи попереднє відносно цієї *локальної* рушійної сили, можна записати:

$$\boxed{\Delta y = y - y_p} \quad (23) \quad \Delta x = x_p - x \quad (23a)$$

З рівності (23) видно, що рушійна сила тим більша, чим більша робоча концентрація „ y ” та чим менша рівноважна концентрація „ y_p ” у газовій фазі.

В цей же час, робоча концентрація „у” у кожному *конкретному* випадку є об’єктивно незмінною, оскільки умовлена технологічним процесом, який супроводжується емісією даної речовини.

А от рівноважна концентрація „у_р” залежить від ряду факторів.

Як уже відомо, $y_p = m \cdot x = \frac{E}{P} x$, звідки видно, що вона збільшується зі збільшенням коефіцієнта Генрі „Е” і зменшується зі збільшенням загального тиску „П” у системі.

Якщо врахувати, що коефіцієнт „Е” збільшується з підвищенням температури, про що говорилося раніше, то з цього випливає, *що підвищення температури збільшує рівноважну концентрацію.*

В свою чергу, збільшення „у_р” понижує рушійну силу процесу масопередачі.

З цієї причини процеси абсорбції ведуть при якомога нижчій температурі зрошуючої рідини.

В деяких випадках процес проводять під підвищеним, а то й високим тиском, що суттєво збільшує рушійну силу.

1.5.2 Принципи розрахунку коефіцієнта масопередачі

Вельми суттєвим у розрахунках процесів масопередачі є визначення величини коефіцієнта масопередачі – останньої ланки основного рівняння. Навіть знання решти складових дає лише його абсолютну величину, яку повинен мати коефіцієнт масопередачі для того, щоб міг здійснитися перехід даної кількості речовини з газової фази у плинну. Але цю величину треба якимось чином забезпечити.

Відносно можливості розрахунку коефіцієнта масопередачі є дві протилежні позиції. Одні вчені вважають такий розрахунок неможливим, через відсутність фіксованої поверхні масопередачі, як це має місце при теплопередачі і коефіцієнт масопередачі слід визначити лише емпірично. Інші

вважають, що хоч поверхня масообміну і рухома, але вона об'єктивно існує і тому правомірним є розрахунок коефіцієнта масопередачі.

Як побачимо подалі, така точка зору дуже плідна, оскільки дозволяє, хоч з деяким ймовірним відхиленням, заздалегідь виявити умови, які є одними з визначальних процесів масопередачі.

Першим кроком в алгоритмі розрахунку коефіцієнту масопередачі є його заміна коефіцієнтами масовіддачі β .

Вираження коефіцієнта масопередачі через коефіцієнт масовіддачі

Розглянемо процес переходу речовини із фази G у фазу L з урахуванням уявлень про масовіддачу та коефіцієнт β і за умови лінійної залежності між робочими та рівноважними концентраціями.

Але цього приймемо, що закон Щукарева справедливий і для газової фази, що передає речовину, яка рухається з *ядра потоку до межі* розподілу фаз.

В цьому випадку її кількість, що підійшла до елемента поверхні розподілу dF може бути визначена рівнянням, аналогічним рівнянню Щукарева:

$$dM = \beta_y (y - y_2) dF, \quad (24)$$

де

y – концентрація речовини в ядрі газової фази;

y_2 – концентрація речовини на розподілі фаз;

β_y – коефіцієнт масовіддачі газової фази;

$y - y_2$ – різниця концентрацій, тобто – рушійна сила.

Та сама кількість речовини перейде від межі розподілу фаз у ядро приймальної фази, тобто фази L:

$$dM = \beta_x (x_2 - x) dF, \quad (25)$$

де

x_2 – концентрація речовини в фазі L на межі розподілу;

x – концентрація речовини в ядрі фази L;

β_x – коефіцієнт масовіддачі для фази L;

$x_2 - x$ – рушійна сила.

Оскільки за умов рівноважна залежність виражається прямою лінією

$y_p = m \cdot x$, концентрацію „ x ” можна визначити через „ y ”: $x = \frac{y_p}{m}$, а з

аналогічного рівняння – $y_{zp} = m \cdot x_2$ отримаємо відповідно $x_2 = \frac{y_{zp}}{m}$.

Звідси

$$dM = \beta_x (x_2 - x) dF = \beta_x \left(\frac{y_{zp}}{m} - \frac{y_p}{m} \right) dF = \frac{\beta_x}{m} (y_{zp} - y_p) dF \quad (25a)$$

З урахуванням викладеного, рівняння (24) та (25a) переносу речовини перепишемо у наступному вигляді:

$$(24) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{1}{\beta_y} = y - y_r \quad \text{та} \quad (25a) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{m}{\beta_x} = y_{zp} - y_p$$

Оскільки згідно плівкової теорії на межі розподілу фаз існує рівновага між фазами, то $y_z = y_{zp}$, тобто вони рівні.

$$\text{Тоді} \quad (25a) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{m}{\beta_x} = y_z - y_p$$

Склавши ліві та праві половини рівняння, отримаємо:

$$\frac{dM}{dF} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right) = y - y_z + y_z - y_p = y - y_p = \Delta y$$

Звідки

$$dM = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \Delta y dF \quad (26)$$

Порівнюючи це рівняння з основним рівнянням масопередачі для газової фази,

(21) $M = K_y \Delta y F$, отримаємо вираз для визначення коефіцієнта масопередачі

K_y :

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \quad (27)$$

Аналогічним шляхом, якщо виразити концентрації через „х”, відповідно отримаємо:

$$dM = \frac{1}{\frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}} \Delta y dF \quad (26a)$$

Із порівняння його з основним рівнянням для плинної фази, (21a) $M = K_x \Delta x F$ отримаємо вираз для окреслення коефіцієнта масопередачі K_x для плинної фази:

$$K_x = \frac{1}{\frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}} \quad (27a)$$

За умови визначення величин коефіцієнтів масопередачі β_y та β_x отримуємо можливість встановити значення коефіцієнтів масопередачі.

Те, що згідно з законом Щукарева коефіцієнти масопередачі відображають передачу речовини одночасно молекулярною та конвективною дифузією, свідчить про залежність коефіцієнтів масопередачі від швидкості газової та плинної фаз.

Визначення коефіцієнтів масопередачі за допомогою критеріальних рівнянь

Рівняння масопередачі Щукарева хоч теоретично й описує процес переміщення речовини, проте не дозволяє кількісно визначити величину коефіцієнта масопередачі β з виразу $\beta = \frac{M}{(\bar{C}_2 - \bar{C}_f)F}$, оскільки практично є неможливим заміряти концентрацію речовини на межі розподілу фаз.

З тієї причини коефіцієнт масопередачі визначають за допомогою *критеріальних рівнянь* конвективної дифузії. Їх отримують на основі диференціального рівняння конвективної дифузії

$$(14) \quad D\left(\frac{\partial^2 \bar{C}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_z}{\partial z^2}\right) = W_x \frac{\partial \bar{C}_x}{\partial x} + W_y \frac{\partial \bar{C}_y}{\partial y} + W_z \frac{\partial \bar{C}_z}{\partial z}, \quad \text{яке є її}$$

математичним описом. Для повного математичного виразу процесу масопередачі ці рівняння доповнюють рівнянням, що характеризує умови переносу на межі фази.

Таке рівняння знаходимо наступним способом:

Кількість речовини, що переміщується з фази в фазу можна визначити з рівняння Щукарева (15) $dM = \beta(\bar{C}_2 - \bar{C}_f) dF$. Якщо позначити рушійну силу $\bar{C}_2 - \bar{C}_f = \Delta \bar{C}$, то це рівняння запишемо спрощено: $dM = \beta \Delta \bar{C} dF$.

Як уже було сказане, рівняння Щукарева описує перенос речовини *одночасно* конвективною та молекулярною дифузією. Отже, та сама кількість речовини в пограничній зоні може бути виражена рівнянням *молекулярної* дифузії Фіка (10а): $dM = -D \frac{d\bar{C}}{dx} dF$.

Оскільки обидва ці рівняння описують однієї й тієї ж кількості речовини, то після скорочення отримаємо:

$$\boxed{\beta \Delta \bar{C} = -D \frac{d\bar{C}}{dx}} \quad (28)$$

Це і є рівняння, що характеризує умови масопереносу на „межі” фази.

Для одержання критерію подібності розділимо обидві частини рівняння на його праву частину:

$$\frac{\beta \Delta \bar{C} dx}{D d\bar{C}} = 1$$

У відповідності до методів теорії подібності викреслимо символи диференціювання, різниці (Δ), а на напрямку (x), замінимо на невизначений лінійний розмір (l), і отримаємо:

$$\frac{\beta \Delta \bar{C} dx}{D d\bar{C}} = 1 = \frac{\beta l}{D} = 1 \quad (29)$$

Цей вираз за своєю структурою схожий на тепловий критерій Нуссельта $Nu = \frac{\lambda}{a}$. Тому знайдений критерій за аналогією назвали *дифузійний критерій*

Нуссельта:

$$\boxed{Nu' = \frac{\beta l}{D}} \quad (30)$$

Щоб отримати інший критерій, візьмемо з диференційного рівняння конвективної дифузії (14) елементи, що стосуються лише одного напрямку

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_x}{\partial x} W_x + \dots \right) = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_x}{\partial x^2} + \dots \right)$$

та поділимо обидві частини на праву:

$$\frac{\partial \bar{C}_x W_x \partial x^2}{\partial x D \partial^2 \bar{C}_x} = 1$$

Як і в попередньому випадку, викресливши символи диференціювання (та – порядки диференціювання) та замінивши означений напрям на невизначений отримаємо:

$$\frac{\partial \bar{C}_x W_x \partial x^2}{\partial x D \partial^2 \bar{C}_x} = \frac{Wl}{D} \quad (31)$$

З аналогією до теплопереносу цей вираз одержав назву – *дифузійний вираз Пекле*:

$$Pe' = \frac{Wl}{D} \quad (32)$$

Як відомо, коли будь-яке число помножити та розділити на одну і ту ж величину, то його значення не зміниться. За цим принципом розділимо та помножимо критерій Пекле на величину „ ν ”:

$$Pe' = \frac{Wl}{D} \cdot \frac{\nu}{\nu} = \frac{Wl}{\nu} \cdot \frac{\nu}{D} = Re \cdot Pr' \quad (33)$$

У даному випадку ми одержали два критерія: критерій Рейнольдса $Re = \frac{Wl}{\nu}$, що є критерієм *гідродинамічної подібності* та дифузійний критерій

Прандтля $Pr' = \frac{\nu}{D}$, який знаходять лише за фізичними параметрами. Він характеризує *подібність полів фізичних величин*.

Одержані критерії подібності дозволяють знайти *критеріальне рівняння конвективної дифузії*:

$$f(Re, Nu', Pr') = 0 \quad (34)$$

З усіх критеріїв цього рівняння тільки критерії Нуссельта не складається цілком з умов однозначності (β не визначається), тому він є *визначуваним* критерієм. Виходячи з цього, рівняння (34) представимо у вигляді $Nu' = f(Re, Pr')$.

На практиці, обробляючи експериментальні дані методом аналізу розмірностей, отримують рівняння виду:

$$Nu' = A Re^n (Pr')^m, \text{ де} \quad (36)$$

коефіцієнти A , n , m – числові значення.

Оскільки вони одержані на основі експериментів, то їх величини залежать від конкретних умов експерименту, тобто – апарата та режиму його роботи.

Враховуючи наявність у процесі масопередачі двох фаз, можна записати:

$$Nu'_y = A \cdot Re_y^n \cdot (Pr'_y)^m \cdot i \cdot Nu'_x = B \cdot Re_x^k \cdot (Pr'_x)^i \quad (37)$$

За знайденими з критеріальних рівнянь значенням Nu' можемо визначити величину коефіцієнта масопередачі:

$$\beta_y = \frac{Nu'_y \cdot D_y}{l}; \quad (38) \quad \beta_x = \frac{Nu'_x \cdot D_x}{l} \quad (38a)$$

З наведених даних впливає важливе значення критерія Nu' , оскільки він є ланкою, яка зв'язує режими руху газу та рідини в апараті з коефіцієнтом масопередачі, а відтак – з масопередачею в цілому.

Таким чином стає наочною залежність інтенсивності масопередачі від швидкості газу та рідини: чим більша їх швидкість, тим більша величина Nu' , а з нею й значення „ β ”. З його збільшенням, збільшується коефіцієнт

масопередачі „к”, а від так збільшується кількість речовини, що перейшла з фази в фазу.

1.6 Хемосорбція

Як було викладено раніш, очистку промислових викидних газів від газових компонентів ведуть у переважній більшості випадків з допомогою різних реагентів розчинення у зрошувальній рідині, які вступають в хімічні реакції з компонентом, що вилучається з газової фази, з утворенням *нової хімічної сполуки*.

Такий спосіб очистки дістав назву хемосорбції. Він є надзвичайно ефективним, оскільки багаторазово збільшує її швидкість у порівнянні з методами, що ґрунтуються на фізичній абсорбції.

Відомо, що рушійна сила процесу масопередачі визначається різницею робочої та рівноважної концентрації, тобто $\Delta y = y - y_p$. В свою чергу, рівноважна концентрація прямо залежить від вмісту газового компонента, розчинного у рідині, що видно з рівняння (8) $y_p = m \cdot x$.

З цього випливає, що висока рушійна сила може бути лише у випадку, коли у зрошувальній рідині нема розчиненого газу або його дуже мало. Це означає, що зрошення газу слід проводити весь час свіжою рідиною, що призведе з одної сторони до великої її витрати, а з другої – до дуже складної проблеми утилізації рідини з мізерним вмістом уловленого компонента.

Для збільшення його концентрації, треба застосувати рециркуляцію рідини, але у цьому випадку максимальна рушійна сила буде лише на початку процесу, коли компонента в рідині мало. По мірі розчинення компонента у рідині в ній буде рости його концентрація, а відтак – рівноважна до неї концентрація компонента у газовій фазі. А це неминуче призведе до прогресуючого зменшення рушійної сили та затуханню масопередачі.

Справа принципово зміниться, якщо будемо якимось чином вилучати розчинений газ із рідини, підтримуючи через це його низьку концентрацію у

ній. Тоді – теоретично – кількість зрошувальної рідини може залишатися незмінною необмежений час, з усією корисністю, що звідти випливає.

На практиці найбільш просто цього досягають зв'язуючи хімічно речовину, яка вловлюється, з допомогою реагенту, що його розчиняють у зрошувальній рідині.

Як уже говорилось, таку сорбцію називають хемосорбцією.

З наведеного видно, що хемосорбції передують фізична сорбція, оскільки для того, щоб могла здійснитися реакція, компонент мусить спочатку перейти з газової фази у плинну, розчинитися у ній і тільки тоді вступити у сполуку з реагентом. З цих позицій хемосорбція не може вважатися самостійним видом сорбції, як вважають деякі вчені.

Здебільшого в результаті реакції утворюються солі та солеві речовини. В процесі очистки вони накопичуються у рідині за рахунок реагенту, кількість якого поступово зменшується, що з часом може привести до погіршення процесу масопередачі. Щоб цього уникнути, слід з одного боку поповнювати вміст реагенту, а з іншого – вилучати новоутворений продукт. Цей процес називають регенерацією, тобто відновленням поглинальної здібності зрошувальної речовини. Звідси випливає умова, відносно властивостей нового продукту. По–перше, він не повинен бути летким, щоб не викликати появу в газовій фазі його рівноважної концентрації. По–друге, він мусить бути таким, щоб існувала *реальна* можливість його вилучення з рідини, при чому з якомога меншими труднощами. Для цього нова речовина повинна мати або дуже низьку розчинність, або малу термостійкість. У першому випадку розчин швидко пересичується та речовина випадає у вигляді кристалів. У другому, – при нагріванні вона повинна розкладатися з утворенням вихідних компонентів, тобто цільового продукту та реагента.

З огляду на сказане, витікає певний перелік властивостей, які повинен мати реагент, щоб забезпечити успішний процес очистки, що ґрунтується на хемосорбції.

Звідси, він має бути:

1. Активним відносно компонента, тобто легко вступати з ним у хімічну реакцію.
2. Достатньо розчинним у зрошувальній рідині.
3. Забезпечити такі властивості продукту реакції, які б дозволяли вести процес регенерації.
4. Достатньо розповсюдженим, щоб зумовити економічність його використання.
5. Лежким, тобто здатним якийсь час зберігатися без погіршення його властивостей.
6. Транспортувальним, тобто зручним до перевезу та перевантаження.

2 Масопередача в очисних апаратах

Як випливає з попередньої теми, масопередача – з технічних позицій – нерозривно пов'язана з певним устаткуванням, яке носить назву „масообмінні апарати”. Зокрема, масообмін, який має на меті знешкодження промислових викидів, ведеться в апаратах, що відповідно, зветься „газоочисні апарати”.

Оскільки йдеться про абсорбцію, то очистка газів передбачає їх контакт з рідиною, яка у рішучій більшості випадків – вода. Цей контакт здійснюється, як було сказано, в газоочисних апаратах. Тому він може проводитися в різних формах і в різних за конструкцією апаратах.

2.1 Схеми руху газу та рідини в очисних апаратах

Відомі 3 схеми руху, а звідси й контакту в системі газ – рідина: *прямотік*, *протитік* і *перехресний рух*.

При *прямотоці* потоки газу та рідини рухаються паралельно одне одному в одну сторону, найчастіше – *зверху вниз*.

При *протитоці* вони також рухаються паралельно, але – в різні сторони: рідина – *зверху вниз*, а газ – навпаки: *знизу вверху*.

При перехресному русі рідина рухається *зверху вниз*, а газ – у *горизонтальному напрямку*.

На практиці переважно застосовують два перші види взаємодії. Третій зустрічається рідко.

2.1.1 Рушійна сила процесу масопередачі при різних схемах контакту

Як видно із схеми руху газу та рідини, при прямотоці концентрація шкідливого компонента в газі на вході в апарат „у” є робочою концентрацією, а звідси, *максимальною*. В цей же час концентрація розчиненого газу в рідині на вході „х_п” – мінімальна, в ідеалі дорівнює „0”.

На виході з апарата – навпаки: концентрація компонента в газі „у_к” – мінімальна, оскільки він перейшов у рідину, а його концентрація в рідину з цієї ж причини „х_к” – максимальна.

Таким чином, на початку процесу газ з високим вмістом компонента контактує з рідиною з низьким її вмістом, а звідси, - при невисокій величині рівноважної концентрації, в ідеалі – „0”.

З цього приводу на початку процесу рушійна сила значна.

Навпаки, в кінці процесу збіднений газ з низьким вмістом компонента зустрічає рідину, в яку перейшов компонент і тому його концентрація „х_к” значна, а відтак – висока рівноважна концентрація

Рушійна сила при прямотоці компонента у газі. Таке поєднання призводить до низької рушійної сили.

При протитоці газ з високим вмістом компонента на вході в апарат „у_п” контактує з рідиною, яка вже виходить з апарата „х_к”, а тому в цій також високій вміст компонента, що викликає значну рівноважну концентрацію його у газовій фазі.

На виході з апарата газ з низьким вмістом компонента контактує з рідиною, в якій компонента теж мало або його нема зовсім, отже рівноважна концентрація незначна або дорівнює нулю.

Такий вид контакту газу з рідиною характеризується близькими за значенням рушійними силами на вході та виході фаз з апарата.

Середня рушійна сила

Як видно із наведених схем руху газу та рідини в апараті рушійна сила процесу не є постійною, а може безперервно змінюватися по висоті апарата. В цей же час для розрахунків процесів масопередачі потрібна однозначна (постійна) величина. Такою величиною виступає *середня рушійна сила*.

При визначенні величини середньої рушійної сили можуть бути два випадки:

1. Залежність між рівноважними та робочими концентраціями *не лінійна*.
2. Залежність між рівноважними та робочими концентраціями лінійна, тобто виражається рівнянням: $y_p = m \cdot x$, де „ m ” – величина постійна.

У першому випадку середня рушійна сила масопередачі має вираз:

$$y_c = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y_p}}, \quad (39) \quad x_c = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x_p - x}} \quad (39a)$$

При практичному використанні рівнянь (39) та (39a) знаменник дробів знаходять з допомогою графічного інтегрування.

У другому випадку, коли між рівноважними та робочими концентраціями існує прямолінійна залежність, середня рушійна сила процесу масопередачі визначається як середня логарифмічна між рушійними силами на початку та в кінці поверхні контакту або – інакше кажучи, – на початку та кінці процесу масопередачі:

$$\Delta y_c = \frac{(y_n - y_{pn}) - (y_k - y_{pk})}{\ln \frac{y_n - y_{pn}}{y_k - y_{pk}}} \quad (40)$$

Якщо позначити рушійну силу на початку процесу $\Delta y_n = y_n - y_{pn}$, а рушійну силу в кінці процесу $\Delta y_k = y_k - y_{pk}$ рівняння (40) можна записати в більш простій формі:

$$\Delta y_c = \frac{\Delta y_n - \Delta y_k}{\ln \frac{\Delta y_n}{\Delta y_k}} \quad (41)$$

$$\Delta x_c = \frac{\Delta x_k - \Delta x_n}{\ln \frac{\Delta x_k}{\Delta x_n}}, \quad (41a)$$

при цьому тут і раніш індекс „n” означає „початок”, а індекс „k” – „кінець” процесу.

2.1.2 Рециркуляція

На початку розгляду хемосорбції вже згадувалось про те, що при одноразовому проходженні зрошуючої рідини через апарат, тобто при одноразовому контакті її з газом, поглинальний потенціал рідини використовується недостатньо, а тому треба рідину знову направляти на контакт з газом. Ця операція багаторазового повернення рідини у процес очистки називається *рециркуляцією*.

До того ж було зазначено, що при фізичній абсорбції рециркуляція пов’язана з прогресуючим погіршенням ефективності очистки і через те використовується лише в окремих специфічних випадках.

Зовсім інша річ, коли йдеться про хемосорбцію. Тут заздалегідь забезпечують значну кількість реагенту в рідині з таким розрахунком, щоб його вистачило на вилучення компонента з великої кількості газу. Тому рециркуляція у цьому випадку є одною з необхідних умов виконання поставленої задачі.

За цих обставин, схема є періодичною: після використання поглинального ресурсу зрошувальної рідини, її замінюють новою.

Чи здатна відпрацьована рідина піддаватись регенерації, – залежить від конкретної технології очистки.

Розрізняють два види рециркуляції: *повну* та *часткову*. Обидва вони показані на рисунку.

Як видно з рисунка (а), при повній рециркуляції вся рідина, що витікає з апарату знову повертається на чергове зрошення. Саме при такій рециркуляції,

тобто – повній, в умовах фізичної абсорбції настає подальше погіршення очистки по мірі насичення рідини розчиненим газом.

На рисунку (б) зображена схема часткової рециркуляції, при якій лише частина рідини, що витікає з апарату, передається на черговий контакт з газом. Решта рідини виводиться з циклу зрошення. На заміну виведеної подається свіжа рідина.

Чисельне відношення загальної кількості поглинальної рідини на вході в апарат до кількості свіжої носить назву кратності рециркуляції. У даному

прикладі це є:
$$n = \frac{L+l}{L}.$$

Треба зазначити, що в сучасних технологіях газоочистки часткової рециркуляції в, так би мовити, „чистому” вигляді, коли частина рідини виведеної з процесу скидалася в водоймище, вже не буває (офіційно). Тепер та частина, що виводиться з циклу рециркуляції, направляється на регенерацію, після якої рідина повертається на зрошення газу, приєднуючись до циркулюючої.

Таким чином, можна говорити про два контури або кола рециркуляції: мале або внутрішнє, що замикається на самому апараті, та велике або зовнішнє, яке передбачає проходження крізь систему регенерації.

Позитивною стороною такої схеми є її безперервність, при якій забезпечується з однієї сторони реалізація поглинального ресурсу певної частини рідини, а з другої – іншу частину безупинно піддають регенерації.

Що до самої регенерації, то вона розглядалася більш докладно у розділі хемосорбції.

На практиці є схеми, коли мале коло рециркуляції відсутнє, а існує лише велике. Такі схеми будуть розглянуті сукупно з багатоступеневою очисткою газу.

2.2 Одно-, дво- та багатоступеневі схеми очистки газів

Свого часу ми розглядали рециркуляцію зрошувальної рідини, як можливу умову повного використання її поглинального потенціалу, коли за одноразовий контакт з газом цього не досягається.

Проте, на практиці суцільно трапляються випадки, коли газ, пройшовши один раз через апарат, тобто через один ступінь контакту з рідиною, теж не зазнає належної глибини очистки.

На жаль, його не можна повернути на рециркуляцію як рідину, оскільки він безперервно поступає з джерела емісії.

З огляду на це, газ, якщо не зазнає належної очистки після першого апарата, направляють на другий: так виникає двоступенева очистка. Трапляється, що й в два ступеня газ не досягає заданої очистки. Тоді його скеровують на третю. Така очистка носить назву *багатоступеневої*. Ступені очистки завжди рахуються за рухом газу.

Постає питання, а як же рухається зрошувальна рідина в багатоступеневій очистці?

Отут ми підходимо до поєднання багатоступеневої очистки з різними формами циркуляції та рециркуляції поглинальної рідини, про що говорилося у кінці розділу 2.1.2.

Як видно з рисунка (а), на ньому зображена двоступенева очистка. І перший ступінь, і другий зрошується в режимі часткової рециркуляції: у обох є внутрішній цикл, у якому рідина багаторазово циркулює через апарат, і зовнішній, який включає систему регенерації.

Слід зауважити, що зовнішній цикл обслуговує не кожен ступінь окремо, а обидва – одночасно: поглинальна рідина на регенерацію поступає з контуру I-го ступеня очистки, а регенерована – в контур зрошення II-го ступеня. При цьому, частина поглинальної рідини з II-го ступеня передається в зрошувальний контур I-го. Оскільки ця рідина контактувала зі збідненим газом, а контур підживлюється регенерованою, то вона має певний невикористаний

ресурс, який реалізується на I–му ступені очистки. На цьому ступені рідина контактує з „багатим” газом, тому її поглинальна здібність швидко використовується, що теж зумовлює неповну очистку газу.

З іншої сторони газ недоочищений на I–му ступені, на II–му контактує з рідиною, в якій значно більший поглинальний потенціал, тому газ очищається остаточно, до заданих меж.

На рисунку (б) показана схема багатоступеневої очистки, що складається з трьох апаратів, які газ проходить послідовно. Як і в попередній схемі, контакт газу з рідиною здійснюється в режимі протитоку як в конкретному апараті, так і в схемі в цілому. Відмінність цієї схеми від попередньої не тільки в кількості ступенів очистки, а в іншому проходженні рідини: в ній нема контуру внутрішньої рециркуляції, а лише – зовнішній з системою регенерації.

Відмова від внутрішньої рециркуляції зумовлена саме трьома ступенями очистки, що забезпечує більш довготривалий загальний час контакту поглинальної рідини з газом, достатній для повного використання її поглинального потенціалу.

У цій схемі регенована рідина, постійно збагачувана реагентом, поступає на зрошення останнього, III–го ступеня очистки, де зустрічається зі значно збіднілим газом, що призводить до його остаточної очистки.

Частково відпрацьована рідина передається на II – й ступінь очистки, звідки вона виходить ще більш відпрацьованою, і поступає на I – й ступінь, де контактує з неочищеним газом, що забезпечує реалізацію залишків її поглинального потенціалу.

Повністю відпрацьована рідина направляється на регенерацію.

В обох схемах передбачається, що поповнення реагентом ведеться в системі регенерації.

Наведені схеми дають лише загальну картину взаємодії рідини з газом. На практиці зустрічаються різні варіанти такої взаємодії, що більш докладно буде розглядатися у третій частині дисципліни.

2.3 Абсорбери

Апарати призначені для проведення процесів абсорбції називаються *абсорберами*. Їх можна розділити на три основні групи:

1. Апарати, в яких поверхнею фазового контакту є *поверхня рідини*, що *розтікається по спеціальній насадці*;
2. Апарати, в котрих поверхня фазового контакту створюється *потоками газу та рідини*;
3. Апарати, в яких поверхня фазового контакту утворюється в наслідок *розбризування рідини*.

Відтак.

2.3.1 Апарати, в яких поверхнею фазового контакту є поверхня рідини, що розтікається по спеціальній насадці

До апаратів вказаного типу відносяться *плівкові* апарати та апарати зі *змоченою насадкою*.

1.1 У плівкових апаратах поверхнею фазового контакту є труби або листова насадка.

В практиці газоочистки їх не застосовують через обмежену поверхню масообміну та низьку турбулізацію потоків.

1.2 Апарати зі змоченою насадкою – *насадочні колони* – виконуються у вигляді прямовисного циліндра, заповненого насадкою. Вона може мати найрізноманітнішу форму, але практично частіше всього застосовують *хордову* насадку, кільця Рашіга, фасоні тіла, металеву стружку, а також кусковий матеріал.

Із них достатньо поширена хордова насадка. Її роблять із дерев'яних дошок, поставлених на ребро. Дошки зшивають у пакети з проміжками між ними, здебільшого на ширину дошки. Пакети встановлюють один на одного з зсувом на певний кут, на висоту визначену розрахунком. Кожний такий збір пакетів опирається на швелери розташовані по діаметру колони. Між окремими

збирами пакетів по висоті колони залишають розриви. Таке компонування запобігає розчавленню нижніх пакетів вагою верхніх разом з вагою плівки води, а крім того, розриви між пакетами зменшують загальний каплевинос.

Свою назву „хордова” насадка достала через те, що дошки насадки являють собою хорди перерізу *колони*.

Кільця Рашіга виробляють переважно керамічними у вигляді циліндрів порожнистих у середині, на зразок короткого шматка труби. Вони мають визначене співвідношення h/d і характеризуються широким діапазоном розмірів, від десятків до сотень мм, що віддзеркалюється в різній питомій поверхні.

В якості кускової насадки зазвичай застосовують кокс або кварцит у вигляді кусків розмірами приблизно 25...75 мм.

Як кільця Рашіга, а так і кусковий матеріал розмішують на перфорованих днищах, встановлених теж на швелерах по висоті колони. Кільця Рашіга розміщують або упорядковано рядами і по днищу, і по висоті, або – хаотично, тобто насипом. Кусковий матеріал завантажують завжди насипом.

Висота одного засипу та їх кількість визначають розрахунком.

Як і у випадку хордової насадки та с тих самих міркувань між окремими засипами залишають розриви по висоті колони.

У підрозділі 1.5.2.2 дана формула для визначення критерію Нусельта у загальному вигляді, як з'єднуючої ланки при розрахунку коефіцієнта масопередачі, та зазначено, що більш конкретно буде наведена при розгляді апаратів масопередачі.

Стосовно насадочних апаратів ця критеріальна залежність має вигляд:

$$Nu'_2 = 0,407 \cdot Re_2^{0,655} (Rr'_2)^{0,33} \left(\frac{H}{d_{екв.}} \right)^{-0,73}, \quad (42)$$

де H – висота *робочої частини* апарата, м, під якою розуміють саме зону безпосереднього контакту газу з рідиною;

$d_{екв.}$ – еквівалентний діаметр насадки:

$$d_{екв} = \frac{4 \cdot V_{\epsilon}}{\sigma},$$

де V_{ϵ} – об'єм пустот в одиниці об'єму насадки або – коефіцієнт вільного об'єму;

σ – поверхня (сумарна) тіл в одиниці об'єму насадки або питома поверхня насадки (величина таблична).

Коефіцієнт масопередачі для пливкої фази β для насадочних колон визначають за формулою:

$$Nu'_p = 0,002 \cdot Re_p^{0,77} (Rr'_p)^{0,5} \quad (43)$$

Насадочні апарати застосовуються в основному в хімічній технології. В процесах санітарної очистки газів практично не використовують через великі габарити, спричиненні малою швидкістю газу (лише 1 м/с), що в свою чергу, зумовлено високим опором насадки, особливо – кускової.

2.3.2 Апарати, в яких поверхня фазового контакту створюється потоками газу та рідини

В цю групу входять колони з *ситчатими*, *ковпачковими* та іншими тарілками.

Загальним для всіх апаратів є наявність тарілок – поземних (горизонтальних) розташованих на визначених відстанях по висоті доземного (вертикального) циліндра.

Тарільчаті колони є значно ефективнішими та продуктивнішими апаратами ніж насадочні колони через можливість застосувати більш високу швидкість газу (декілька м/с), що зумовлює значну турбулізацію потоків та пропускну здатність апарату.

Розрізняють ситчаті, тобто тарільчаті колони з неорганізованим переливом рідини – *провальними* тарілками та з переливними пристроями.

Провальні тарілки

Ці тарілки виконують з металевого перфорованого листа з великою кількістю отворів, що нагадує сито.

При певній швидкості газу знизу тарілки виникає підпір, що заважає рідині вільно стікати через отвори, в наслідок чого на тарілці створюється деякий шар рідини.

Тому на тарілках одночасно відбувається барботаж газу через шар рідини та часткове „провалювання” рідини. На тарілці утворюється гідравлічна піна.

Сумарну площу всіх отворів – так званий „вільний переріз тарілки” – підбирають так, щоб при заданій швидкості газового потоку через частину отворів виникало „провалювання” рідини.

Тарілки з переливними пристроями

Їх відміною є те, що в тарілках, аналогічних провальним, вмонтовані труби, які виступають на певну висоту над тарілкою, що призводить до утворення *фіксованого* шару рідини на тарілці. Нижній кінець кожної трубки занурюється в шар рідини на тарілці, що лежить нижче даної. Така конструкція забезпечує гідравлічний закрив.

Газ, як і на провальній тарілці, також барботує через шар рідини, створюючи гідравлічну піну. Наявність піни, що весь час змінює свою структуру, робить поверхню масопередачі надзвичайно розвиненою, до того ж такою, яка постійно поновлюється. Така якість масообмінної поверхні призводить до високої ефективності масопередачі.

Ці апарати носять назву пінних. Вони знаходять у техніці газоочистки достатнє поширення.

Апарати з кульковою насадкою

Різновидом пристрою, в котрому поверхня контакту фаз утворюється за рахунок взаємодії потоків газу та рідини, є апарати (скрубери) з *кульковою насадкою*.

Шар кульок, які розташовані на тарілці провального типу, утворює запону, що має деякий гідравлічний опір.

При певній швидкості газу, яка може у 3-4 рази перевищувати його швидкість у випадку ситчатої тарілки, виникає динамічний тиск, що стає рівним вазі кульок і вони приходять у стан невагомості. Таку швидкість газу називають *критичною*. При перевищенні цієї швидкості кульки починають хаотично рухатися з тим більшою амплітудою, чим більша швидкість газу. Цей рух нагадує кипіння рідини, що дало назву процесові.

В наслідок дуже сильної турбулізації системи, що складається з газу, рідини та твердих тіл (кульок), утворюється надзвичайно велика масообмін на поверхня у вигляді сумарної поверхні піни, бризок і змочених кульок.

Крім того, велика швидкість газу та рідини – в зоні турбулізації – веде до великих значень критерію Nu' , як для газової, так і для плинної фази, що призводить до суттєвого збільшення коефіцієнтів β обох фаз, а – відтак, – масопередачі у порівнянні з попередніми апаратами.

З цього приводу скрубери з кульковою насадкою відносяться до високоефективних очисних апаратів, а через значну швидкість газу у вільному перерізі – до 10 м/с – високопродуктивних.

Кульки можуть бути виготовлені з будь – якого матеріалу, але обов'язково суцільними. Найкращі результати отримані при використанні кульок з поруватої гуми густиною $\rho = 800 \text{ кг/м}^3$.

Для ситових тарілок величину критерію Nu' , для газової фази розраховують за виразом:

$$Nu'_2 = 2,5 \cdot Re_2^{0,72} (Rr'_2)^{0,5} We^{-0,25}, \quad (44)$$

В цьому рівнянні лінійним розміром „l” в критеріях Nu'_r і Re_r є капілярна константа χ :

$$\chi = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_p}}, \text{ де } \sigma \text{ – поверхневий натяг, а } \rho_p \text{ – густина рідини.}$$

Критерій Вебера We визначають:

$We = \frac{\sigma}{\rho_p h_{cm}^2}$ де h_{cm} – висота статичного шару рідини на тарілці.

Для плинної фази критерій Nu'_p розраховують за виразом:

$$Nu'_p = 540 \cdot Re_p^{0,33} (Rr'_p)^{0,45} \quad (45)$$

Апарати з ковпачковими тарілкам

Особливістю цих тарілок є ковпачки, що закривають достатньо великі отвори в переливній тарілці, в котрих закріплені „стакани” – короткі, – на рівні переливу, – трубки. Край ковпачків зазублений для кращого формування бульбашок газу та занурений у рідину, щоб зумовити її контакт з газом.

В санітарній очистці газу не використовуються через малу продуктивність.

2.3.3 Апарати, в яких поверхня фазового контакту утворюється внаслідок розбризкування рідини

Основним апаратом цього типу є *порожнистий форсунковий скруббер* – доземний сталевий циліндр висотою 10...20 м, в якому газ рухається переважно знизу вверху, а рідина у вигляді краплин – навпаки. Схематично він зображений на рисунку.

Диспергування рідини здійснюється з допомогою *форсунок* – відцентрових, а частіше – евальвентних, розташованих у 2-3 яруси по висоті.

В кожному ярусі форсунки розміщують так і у такій кількості, щоб весь переріз скрубера був перекритий краплинами рідини.

Загалом кажучи, кількість форсунок залежить від їх діаметра та кількості рідини, яка розбризкується, що виражається залежністю:

$$Q_p = nq = nwf = 0.785nwd_\phi^2, \quad (46)$$

де Q_p , n , q , w , f , d_f – кількість рідини, число форсунок, продуктивність однієї форсунки, швидкість витікання рідини з форсунки, площа її отвору та його діаметр – відповідно.

В свою чергу швидкість витікання рідини визначається її тиском:

$$W = \sqrt{\frac{2P}{\rho}}, \text{ де } P - \text{ тиск рідини.} \quad (47)$$

З іншої сторони, кількість рідини, яку треба розбризкати, Q_p , пов'язана з прийнятою величиною *питомого зрошення* „ m ”, тобто – кількістю рідини, що зрошує 1 м^3 газу:

$$m = \frac{Q_p}{Q_g}, \text{ де } Q_g - \text{ витрата газу,}$$

звідки

$$Q_p = mQ_g \quad (48)$$

Згідно з системою СІ, величина „ m ” – безрозмірна, оскільки Q_p і Q_g – визначаються в $\text{м}^3/\text{с}$. Проте, для зручності, на практиці, її оцінюють в $\text{л}/\text{м}^3$.

Режим роботи форсунокового скрубера крім показника „ m ”, характеризується ще одним – *щільністю зрошення* q , яка представляє собою кількість рідини, що перекриває переріз скрубера. Між питомим зрошенням і його щільністю існує залежність:

$$q = 3,6 \cdot m \cdot w, \text{ м}^3/\text{м}^2\text{газ,} \quad (49)$$

де w – швидкість газу.

Як видно з виразу (46), кількість форсунок і їх діаметр пов'язані обернено – пропорційною залежністю. Тому, щоб забезпечити кількість форсунок, достатню для належного їх розташування, потрібно зменшувати їх діаметр.

Як відомо, зі збільшенням поверхні масопередачі, збільшується сама масопередача. А чим менше діаметр краплин, тим більше їх утворюється з одиниці об'єму рідини, і тим більша їх сумарна поверхня. В той же час, чим менший отвір форсунки, тим менші краплі він генерує.

З наведених причин на практиці застосовують форсунки з малими отворами, які дають дрібнодисперсний розпил.

Проте, чим менша краплина, тим менша її маса, а відтак, – вага, і тим менша швидкість газу, при якій її динамічний тиск перевищить вагу краплини, що призведе до її виносу газом із скрубера. Таке явище носить назву краплевинос і є дуже небажаним. Тому величина краплевиносу – важливий показник „мокрого” апарата.

За попередніх років (до 70-х) з цієї причини швидкість газу в мокрих апаратах, в тому числі – скруберах, не перевищувала 1,5 м/с.

З інтенсифікацією виробництва, почала різко зростати кількість викидних газів, котрі підлягали очищенню. А при такій швидкості мусила б зростати кількість апаратів, з часом – до недоречних значень.

З цього приводу потрібні стали швидкісні апарати, а це пов’язане з недопустимим краплевиносом. Таким чином газоочистка почала заходити у глухий кут. Пошук виходу призвів до появи у першій половині 70-х років високоефективних краплевловлювачів – циліндричного та конічного завихрювачів.

В розробці останнього велика заслуга гол. інженера Запорізької філії НДІОГазу (Москва) Приходько Вадима Петровича.

Краплевловлювачі нової конструкції дозволили підняти швидкість газу в скрубери до 10 м/с.

Поруч з цим йшов пошук можливості максимального збільшення діаметру скрубера. Дослідження показали, що збільшувати його діаметр понад 6 м недоцільно, через значні труднощі рівномірного розподілу газу по всій площині скрубера.

Всі ці розробки дозволили отримати скрубери великої продуктивності.

Стосовно порожнистого скрубера, коефіцієнт масовіддачі для газової фази β може бути визначений, виходячи з рівняння:

$$Nu'_2 = 2 + 0,552 Re_2^{0,5} (Rr'_2)^{0,33}, \quad (50)$$

приймавши умовно у критеріях Nu' , Re за визначальний розмір „ l ” – діаметр скрубера.

Для плинної фази значення критерію Nu'_p розраховують із виразу:

$$Nu'_p = 1,65 \left(\frac{d_k}{d_\phi} \right)^{-0,73} Re_p^{0,5} (Rr'_p)^{0,33}, \quad (51)$$

де $\frac{d_k}{d_\phi} = \frac{18,3}{Re^{0,59}}$. При цьому d_k і d_ϕ – діаметр краплини та форсунки відповідно.

За розмір „ l ” у критеріях Nu'_p і Re_p приймають діаметр форсунки d_ϕ .

У випадку добре розчинних газів, опір яких зосереджений у газовій фазі, можна прийняти коефіцієнт масопередачі близьким до коефіцієнта масоотдачі, тобто:

$$K_z \approx \beta_z$$

Визначення висоти робочої зони скрубера

В основному рівнянні масопередачі (21) $M = K_y \Delta y_{cp} F$ одним з факторів процесу є її поверхня. Проте, визначити її конкретну величину можливо лише для фіксованої насадки, яка використовується в насадочних колонах.

Що стосується сучасних високоефективних високопродуктивних апаратів газоочистки, до яких відносяться порожнистий скрубера та скрубера з кульковою насадкою і, певною мірою, – пінний апарат то, як вже говорилось при розгляді цих апаратів, у них масообмінна поверхня утворюється у першому випадку сумарного поверхнею краплин, а в двох інших – поверхнею піни, бризок та кульок. Всі ці газо – рідинні системи є рухомими, безперервно змінюючи свої параметри, через що поверхню масопередачі неможливо встановити.

Єдиним, що у цьому випадку є відносно сталим – це об'єм апарата, в якому відбувається процес масопередачі. Тому його так і називають – *масопередаючий об'єм*. Він залежить від перерізу апарата та висоти зони масопередачі – робочої зони, – тобто висоти тої частини апарата, в якій відбувається безпосередній контакт газу з рідиною. В форсунковому скрубери за таку висоту можна умовно прийняти відстань між нижнім і верхнім ярусами форсунок, хоча краплини є і нижче нижнього ярусу й вище верхнього, але ці

проміжки не чітко окреслюються та й щільність запони з краплин і самі краплини суттєво відрізняється від основної зони.

Відносно пінного апарата та скрубера з кульковою насадкою, то за висоту робочої зони теж можна прийняти суми усереднених висот підйому піни та бризок на кожній тарілці.

Треба зазначити, що при швидкостях газу наближених до межової (10 м/с), значно зростає винос краплин із робочої зони і при їх затриманні сучасними краплевловлювачами, утворюється додаткова зона високоінтенсивної турбулізації, що посилює масопередачу.

Однак, ці додаткові фактори визначити та врахувати практично неможливо, тому приймають, умовно, основні засади визначення висоти робочої зони так, як було сказане.

Якщо прийняти деякі допущення, то можна розрахувати орієнтовну висоту робочої зони, що дає змогу визначити загальну висоту скрубера, прийнявши висоту робочої зони $\frac{3}{4}$ загальної висоти.

Вихідним у розрахунку є основне рівняння масопередачі (21) $M = K_p \Delta \bar{C}_c F$, в якому розмірність рушійної сила масопередачі – кг/м³, а K_p – коефіцієнт масопередачі віднесений до перерізу.

Оскільки йдеться про масопередаючий об'єм, то відповідно переписуємо рівняння (21):

1. $M = K_v \Delta \bar{C}_c V$, де V – об'єм масообмінної зони, а K_v – коефіцієнт масопередачі віднесений до об'єму.
2. Масу речовини, що передається з фази в фазу в скрубери, знайдемо з рівняння матеріального балансу (22): $M = Q(\bar{C}_n - \bar{C}_k)$.
3. Об'єм масообмінної зони запишемо як: $V = Hf$, де H – її висота, а f – переріз скрубера.
4. Вирішимо рівняння з п. 1 відносно H з урахуванням змін у позначеннях:

$$H = \frac{Q(\bar{C}_n - \bar{C}_k)}{K_v \Delta \bar{C}_c f} \quad (52)$$

5. Припущення перше: процес масопередачі має лінійний характер. Тоді середня рушійна сила визначається за формулою:

$$\Delta\bar{C}_c = \frac{\Delta\bar{C}_n - \bar{C}_k}{\ln \frac{\Delta\bar{C}_n}{\Delta\bar{C}_k}}, \quad \text{де } \Delta\bar{C}_n, \Delta\bar{C}_k - \text{рушійна сила на початку та в кінці}$$

процесу масопередачі, тобто внизу та вверху масообмінної зони.

6. Припущення друге: концентрація реагента у рідині достатня для того, щоб забезпечити в усій зоні масопередачі практичну відсутність рівноважної концентрації компонента у газовій фазі, тобто $\bar{C}_p \approx 0$.

$$\text{Звідси } \Delta\bar{C} = \bar{C} - \bar{C}_p = \bar{C}.$$

Відповідно до цього припущення перепишемо рівняння середньої рушійної сили:

$$\Delta\bar{C}_c = \frac{\bar{C}_n - \bar{C}_k}{\ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_k}}$$

7. Підставимо новий вираз рушійної сили в рівняння з п.4.

$$H = \frac{Q(\bar{C}_n - \bar{C}_k) \ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_k}}{K_v(\bar{C}_n - \bar{C}_k)f} = \frac{Q}{K_v f} \ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_k} \quad (52a)$$

Згідно з законом нерозривності потоку визначаємо його витрату як: $Q=wf$, де w – швидкість газу в скрубєрі, а f – його переріз.

Підставивши нові позначення, отримуємо:

$$H = \frac{wf}{K_v f} \ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_k} = \frac{w}{K_v} \ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_k} \quad (53)$$

З виразу ефективності газу очистки $\eta = \frac{\bar{C}_n - \bar{C}_k}{\bar{C}_n}$ отримаємо кінцеву

формулу для визначення \bar{C}_k : $\bar{C}_k = \bar{C}_n(1 - \eta)$.

З урахуванням цього виразу отримаємо кінцеву формулу для розрахунку висоти масообмінної, тобто – робочої – зони:

$$H = \frac{w}{K_v} \ln \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_n(1-\eta)} = \frac{w}{K_v} \ln \frac{1}{1-\eta} \quad (54)$$

3. Технологічні процеси хімічних способів знешкодження токсичних газових викидів

Мета. У цьому розділі розглядаються різні способи очищення промислових газів від найбільш розповсюджених хімічних сполук і речовин, що містяться в них. До них варто віднести в першу чергу діоксид сірки, **сірководень H_2S** , галогени (Cl_2 , F_2 , HCl , HF і їхньої суміші), **двоокис вуглецю CO_2** , **оксид вуглецю CO_3** (чадний газ), **оксид азоту NO_x** , різні **органічні сполуки**.

У більшості випадків на практиці приходиться стикатися не з одним, індивідуальним забруднювачем, а з комбінацією з двох і більш компонентів, що містяться в газі в різних пропорціях. Дуже часто гази, забруднені хімічними сполуками, містять у своєму складі пил, кількість якого часом досить значна (обчислюється десятками і навіть сотнями грамів у m^3).

Перераховані компоненти є, з однієї сторони, **токсичними**, тобто шкідливими для здоров'я людей, що чинять до того ж руйнівну дію на будинки і спорудження, а з іншого боку - представляють часто речовини, що можуть служити сировиною для одержання цінних продуктів. Ці фактори доводять необхідність очищення газів, що відходять, від хімічно активних компонентів.

Задачі розділу. Познайомити студентів з фізичними і хімічними процесами вловлювання з газів конкретних хімічних компонентів, а також – з найбільш поширеними апаратурно-технологічними схемами цих процесів.

3.1 Очищення газів від діоксиду сірки

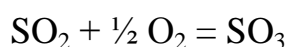
Загальні відомості. Фізико-хімічні властивості. Вплив SO_2 на навколишнє середовище.

Властивості: Двоокис сірки – газ при звичайній температурі.

Кольору немає. Різкий запах, відчувається в малих кількостях. Викликає подразнення слизуватих оболонок, кашель, ядуху. При вдиханні малих кількостей протягом тривалого часу викликає запалення слизуватих оболонок і хвороби дихальних шляхів. При вдиханні значних кількостей – набряк легенів і можлива смерть.

Розчинність у воді – середня (9,5%) при 20°C.

При розчиненні утворює нестійку сірчисту кислоту. Може окислюватися киснем повітря до триоксиду сірки:



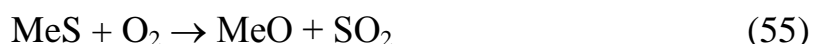
Максимально-разова гранично-допустима концентрація (ГДК) для населених пунктів – 0,5 мг/м³.

Двоокис сірки відноситься до найбільш розповсюджених забруднювачів промислових газів і, отже, атмосфери.

Ріст обсягів виробництва, пуск в експлуатацію нових підприємств, прискорений розвиток енергетики на основі спалювання палива, що містить сірку, з кожним роком збільшують кількість викидних газів, забруднених діоксидом сірки .

Основними джерелами забруднення газів двоокисом сірки є кольорова металургія, чорна металургія, хімічна промисловість і, особливо, димові гази електростанцій.

У **кольоровій** металургії двоокис сірки утвориться при випалі сульфідних руд у процесі витопу різних металів, що у значній частині знаходяться у виді **сульфідів**:



Особливістю випальних газів кольорової металургії є високий вміст діоксиду сірки (до 10% об'єм.).

У чорній металургії основними забруднювачами атмосфери є гази аглофабрик, однак вміст у них SO₂ незначний: не перевищує 0,5% об'єм.

Однак найбільш великими забруднювачами атмосфери є димові гази електростанцій, що спалюють паливо, яке містить сірку. На їхню частку приходиться більш 70% усього діоксиду сірки, що надходить в атмосферу з викидними газами.

У світі зараз за рік споживається понад 3,8 млрд. т різних видів кам'яного вугілля і до 5 млрд. т нафти і продуктів її переробки, у тому числі мазуту. (Дані на 2000 рік). При середньому вмісті сірки у вугіллі та нафті до 1% (у ряді випадків значно вище) в атмосферу викидається до 165 млн. т SO₂ без врахування хімічних, металургійних і інших джерел забруднення.

У США на границі з Канадою розташований промисловий район Садберрі, де розміщена значна кількість підприємств кольорової металургії. Кількість діоксиду сірки, що викидається ними в атмосферу така, що сірка, яка міститься в ньому, по тоннажу дорівнює половині всієї самородної сірки, що добувається в розвинених країнах.

Надалі кількість двоокису сірки, що викидається в атмосферу, буде тільки збільшуватися. Наприклад, у США, при існуючих методах очищення, щорічна кількість викидів SO₂ на 2000 рік перевищила 76 млн. т.

Забруднення атмосфери газами, що містять діоксид сірки, переросло масштаби однієї країни і стало зараз для багатьох країн національною бідою. Не дуже давно повідомлялося в пресі про «кислотні дощі», що випали в Норвегії і Данії, значення рН яких доходило до 4, тобто являли собою по суті кислоту (гази з Руру).

Аналогічні випадки відбуваються з районами Канади, пов'язаними з регіоном Садберрі, про яке говорилося раніше. У пресі також була інформація про «кислотні дощі», що випадають у цій місцевості.

Це результат розсіювання газів високими трубами. Концентрація SO₂ знижується, але поширюється на значні території. SO₂ окислюється, розбавляється в дощових краплях, утворюється «кислотний» дощ. Високі труби – не метод боротьби з забрудненням атмосфери.

Двоокис сірки, крім шкідливого впливу на організм людини, впливає на рослинний і тваринний світ, зменшуючи його продуктивність, а також викликає інтенсивну корозію металоконструкцій. За останні роки стали частішими згадування в пресі про прогресуюче руйнування античних пам'ятників. Справа в тім, що вони зроблені з мармуру, тобто мають склад вапняку (CaCO_3). Взаємодіючи з розведеною сірчаною кислотою, що міститься в атмосфері, мрамур перетворюється в сульфат і вуглекислий газ. Це веде до його загибелі.

По оцінці американських фахівців, щорічний збиток від забруднення атмосфери SO_2 , обчислюється сумою понад 20 млрд. доларів США.

Методи очищення газів від двоокису сірки

Всі існуючі методи очищення можна розділити на мокрі і сухі.

У **мокрих** методах, заснованих на абсорбції, гарячі гази, що відходять, промиваються розчинами поглиначів, у зв'язку з чим, поряд з вилученням SO_2 , відбувається охолодження газу до точки роси.

Перевагою мокрих методів є те, що реакції між компонентом, що уловлюється, і розчином абсорбенту відбуваються в плинній фазі, у розчиненому виді, що прискорює хід реакції, найчастіше до миттєвої. Це дозволяє забезпечити високу швидкість процесу і високий ступінь очищення. Їм відповідає простота газоочисних апаратів і їхня надійна робота.

Істотним недоліком є те, що нагріті (як правило) гази промиваються холодною рідиною. При цьому частина рідини випаровується і гази насичуються водяною парою, що знижує температуру до 40-60°C. Зниження температури веде до значного зменшення піднімальної сили газу, що погіршує його евакуацію через димарі і викликає швидке опускання поблизу труби, що різко знижує розсіювання.

У **сухих** методах, заснованих на адсорбції, очищення газів відбувається твердими сорбентами без істотного зниження температури.

В останні роки з'явився новий напрямок зниження вмісту діоксиду сірки в димових газах ТЕС шляхом спалювання палива з добавками, що зв'язують сірку в псевдозрідженому шарові.

Мокрі методи очищення газів

У мокрих методах очищення для абсорбції SO₂ використовують водні розчини або суспензії різних окисів або солей. У більшості цих процесів використовуються реакції, що вимагають мінімального часу контакту для досягнення високого ступеня очищення. В якості реагентів застосовуються в основному такі розповсюджені речовини, як **вапняк, вапно, аміак, сода, окис магнію й ін.**

Мокрі методи можна розділити на **нециклічні і циклічні**. У нециклічних методах абсорбент не регенерується. У циклічних процесах здійснюється регенерація абсорбенту з одержанням надалі продуктів, що містять сірку: концентрованої SO₂, сірчаної кислоти, сульфату амонію, елементарної сірки та інше.

Найбільш розповсюдженим принципом класифікації мокрих методів є принцип по реагенту, що застосовується.

Відомі у світовій практиці методи можна розділити на наступні групи.

1. Методи на основі поглинання водою.
2. Методи на основі вапняку.

Вапняковий метод

Інжекційний метод з мокрим золовловлюванням.

3. Методи на основі вапна:

Метод Бішофф

Метод Бако

Вапняно-гіпсовий метод фірми «Міцубісі».

4. Методи на основі аміаку

- 4.1. Аміачно-циклічний TVA – Tennessee Valley Authority

- 4.2. Аміачно-кислотний TVA
- 4.3. Аміачно-окисний бісульфітний TVA
- 4.4. Аміачно-окисний TVA
- 4.5. Аміачно-окисний Вейд
- 4.6. Аміачно-окисний Шова Денко
- 4.7. Аміачно-автоклавний
- 4.8. Аміачно-вапняний «Южин Кульман»
5. Методи на основі окису магнію
 - Магnezитовий метод
 - Метод Грилло АГС
 - Поташно- і содо-магnezитові методи
6. Методи на основі окису цинку
 - Окисно-цинковий метод
 - Содо-цинковий метод
7. Методи на основі соди (Na_2CO_3)
 - Содово-електролітичний метод (Стоун-Вебстер-Іонікс)
 - Метод Веллман Лорд (Wellmann Lord)
 - Содово-сульфітний метод Шова Денко
8. Каталітичний процеси
 - Окислювання SO_2 у розчинах
 - Озоно-каталітичний метод
 - Окислювання SO_2 на ванадієвому каталізаторі
9. Методи на основі органічних речовин
 - Процес сульфідкування
 - Процес «Асарко»

Така велика кількість методів викликана з одного боку тим, що досі не знайдено одного – універсального, який би задовольнив всі вимоги до очистки газів від двоокису сірки, а з другого – вирішальна кількість методів виникла та запатентована в розвинених країнах, де ринкова економіка, стрижнем якої є

конкуренція. З цього приводу кожна фірма, що займалася очисткою газів, намагалася запропонувати свій метод, який часто-густо відрізняється від іншого не вельми відмінним процесом, а то й несуттєвою дрібницею, зате має іншу назву.

В лекціях будуть розглянуті не всі методи, а лише ті, що мають найбільше розповсюдження.

Сухі методи очищення газів

Ці методи засновані на приведенні в контакт гарячих (чи холодних) промислових газів з поглиначем у виді твердої речовини. Очищення досягається або в результаті адсорбції на поверхні адсорбенту, або за рахунок зв'язування SO_2 у нову хімічну сполуку при протіканні твердофазного процесу.

Сухі методи очищення газів від SO_2 розділяють на три основні групи:

1. Методи з застосуванням вуглецевих сорбентів

Метод «Райнлюфт»

Метод «Лурги»

Метод «Бергбау-Форшунг»

Метод «Штратмана»

Метод «Хитачи»

2. Методи з використанням неуглецевих сорбентів

Содово-алюмінатний метод

Марганцевий метод

Процес «Дар-марганець»

Метод розплавлених карбонатів

Інжекційний метод

Інжекційний з мокрим вловленням попелу

Процес «Грилло»

3. Окисні методи

Метод Кет-Окс

Метод Кийура-Тит.

Не зважаючи на різноманітність, сухі методи не знайшли широкого розповсюдження через загальний їх недолік: це – твердофазні процеси, переважно статичного характеру, за якого газ проходить через шар зернистого матеріалу, гідравлічний опір якого потенційно зростає зі збільшенням швидкості газу. Це призводить до необхідності вести процес при дуже малих швидкостях, а відтак, – при очистці більшості промислових газових викидів потрібна велика кількість апаратів, які мусили б мати великий перетин, що робить їх надто громіздкими та незручними в експлуатації.

З цього приводу сухі методи застосовують для відносно невеликих об'ємів газу та й то – при необхідності їх ретельної очистки.

Крім того, особливо у випадку очистки на принципі хемосорбції, виникають чималі труднощі при регенерації адсорбента, тобто – десорбції.

Певною мірою більш перспективними є методи, в яких адсорбент рухомий, тим більше, якщо він знаходиться в псевдозрідженому стані. Але при цьому сорбент зазнає інтенсивного зносу за рахунок стирання, що призводить до збільшення вартості очистки.

3.1.1. Поглинання SO₂ водою

Найбільш простим способом очищення газів від SO₂ є промивання водою в зрошуваних поглиначем вежах – абсорберах.

Газ подається до абсорберу знизу і в міру проходження апарата промивається водою, яка подається зверху.

У залежності від необхідного ступеня очищення можуть установлюватися послідовно кілька абсорберів. У цьому випадку зрошення колон може здійснюватися по протитечній чи протитечно-циркулярній схемі.

При *протитечії* газ, що іде, стикається зі свіжою водою, парціальний тиск SO_2 над якою дорівнює нулю, що дозволяє досягти максимально високого ступеня витягу SO_2 з газу.

Процес десорбції досягається нагріванням водного розчину SO_2 до температури 100°C . При цьому вдається відігнати майже весь поглинений двоокис сірки. Разом з SO_2 виділяється деяка кількість водяної пари. Після конденсації останньої можна одержати сірчистий ангідрид з концентрацією близько 100%.

Істотними *недоліками* цього методу є наступні:

1. Необхідність нагрівання великої кількості води при десорбції, отже, велика витрата пари, навіть у схемах з рециркуляцією тепла води, що відходить від десорбера.
2. Повернення води в цикл поглинання після десорбції з неї SO_2 проблематичний, тому що її потрібно остудити від 100°C до температури абсорбції, тобто $\sim 10^\circ\text{C}$.
3. Необхідне очищення кислих вод (залишкова кислотність після десорбції), якщо застосувати часткове підживлення свіжою водою.

Зі сказаного випливає, що цей метод уловлювання і концентрації SO_2 має дуже обмежену перспективу і те лише для газів з порівняно високою початковою концентрацією SO_2 , при наявності холодної води, дешевої пари і можливості скидання кислих вод.

Описаний метод може за певних умов знайти застосування при очищенні конвертерних газів мідеплавильного виробництва. Ці гази на виході з конвертера досить концентровані ($\sim 20\%$), але склад їх коливається, а надходження періодично припиняється. Це стає на перешкоді безпосереднього використання їх у виробництві сірчаної кислоти.

Іонні рівноваги у водних розчинах SO₂

Розгляд питань, зв'язаних з розчиненням SO₂ у воді, має важливе значення не стільки з огляду водної очистки, скільки з огляду на факт наступної хімічної взаємодії розчиненого SO₂ з поглинаючими реагентами.

Загальний процес розчинення SO₂ у воді і водних розчинах умовно складається з наступних стадій:

1. Фізичне розчинення



де А – коеф. пропорційності

2. Гідратація з утворенням сірчистої кислоти



3. Дисоціація сірчистої кислоти на іони



Таким чином, поглинена SO₂ міститься в розчині у виді недисоційованої кислоти (H₂SO₃) і дисоційованої (іони HSO₃⁻ і SO₃⁻⁻).

Кількість фізично розчиненої SO₂ зв'язана з рівноважним парціальним тиском її в газі над розчином законом Генрі:

$$\rho_{\text{SO}_2} = E \cdot c_{\text{SO}_2\text{роз}} \quad (59)$$

З іншого боку, кількість фізично розчиненої SO₂ зв'язана з кількістю недисоційованої H₂SO₃ рівнянням рівноваги:

$$\frac{c_{\text{SO}_2\text{роз}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = K \quad (60)$$

де c_{H₂SO₃} – концентрація недисоційованої кислоти;

К – константа рівноваги.

Якщо прийняти для розведених розчинів вміст води сталим, можна записати:

$$\frac{c_{\text{SO}_2\text{роз}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = K' \quad \text{або} \quad c_{\text{SO}_2\text{роз}} = K' \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \quad (61)$$

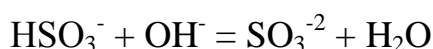
Підставляючи цей вираз у формулу (5) одержимо:

$$p_{\text{SO}_2} = E \cdot K' \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \quad (62)$$

Отже, парціальний тиск SO_2 над розведеними водними розчинами пропорційний не тільки кількості фізично розчиненого двоокису сірки, але і кількості недисоційованої сірчистої кислоти.

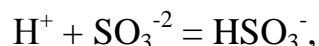
Взаємодія іонів, що утворилися, з поглинальним розчином:

1. Якщо поглиначем є засада, йде реакція



При цьому з розчину зникають іони H^+ і HSO_3^- , що відповідно до принципу Ле-Шательє зміщує рівновагу реакції дисоціації різко вправо, прискорюючи реакцію гідратації і тим самим сприяючи розчиненню нових порцій SO_2 .

2. Якщо поглиначем є розчин сульфіту:



що також зміщує рівновагу реакції дисоціації вправо внаслідок зникнення іонів H^+ .

Найбільш повільною стадією є гідратація SO_2 , що з деякого моменту починає лімітувати швидкість усього процесу.

При концентрації SO_2 у газовій фазі не вище 3-4% швидкість реакції гідратації достатня для утворення такої кількості недисоційованої сірчистої кислоти в розчині, що відповідає закону Генрі:

$$p_{\text{SO}_2 \text{ газ}} = E [\text{CSO}_2 \text{ роз} + \text{H}_2\text{SO}_3] \quad (63)$$

Окислення SO₂ у водяних розчинах

Процес окислення SO₂ у розчинах з переходом іона SO₃⁻² в іон SO₄⁻² має велике значення у всіх способах витягу SO₂ з газів, що відходять.

У регенеративних циклічних схемах з поглинанням SO₂, особливо сульфід-бісульфідними розчинами і суспензіями, утворення сульфату знижує сіркоємність розчину, тому що утворення бісульфату практично не відбувається. Зниження сіркоємності є дуже небажаним.

Інгібіруючий (гальмуючий) вплив на процес окислювання SO₂ у розчинах роблять добавки різних органічних речовин, наприклад **фенолів, спиртів, альдегідів, амінів** (наприклад, **парафенілендіамін**).

3.1.2. Поглинання SO₂ сульфід-бісульфідними розчинами

Першими реагентними способами очищення викидних газів від діоксиду сірки, застосованими в промисловості, були методи, засновані на промиванні газу лужними розчинами чи суспензіями, що переводять окиси сірки в сульфідіти і сульфати.

Великий внесок у розвиток способів очищення відкидних газів сульфід-бісульфідними розчинами внесли свого часу радянські дослідники, зокрема співробітники інституту НДІОГАЗ (Москва) – Пінаєв В.А., Пітеліна Н.П., Чертов Б.А., Пейсахов И.Л. – Діредмет (Москва).

Сульфід-бісульфідні методи очистки засновані на використанні найбільш дешевих і доступних реагентних матеріалів, таких, як **вапняк, вапно, магнезит, аміак**, а також **сода, окис цинку** (для комбінованих методів).

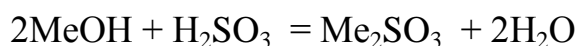
Доступність сировини, постійна робота над удосконалюванням сульфід-бісульфідних методів, інтенсифікація роботи газоочистного устаткування з одночасною **утилізацією** уловлених продуктів, що дозволяє значно знизити експлуатаційні витрати на очищення, робить ці методи дуже перспективними для існуючих і проєктованих об'єктів.

В усіх методах з використанням сульфіт-бісульфітних розчинів, механізм поглинання SO_2 однаковий.

Як сказано раніше, спочатку SO_2 взаємодіє з водою, утворюючи малостійку сірчисту кислоту.

Щоб запобігти утворенню рівноваги, необхідно вилучати з розчину іон H^+ (раніше) і HSO_3^- , що досягається нейтралізацією.

Розчинений луг, взаємодіючи з кислотою, утворить **сульфіт**:

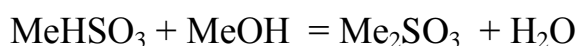


Цей процес йде лише на початку очищення, на перших стадіях поглинання SO_2 , коли запускається сам процес очистки. Надалі газ стикається з розчином, що містить не тільки (не стільки) луг, а і сульфіт, що також взаємодіє з кислотою, утворюючи **бісульфіт**:



Процес необхідно вести так, щоб знизу скрубера випливала зрошувальна рідина з максимальним вмістом бісульфіту і мінімальним лугом.

Розчин, що виводять зі скрубера, направляють у циркуляційний чи інший збірник, куди додається луг, що взаємодіє з кислотою сіллю, утворюючи знову середню сіль:



Розчин, що містить сульфит і якусь (невелику) кількість лугу, направляється на поглинання SO_2 .

Таким чином, у самому скрубери уловлювання SO_2 відбувається по суті не лугом, а сульфитом і в цілому зводиться до двох реакцій:



таким чином вміст сульфиту подвоївся (тобто відбувається його нагромадження).

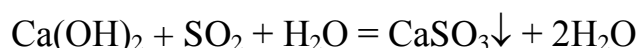
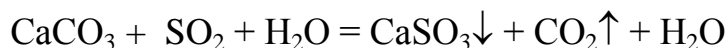
Сульфит може взаємодіяти з розчиненим киснем, утворити сульфат:



У регенеративних циклічних схемах утворення сульфату дуже небажано і веде до ускладнення технологічного процесу очищення.

3.1.3 Методи на основі карбонатів кальцію

Вапняк, як і вапно є одним з найбільш доступних і дешевих матеріалів. Тому методи з застосуванням цих реагентів широко розробляли як за кордоном (США, ФРН, Японія, Швеція, Канада), так і в нас. Ці способи були першим вдалим процесом, застосованим у промисловому масштабі. Поглинання двоокису сірки у водних суспензіях вапняку і вапна протікає за наступними реакціями:



Сульфід кальцію дуже мало розчинний у воді (0,136 г/л), тому швидко настає перенасичення розчину і випадають його кристали.

Нейтралізація сірчистої кислоти переводить її в нерозчинне з'єднання, зрушує реакцію вправо, що дозволяє максимально повно вилучати SO_2 з газу.

Метод нециклічний, тому що бісульфіт Ca майже не утворюється і CaSO_3 виводиться з циклу.

Першим варіантом очищення газів по **вапняковому** методу було вилучення SO_2 у вежах, заповнених битим вапняковим каменем. Газ, що містив SO_2 , надходив у вежі знизу. Зверху вежа зрошувалася водою, що поглинала SO_2 , утворюючи розведену сірчисту кислоту. Вапняк, реагуючи з кислотою, утворював CaSO_3 і $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, з нижньої частини впливав розчин бісульфіту кальцію.

У цьому процесі відхідні гази містили 0,2-0,3% SO_2 . Ступінь поглинання складав всього 80-90%. У процесі утворювалася велика кількість стічних вод, що містили бісульфіт і сульфід кальцію, що було, поряд з низьким очищенням, недоліком методу.

Крім того, великі шматки вапняку мали малу поверхню зіткнення фаз, що обумовлювало низьку інтенсивність процесу, а також дуже малий ступінь використання вапняку.

Надалі цей процес був удосконалений, головним чином в області взаємодії SO_2 з вапняком. У новому варіанті процесу газ промивався суспензією з меленого вапняку. Ця схема була реалізована на дослідній промисловій установці на Каширській ДРЕС.

Процес очищення складався з наступних стадій:

1. Очищення газів від попелу і пилу.
2. Промивання газу вапняковим молоком.
3. Відділення кристалів сульфїту і сульфату з рідини.

Попереднє очищення газу може здійснюватися в циклонах, особливо в тїм випадку, коли кристали сульфїту і сульфату передбачається утилізувати.

Використовувалася наступна схема очищення:

Гази, що відходять, надходили в скруббер (1), де промивалися суспензією вапняку. Зрошення – по замкнутому циклу: рїдина, що впливала, подавалася в кристалізатор (2), а відтіля насосом знову на зрошення.

На всас насоса (4) подавалася суспензія (для кращого перемїшування) вапняку насосом (5) з бака готування (6).

Для запобїгання випадання кристалогїдратів $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в скрубері і його

забивання був встановлений кристалізатор (2) – порожнистий апарат, у якому розчин знаходився протягом часу, необхідного для повної нейтралізації, утворення і росту кристалів.

Частина розчину, що надходила із кристалізатора на зрошення, відбиралася і подавалася на вакуум-фїльтр (3), де кристали відокремлювали від розчину. Фїльтрат надходив у бак готування свіжої суспензії, а шлам направлявся на звалище.

Вапняк для суспензії дробився спочатку на щоківій дробарці (8), розмелювався в млині (7) й у виді сипучого матеріалу фракцією 0-3 мм направлявся в бак (6) для готування суспензії.

Поглиналий скруббер був прямокутного перетину, заповнений дерев'яною хордовою насадкою в 3 яруси загальною поверхнею 450 м².

Витрата газів коливалася від 500 до 20000 м³/год, що відповідало швидкості в скруббері від 0,3 до 1,2 м/с. Щільність зрошення – 50 м³/м²·год. Відношення Т : Р в пульпі – від 1:4 до 1:6. Ступінь очищення газу досягав 98% при значенні рН близько 8. Зі зменшенням рН очищення істотно знижувалося: 7,2÷6,4 – 95%, 5,5 – 70%.

В шістдесяті роки за розробками Інституту НДІОГАЗ (Москва) була побудована газоочисна устава для очищення газів агломераційної фабрики Магнітогорського металургійного комбінату, що працює за вапняковим способом практично за тією ж схемою. Насадкові скрубери вже не застосовуються. Замість них – порожнисті форсункові.

Перевагами вапнякового процесу є широка доступність сировини, простота процесу, можливість виконання устаткування зі звичайного металу.

Серйозним недоліком є неповне використання вапняку (<50%) через утворення “скоринки” сульфату і сульфїту на зернах, що перешкоджає проникненню розчину всередину зерна, і призводить до різкого збільшення шламу та складнощів з його утилізацією через наявність в ньому залишкового CaCO₃.

Вапняний спосіб очищення газів з використанням вапна (CaO) можна здійснювати по тій же схемі, що і вапняковий. У цьому випадку замість суспензії вапняку застосовується **вапняне молоко** Ca(OH)₂, що представляє собою на практиці теж суспензію, але вже із Ca(OH)₂ тв. у водному її розчині. Гідроокис кальцію значно більш розчинний, ніж CaCO₃ (що практично нерозчинний). Тому реакція з SO₂ йде не у твердій фазі, а в плинній, що набагато прискорює процес і веде до практично повного використання вапна.

Однак у цьому методі вузьким місцем є небезпека забиття (заростання) апаратури і комунікацій кристалами сульфїту, що випадають, головне, через те, що реакція йде в розчині (з якого викристалїзується сульфїт), а не на поверхні твердої фази- зернах вапняку, як у вапняковому. До того ж у вапняковому процесі тверда фаза - CaCO_3 - частково «здирає» осїдаючі кристали.

До позитивних сторїн, крім схожих з вапняковим, можна віднести можливість одержання товарного гіпсу високої чистоти.

Циклічний вапняний спосіб був застосований на трьох промислових установках в Англії за назвою **метод «Бїшофф»** (Bishoff). Цей метод полягає в одночасному уловлюванні попелу і двоокису сірки шляхом промивання в двоступінчастому скрубєрі Бїшофф.

Його особливості полягають у наступному:

1. Рух газу в скрубєрі – зверху вниз.
2. Скрубєр складної конструкції: верхня секція представляє безнасадковий форсунковий апарат, а нижня – трубу Вентурї з регульованим перетином горловини.
3. Введення порошкоподібного вапна здійснювали шляхом вдмухування в газохід перед введенням газу в скрубєр.
4. Для бризкоуловлення застосовувався окремий сепаратор роторного типу.
5. Метод не вимагає попереднього вловлювання попелу з газу.

У Японії фірмою «**Мицубїсі**» (Mitsubishi) розроблений вапняно-гіпсовий метод, схема якого показана на рисунку.

Газ попередньо очищається від пилу сухим методом. Потім надходить у безнасадковий скрубєр (1), де охолоджується водою від температури 135-145° до 55-60 °С. Одночасно в скрубєрі відбувається доуловлювання з газу твердих часток. Потім газ проходить послїдовно через два абсорбєри 1-ої і 2-ої ступенї, де проходить абсорція SO_2 суспензією гїдроокису кальцію і сульфїту кальцію. Пїсля нагрївання газу в підгрївнику (3) очищений газ викидається через димар (9).

В абсорбері 1-го ступеня (2) значення рН розчину підтримується на рівні 4,0÷4,5 при протитечії, що дозволяє використовувати СаО на 98%.

Абсорбер 2^{го} ступеня (2') працює в режимі прямотечії. Величина рН розчину в циклі абсорбера 2^{го} ступеня більш висока, тому що абсорбер зрошується свіжим вапняним розчином; розчин з 2' абсорбера передається в цикл 2-го абсорбера. Таким чином, газ послідовно проходить абсорбери 1^{го} і 2^{го} ступенів, а поглинальний розчин навпаки, абсорбери 2^{го}, а потім 1^{го} ступенів. Такий принцип взаємодії рідини і газу дозволяє максимально вилучити компонент із газу і найбільше повно використовувати реагент, тому що газ з більш високим вмістом SO₂ зустрічає розчин, що містить мало реагенту (тобто швидкість вилучення H₂SO₃ знижується і може виникнути рівноважний тиск SO₂ над розчином). Однак, через високу концентрацію SO₂ рушійна сила залишається високою. Наприкінці процесу газ з низьким вмістом SO₂ зустрічає розчин з високим рН, тобто тиск SO₂ над ним дорівнює нулю і рушійна сила зберігається на достатньо високому рівні.

Частина відпрацьованої суспензії сульфату кальцію з абсорбера 1^{го} ступеня надходить у реактор (5), де сульфат кальцію окисляється повітрям під тиском 0,4–0,5 МПа у сульфат. З реактора шлам сульфату надходить у вакуум-фільтр (6) для зневоднювання. Фільтрат з вакуум-фільтра подається в скруббер (1).

З метою одержання товарного гіпсу кристали сульфату кальцію піддають сушінню:



у результаті чого кристалогідрат втрачає 1,5 молекули води і перетворюється в будівельний гіпс високої чистоти.

Частина розчину з циклу 1^{го} скрубера направляється в центрифугу (7), де відокремлюється уловлений пил і в залежності від його властивостей направляється на утилізацію. Фільтрат з центрифуги (7) надходить у реактор (8) для приготування вапняного молока, куди подається також СаО.

Слід зазначити, що одержання товарного гіпсу не можна розглядати як кінцеву мету очищення газу від SO_2 , тому що в цьому випадку вартість гіпсу буде суттєво вище, ніж отриманого з природної сировини, однак утилізація отриманого в результаті очищення продукту, у даному випадку – гіпсу, має велике значення, тому що з однієї сторони робить очищення значно дешевшим, а з іншої - запобігає забрудненню навколишнього середовища відвалами.

Незважаючи на те, що вапняний спосіб був розроблений ще в 30-і роки і принципова технологічна схема проста і, власне кажучи, не змінилася, роботи з удосконалення цього методу не припиняються.

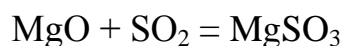
Удосконалюється апаратурно-технологічний ланцюжок, особливо апарати масообміну. З огляду на зростання масштабів викиду газів, що очищаються, стає перспективним комбінування цього методу з іншими, щоб об'єднати переваги обох способів.

За умови утилізації отриманого гіпсу, вапняний метод цілком прийнятний для очищення викидів від SO_2 , особливо невеликих і середніх обсягів.

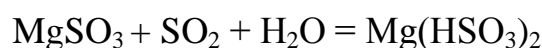
3.1.4. Методи на основі оксиду магнію

Ведуча роль у вивченні магнезитових методів очищення газів від SO_2 належить радянським дослідникам, що почали їм займатися ще в 30-і роки. Однак практично цей процес був вивчений в останні роки, у СРСР – зусиллями НДІОГАЗА (Москва – Пинаєв В.А.).

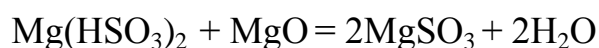
Ці методи засновані на зв'язуванні SO_2 окисом магнію з утворенням сульфіту магнію:



Сульфід магнію, взаємодіючи із діоксидом сірки у водному розчині (H_2SO_3), може утворювати *бісульфіт*:



Бісульфіт магнію, що утворився, нейтралізується свіжим магнезитовим молоком:

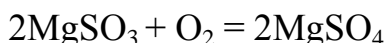


Розчинність сульфїту магнїю обмежена, тому надлишок сульфїту, що утворюється при нейтралїзацїї, випадає в осад у видї кристалїв, склад яких залежить вїд температури процесу. При температурї розчину нижче 40°C утворюються лише кристали *гексагїдрата* магнїю $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однак при температурї 42°C тверда фаза починає змїнювати свїй склад: *гексагїдрат* переходить у *тригїдрат*:



Цей перехїд має дуже їстотне значення: кристали гаксагїдрата – великї, розмїрами до 200 мкм, добре згущаються в гїдроциклонї і видїляються з розчину на вакуум-фїльтрї, у той час як кристали тригїдрата – дрїбнї, розмїром ~10-20 мкм, не вїдокремлюються в гїдроциклонї і погано вїдокремлюються на вакуум-фїльтрї.

Частина сульфїту магнїю пїд дїєю кисню, який мїститься в газї, що очищується, окисляється до сульфату:



Сульфат магнїю не активний стосовно SO_2 , тому ця реакцїя небажана. Швидкїсть окислювання сульфїту може бути зведена до мїнїмуму додаванням до розчину їнгїбітору – **парафенилендіамина** в кїлькостї всього 0,005÷0,01% вїд розчину.

Однак ї без додавання їнгїбітору магнєзитовї методи не вимагають виведення їз системи сульфату магнїю, тому що пїсля нагромадження в розчинї MgSO_4 у кїлькостї 120÷160 г/л окислювання сульфїту практично припиняється.

Циклїчний магнєзитовий «кристалїний» метод

Апаратурно-технологїчна схема цього методу зображена на рисунку.

Газ, попередньо очищений вїд пилу в циклонї та електрофїльтрї (залишкова запиленнїсть <500 мг/м³), надходить у скрубєр (1) знизу і викидається в димар, пройшовши каплевловлювач (2). Скрубєр зрошується

суспензією $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у водяному розчині сульфїт-бісульфїт-сульфата магнію, що подається насосом (5) з циркуляційного збірника (4), оснащеного перемішувачем (мішалкою).

Відпрацьований кислий розчин через гідрозатвор (3) повертається в циркуляційний збірник, у який через дозуючий пристрій (6) додається свіжий магнезит (MgO) з бункера (7) для нейтралізації розчину бісульфїту магнію, у результаті чого утворюються нові порції кристалів $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дозуючий пристрій через систему автоматики з задавальним пристроєм зв'язаний з рН-метром (18), що виконує роль датчика, за сигналами якого включається дозатор, підтримуючи значення рН у заданих межах.

Частина кислого розчину з гідрозатвора (чи іншої точки відбору) беззупинно відводиться насосом (8) і перекачується в проміжний збірник (9), звідки подається на гідроциклон (11), у якому відбувається поділ суспензії на згущену частину і освітлену. Згущена частина надходить на вакуум-фільтр (12), з якого зневоднені кристали сульфїту магнію з залишковою вологістю до 50% (40÷50%), направляють так званий кек на подальшу переробку. Фільтрат з вакуум-фільтра повертається в циркуляційний збірник.

Освітлена частина розчину з гідроциклона (11) направляється в гідроциклон меншого діаметра (13) для виділення кристалів невеликого розміру, що також надходять на вакуум-фільтр (12).

Технічний магнезит містить не більш 80÷85% активної речовини (MgO). Інше – неактивна частина, що накопичується в розчині, утворюючи разом з уловленим пилом (залишками) інертний шлам, який необхідно виводити з технологічного циклу.

З цією метою освітлену частину розчину з малого гідроциклона (13) направляють у проміжний збірник (14), звідки насосом подають на фільтр-прес (17), де відокремлюється тверда фаза. Для зменшення втрат кристалів сульфїту магнію освітлений розчин спочатку скеровують у закислювальну колонку (15), яку продувають невеликою кількістю випального газу з печі розкладу сульфїту

магнію (16), що містить відносно концентрований SO_2 . Під дією двоокису сірки сульфід переходить у бісульфід, який є значно більш розчинним, тому кристалів сульфідів магнію в шлам майже не залишається.

Додатково шлам на прес-фільтрі промивають теплою водою, яка повертається в циркуляційний збірник разом з фільтратом.

Кристали сульфідів магнію з вакуум-фільтра поступають у піч, що опалюється природним газом, де вони розкладаються на MgO і SO_2 :

900°C



Оскільки температура розкладу висока, на межі 900-950°C, то нагріти кристали до такої температури, до того ж витрачаючи якомога менше палива, можна лише при безпосереднім зіткненні їх з димовими газами. При такому способі передачі тепла, діоксид сірки, який утворюється в результаті розкладу сульфідів, неминуче змішується з димовими газами, що призводить до його розведення. З цієї причини концентрація двооксиду сірки у випальних газах печі, що працюють за таким принципом, не перевищує 15-17%.

Після печі газ направляється у холодильник, де пари адсорбованої та кристалізаційної води конденсуються, відділяючись від газу в сепараторі. Конденсат повертається в циркуляційний збірник, а гази йдуть на утилізацію SO_2 . Вторинний оксид магнію повертається в цикл нейтралізації.

В останні десятиріччя набули значного поширення апарати, в яких процес ведеться з матеріалом, що знаходиться в псевдозрідженому стані. Ця тенденція знайшла застосування і для розкладу сульфідів магнію. В цьому випадку зріджуючим агентом є продукти горіння, а „зрідженню” піддає власне сульфід.

Для такої техніки розкладу, кек сульфідів магнію, що сходять з вакуум-фільтра, через значний вміст води (~40%) є недостатньо сипким, щоб прийти у стан псевдозрідження. Тому його з вакуум-фільтра направляють спочатку в репульпатор – збірник, оснащений перемішувачем, в який додають таку кількість води, щоб кек перетворився на течку гущу, яку направляють у

дезінтегратор, розташований під верхом печі. Дезінтегратор у даному випадку являє собою диск, який швидко обертається і краплини пульпи, проходячи через гарячі димові гази, висушуються, що дозволяє кристалам сульфїту магнію „зріджуватися”.

У процесі очищення газу губиться частина води: випар, волога шламу. Для поповнення цих трат додається еквівалентна кількість води в циркуляційний збірник.

Хоча в суспензії, що подається на зрошення, кристалів сульфїту суттєво більше, ніж у витічній зі скрубера через те, що в циркуляційному збірнику утворилися нові в результаті нейтралізації бісульфїту, а в скрубєрі частина кристалів витрачається на його утворення, відбір суспензії на вивід кристалів з циклу ведуть знизу скрубера, тобто з закисленого розчину через те, що в ньому практично відсутній магнезит $(MgO)_{тв.}$, у той час як у зрошувальному розчині його може бути до 5% від твердої фази.

У цьому випадку непродуктивно губився б магнезит разом з виведеними кристалами або шламом.

Кількість кристалів у суспензії, що виводиться, підтримують на рівні, який забезпечує відношення Т:Р = 1:10, тобто 100 г у 1 л води.

Співвідношення між бісульфїтом і сульфїтом магнію в розчині, що зрошує скрубєр, вибирається з урахуванням молярного співвідношення $SO_2:Mg$, що характеризує ступінь насичення розчинів бісульфїтом: **з його зменшенням росте хімічна активність.**

У загальному випадку, на вході в абсорбер значення рН розчину повинно знаходитися в межах 6.7÷7.2, а на виході – 5.5÷5.8.

*Швидкість нейтралізації бісульфїту магнію залежить від багатьох факторів: концентрації реагуючих речовин, температури, інтенсивності перемішування розчину. При сталому технологічному режимі концентрація речовин і температура приблизно постійні, тому найбільш істотним фактором, що прискорює реакцію нейтралізації бісульфїту, є **інтенсивність***

перемішування. Так, при перемішуванні зі швидкістю 20÷22 об/хв реакція нейтралізації при температурі 40÷45С проходить за 12÷18 хв. При збільшенні швидкості перемішування до 80÷100 об/хв нейтралізація протікає за 2÷4 хв.

Вузол нейтралізації служить не тільки для нейтралізації бісульфіту, але і для формування і росту кристалів. Кристали розміром 100÷300 мкм утворюються в маточному розчині за 30÷35 хв. Тому об'єм циркуляційного збірника повинний забезпечити такий час перебування в ньому розчину.

Випадіння кристалів сульфіту в комунікаційних трубах можна запобігти, якщо швидкість руху рідини буде не нижче 2 м/с.

Практично повна відсутність бісульфіту на вході в скруббер і наявність сульфіту у твердій фазі запобігає погіршенню ступеня очищення газів за рахунок збільшення парціального тиску SO_2 при підвищенні температури (фіз. абсорбція знижується, але збільшується розчинність кристалів сульфіту). Тому над розчинами сульфіту $Mg \ p_{SO_2} \approx 0$. Це дозволяє використовувати магнезитовий метод для очищення газів, що мають порівняно високу температуру, і обумовлює постійну мінімальну концентрацію SO_2 в відхідному газі ($\approx 0,03\%$) при будь-якій вхідній концентрації.

Перевагою магнезитового процесу є можливість очищення газів, що мають порівняно високу температуру. Температура розчину не впливає на вихідні концентрації SO_2 . Через невисоку корозійну активність середовища все устаткування можна виконати зі звичайних сталей з кислотостійким покриттям.

Магнезитовий спосіб відноситься до циркуляційних, тобто способів з поверненням абсорбенту (реактиву) і одержанням товарного продукту, що поліпшує його економіку. Він відноситься до **найбільш розроблених способів, не тільки теоретично, але і практично.**

Сульфід магнію відноситься до продуктів очищення від SO_2 , які не можна вивозити на звалище не тільки з економічних міркувань (губиться як сірка, так і досить дорогий магнезит), але і з екологічних: сульфід магнію на

повітрі окислюється в сульфат, що має значно більш високу розчинність, чим сульфід, що призведе до отруєння водоймищ дощовими водами.

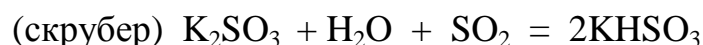
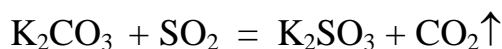
Суттєво від'ємними сторонами метода є його енергоємність через високу температуру розкладу кристалів та недуже високу концентрацію SO₂ у випальному газі, що знижує рентабельність утилізації діоксиду.

Поташно-магнезитовий процес

Можливість забивання комунікацій і апаратури при порушеннях технологічного режиму в магнезитовому методі привели до пошуків способів, що дозволяють при збереженні позитивних характеристик циклічного магнезитового методу поліпшити роботу вузла абсорбції сіркоочисної устави.

Цього можна досягти *поташно-магнезитовим* методом. При цьому методі в циклі сорбції циркулює не суспензія кристалів магнієвих солей, а добре розчинні у воді **карбонат і сульфід калію**.

Принцип методу заснований на реакціях:



Розчин бісульфіту калію направляється на нейтралізацію *окисом Mg* (каустичним магнезитом) при температурі 40÷45°C. При нейтралізації утворюються кристали *гексагідрата сульфїта магнію*, які випадають в осад, і розчин сульфїту калію, що повертається в цикл поглинання:



Паралельно з цими реакціями може протікати реакція окислювання сульфїту калію киснем у сульфат, якщо останній є присутнім в очищуваному газі:



Сульфат калію інертний стосовно SO₂, тому ця реакція є небажаною.

Зменшити окислювання сульфїту калію в сульфат можна так само, як і в магнезитовому методі; додаванням інгібуючих домішок (0,01÷0,005%)

парафенілендіаміна. Цим вміст сульфату калію може бути зменшене до 15÷20г/л.

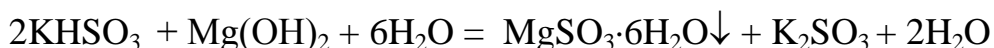
Подальший процес ведеться так само, як і в магнезитовому методі: кристали гексагідрата зневоднюються і піддаються термічному розкладу з одержанням вторинного (оборотного) *магнезиту* і *двоокису сірки* концентрацією 15–17% об'єм.

Система K_2SO_3 - $KHSO_3$ - K_2SO_4 - H_2O навіть при значних концентраціях бісульфіту (150÷300 г/л) має відносно невеликий рівноважний парціальний тиск SO_2 . Тому при температурі сорбції 40÷50°C та початковій концентрації SO_2 на вході в скруббер 0,15÷0,60 об.% ступінь очищення досягає 95-96%, а при додаванні невеликої кількості K_2CO_3 , що вводиться в систему для поповнення звичайних технологічних утрат, вона може бути доведена до 98-99%.

Газ, що містить 0,15-0,60% SO_2 , надходить у скруббер (1) знизу. Очищений газ через краплеуловлювач (2) викидається в димар. Скрубер зрошується розчином сульфит-бісульфіту калію (у початковій стадії роботи – 15-18%^{н/м} розчином поташу) щільністю 8-10 м³/м²·година, яка подається насосом з циркуляційного збірника (3). Відпрацьований кислий розчин, що містить 150-300 г/л *бісульфіту* калію повертається в циркуляційний збірник через гідрозатвор (4), у якому часто встановлюють рН-метр (11) для контролю кислотності розчину. За кислотністю розчину роблять висновки про кількість бісульфіту.

Частина кислого розчину, еквівалентна кількості поглиненого SO_2 , виводиться з циклу і направляється в фільтр (5) (вакуум- чи прес-фільтр) для відділення твердих часток – пилу й інертної частини поташу і магнезиту, – а фільтрат надходить у реактор (6), куди додається магнезит для нейтралізації бісульфіту.

У реакторі, при інтенсивному перемішуванні і температурі не більше 40-50°C, утворяться кристали *гексагідрату сульфиту магнію* і *сульфіт калію*



Надалі схема практично не відрізняється від схеми магнезитового «кристального» методу. Суспензія виводиться з реактора і насосом подається в гідроциклон (7), де згущається. Згущена частина надходить на вакуум-фільтр (8) для відділення кристалів, що йдуть на переробку (як і в «звичайному» магнезитовому методі). Фільтрат з вакуум-фільтра разом із освітленою частиною розчину з гідроциклона направляється в *циркуляційний збірник* (3).

Метод є циклічним, як у відношенні сорбенту K_2SO_3 , так і MgO . Нечуттєвий до забруднень типу сірководню, селену, сірки, фенолу (які можуть розкладати розчин) і дозволяє очищати гарячі, запилені гази без їхнього попереднього охолодження й очищення від пилу. Відсутній абразивний знос обладнання в циклі сорбції.

*Аналогічний метод, тільки з карбонатом і сульфідом **натрію** в якості сорбента (содо-магнезитовий) був запропонований у Болгарії.*

Недоліками цих процесів є менша сіркоємність поглинальних розчинів у порівнянні з магнезитовими методами (немає резерву кристалів сульфїту) і можливість нагромадження в розчині сульфатів, а також висока температура розкладу кристалів.

Процес Грілло АГС

Процес розроблений західно-німецькою фірмою «Грілло Акцієнгезельштафт» (Grillo AGS) для очищення димових газів. Метод заснований на застосуванні для абсорбції SO_2 плинної суспензії, що містить суміш гідроокисів **магнію і марганцю**, оксиди яких мають загальну формулу $XMgO \cdot MnO_2$, де $3 < X < 6$. Кисень марганцю прискорює реакцію абсорбції SO_2 з димових газів. При значенні $pH=6,5$ ступінь поглинання SO_2 складає 90%.

Поглинання SO_2 з газів ведеться суспензією в безнасадковому скрубєрі. Суспензія містить до 50% сірки у виді сульфїтів і бісульфїтів і 50% - у вигляді сульфатів магнію і марганцю (в цілому вміст твердої фази складає 30%). Швидкість газу в абсорбері 10-15 м/с, температура газу, що очищається - 70°C.

Частина суспензії постійно виводиться з циркуляції до кристалізатора, де відбувається ріст кристалів, які з нього надходять у розпилювальну сушарку. Висушені кристали направляються на термічний розклад з утворенням випального газу, що містить 5-6,5% SO_2 і окис магнію і марганцю, які повертаються на абсорбцію SO_2 з газів. Уловлений діоксид сірки піддається переробці.

Процес Грілло пройшов промислово перевірку на установці продуктивністю 20 тис. $\text{нм}^3/\text{год}$ при вмісті SO_2 у газі від 0,03 до 0,3%. Працює на промисловій установці, змонтованій фірмою Юніон Файнише Браунколенштоф АГ, Весселінг ("Union Rheinische BraunKohlenstoff AG", Wesseling), продуктивністю 27 000 $\text{нм}^3/\text{год}$ газів, що відходять від котла, що працює на мазуті.

3.1.5. Цинкові методи

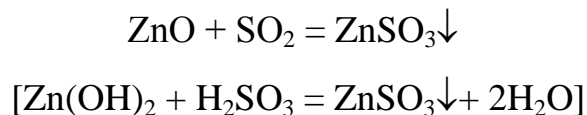
Як указувалося раніше, одним з недоліків магнезитового методу є висока температура розкладу кристалів сульфїту магнію, що вимагає підвищеної витрати палива.

Пошук способу з меншими енерговитратами привів до створення методів, в основу яких покладене одержання **сірководистого цинку** з наступною термічною дисоціацією останнього на SO_2 і ZnO .

Якщо початку розкладу MgSO_3 відповідає температура 650 °C, то для розкладу ZnSO_3 необхідна температура тільки 260 °C. Це дає можливість вести розклад ZnSO_3 у муфельній печі, в якій кристали нагріваються через стінку, тому не розводяться димовими газами, що дає можливість одержання 100% SO_2 , у той час як розклад кристалів MgSO_3 ведуть в струмені гарячих газів, тому концентрація SO_2 не перевищує 15-20%.

Цинкові методи поділяються на окисно-цинкові і содо-цинкові.

Окисно-цинковий метод розроблений радянськими дослідниками. За цим методом газ очищаються від попелу і промиваються пульпою, яка містить ZnO, без попереднього охолодження. При цьому окис цинку взаємодіє з SO₂:



Сульфід цинку, що утворився, погано розчиняється в воді і випадає в осад у вигляді кристалів ZnSO₃·2,5H₂O.

Ріст останніх здійснюється в циркуляційному збірнику, обладнаному перемішувачем.

Схема методу аналогічна циклічному магнезитовому.

Частина розчину відводиться для виділення кристалів сульфату цинку на вакуум-фільтрі або в центрифугі.

Фільтрат повертається для готування пульпи окису цинку, а кристали висушуються і розкладаються в печі на окис цинку і концентрований SO₂.

Конструкція печі (муфельна) та процес розкладу відрізняють окисно-цинковий метод від магнезитового.

Перевагами окисно-цинкового методу є:

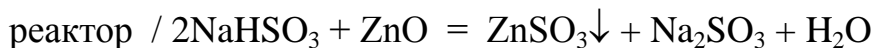
1. Високий ступінь очищення.
2. Можливість очищення газу без попереднього охолодження.
3. Одержання 100% діоксиду сірки.
4. Апаратура може бути виконана зі звичайних сталей з антикорозійним покриттям.

Недоліки методу:

1. Необхідність тонкого попереднього очищення газу від пилу.
2. Нагромадження в системі твердих нерозчинних речовин (домішки в ZnO+ попіл).
3. Підвищена витрата ZnO через окислювання сульфату Zn у сульфат (добре розчинний), а відтак – необхідність застосування інгібіторів.

Содо-цинковий метод

Метод заснований на наступних реакціях:



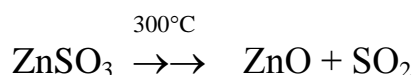
Паралельно протікає побічна реакція окислювання сульфіту Na у сульфат при наявності кисню в очищуваних газах:



Ця реакція небажана, оскільки Na_2SO_4 не бере участі у зв'язуванні SO_2 .

Схема і процес. Димові гази після очищення від пилу надходять у скрубєр (1), зрошуваний розчином сульфіту Na. Двоокис сірки поглинається розчином з перетворенням *сульфіту* в *бісульфіт*. Ступінь уловлювання SO_2 при цьому досягає 96-98%.

Розчин, що випливає зі скрубєра, надходить у відстійник (3), де виділяються залишки попелу. Освітлена частина розчину з верхньої половини відстійника подається насосом у реактор (8), куди при інтенсивному перемішуванні додається ZnO. У результаті нейтралізації *бісульфіту Na* утворюється *сульфіт Zn* і регенерується сульфит Na. У цьому ж реакторі відбувається ріст кристалів сульфіту Zn, який, будучи мало розчинною речовиною, випадає в осад. Пульпа, що містить кристали ZnSO_3 , поступає у вакуум-фільтр (9) для їхнього відділення. Потім кристали висушують, дегідратують і розкладають у муфельній печі.



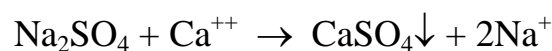
Окис Zn повертається в процес для нейтралізації бісульфіту Na, а 100% SO_2 переробляється на інші продукти, головним чином – сірчану кислоту.

Фільтрат з вакуум-фільтра (9), що містить розчинену Na_2SO_3 , повертається в цикл зрошення скрубєра.

Як уже говорилося, частина сульфїту Na може окислитися до *сульфату* Na. З метою запобігання його нагромадженню в розчині, *сульфат* Na перетворюють в сульфат Ca.

З цією метою в реактор (4), обладнаний перемішувачем, додається *ванно* (CaO). Пульпа, що утворилася, з *нерозчинним сульфатом Ca*, додається у відстійник (3). Згущена пульпа, що містить кристали сульфату Ca і частки попелу, з відстійника (3) перекачується в реактор (5), де підкисляється невеликою кількістю SO₂, що відбирається з муфельної печі. При цьому сульфїт Ca переходить у більш розчинний бісульфїт.

Розчин з реактора передається у відстійник (6). Розчинені Ca⁺⁺ взаємодіють із сульфатом Na, який може знаходитись в розчині, утворюючи менш розчинний CaSO₄:



Згущені сульфат Ca і попїл відокремлюють на невеликому вакуум-фїльтрі (7). Десульфатований розчин з відстійника (6) і фїльтрат з фїльтра (7), які містять деяку кількість бісульфїту Ca, направляють у реактор (4) для утворення нових порцій шламу.

Переваги:

1. У циклі абсорбції знаходиться добре розчинний Na₂SO₃, що виключає забивання апаратури та абразивний знос обладнання.
2. Одержання 100% SO₂.
3. Не вимагає значного охолодження газу.
4. Низька (відносно) температура розкладу кристалів.

Недоліки:

1. Необхідність попереднього очищення від попелу чи пилу.
2. Складність процесу.
3. Підвищена витрата соди.

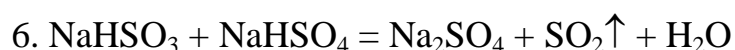
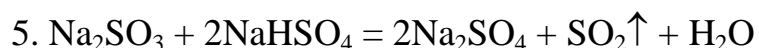
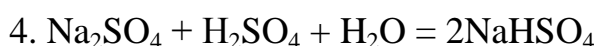
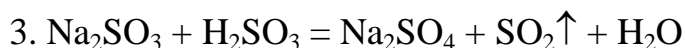
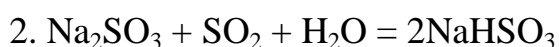
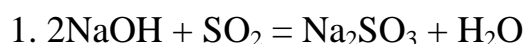
3.1.6. Методи на основі соди

Содово-електролітичний метод

Метод розроблений у США фірмою «Стоун Вебстер» (Stone and Webster) разом з фірмою «Іонікс» (Ionics).

За цим методом SO₂ уловлюють розчином NaOH. Як реагент, у процесі бере участь бісульфат Na (NaHSO₄). Обидва реагенти регенеруються за допомогою *електролізу*.

При цьому відбуваються реакції:



В *електролізері* відбувається розклад розчину сульфату Na с утворенням їдкого натру, сірчаної кислоти, водню і кисню:



Електроліз розчину Na₂SO₄ проводиться в діафрагмових електролізерах двох типів: трьохкамерному і чотирьохкамерному. Трьохкамерні служать для одержання в анодному просторі розчинів *бісульфата Na*, а чотирьохкамерні – для одержання в анодному просторі *сірчаної кислоти*, яка виводиться з циклу у виді товарної продукції. SO₂, який виділяється, піддають осушці і направляють на переробку.

Водень, що утворився в електролізері, може бути використаний як пальне для підігріву газу після скрубера. Крім того, як H₂, так і O₂ можуть бути використані при переробці SO₂. H₂ – для відновлення SO₂ (елементарна S), а другий (O₂) – для окислення SO₂ у SO₃ при переробці концентрованого SO₂ у сірчану кислоту.

Економіка содо-електролітичного методу, розрахована для очищення газів ТЕС, залежить від кількості одержуваної сірчаної кислоти і потужності котлового агрегату. Розмір капзатрат на систему абсорбції зменшується зі збільшенням потужності котлового агрегату, а величина експлуатаційних витрат на 1т одержуваної кислоти істотно знижується зі збільшенням продуктивності установки по сірчаній кислоті.

Метод Веллман-Лорд

Розроблений у США фірмою «Веллман Пауэр Газ» (Wellman-Power Gas).

У СРСР цей метод не розроблявся через значну витрату пари і втрат соди (у припущенні). Були спроби його перевірки на дослідній установці в Северодонецьку.

За цим методом експлуатуються 3 установки: перша – для очищення газів сірчаноокислотного виробництва на заводі «Олін Корпорейшн» («Olin Corporation») у Паулсборо (США) продуктивністю 76 тис. м³/год. Друга – для очищення димових газів від спалювання мазуту на заводі “Джапан Синтетик Раббер” (Japan Synthetic Rubber Co.) у Ічихарі (Японія) продуктивністю 200-400 тис. м³/год. Третя слугує для очищення газів від сірки по методу Клауса на заводі «Тоэ Ненрио Фифайнери» (Toa Nenryo) у Кавасакі (Японія) продуктивністю 70 тис.м³/год.

Сутність методу полягає в поглинанні SO₂ водним розчином сульфїту натрію з утворенням бісульфїту:



При підігріві розчину бісульфїту Na до 100°C відбувається частковий випар води і розклад бісульфїту Na на SO₂ і сульфїт Na, який, маючи меншу розчинність з огляду на певну упарку розчину, частково випадає в осад:

100°C



Перед очищенням, з газу додатково відділяються тверді частки за допомогою промивання у нижній частині скрубера. Перед відділенням уловленого пилу пульпа нейтралізується вапном, а потім тверді частки відфільтровують.

Стікаючий зі скрубера розчин бісульфіту Na надходить у збірник, а потім, пройшовши підігрівник, який обігрівається глухим паром, надходить у випарник, де виділяється SO₂. Діоксид сірки, що містить водяні пари, охолоджується в конденсаторі і подається на переробку.

Упарений розчин з випарника розводять конденсатом і направляють на поглинання SO₂. Для заповнення трат до нього додається NaOH.

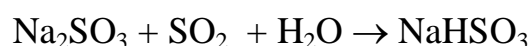
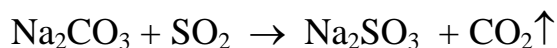
Частина SO₂ може окислятися до SO₃, утворюючи *сульфат* Na, що негативно позначається на економіці процесу. Для поповнення втрат до нього додають NaOH.

Содово-сульфітний метод Шова Денко (Showa Denko)

Процес розроблений у Японії і має 2 варіанти: перший – з переробкою уловленого SO₂ до 100%^{ного} SO₂ і сульфату Na і другий – до гіпсу.

У першому варіанті для поглинання SO₂ використовується розчин NaOH, що реагує до бісульфіту Na. Розчин бісульфіту піддається кип'ятінню з виділенням 100%^{ного} SO₂ і *сульфіту Na*, що відокремлюється у вигляді *кристалів* (схоже на Веллман-Лорд, тільки кристали не розчиняються).

За другим варіантом поглинання SO₂ ведуть розчином сульфиту Na (соди) (скрубер 1) з утворенням бісульфіту (як Веллман-Лорд).



Розчин бісульфіту Na обробляється вапняним молоком у (4) з утворенням сульфиту Na і сульфиту Ca:

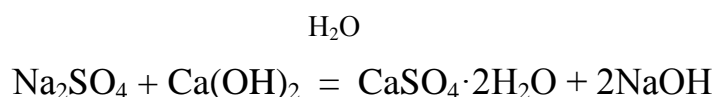


Сульфiт Ca, будучи дуже мало розчинним, видiляється з розчину у видi кристалiв $\text{CaSO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. Пульпа направляється на центрифугу (чи вакуум-фiльтр (5)), де видокремлюються кристали. Фiльтрат, що мiстить *сульфiт* Na, знову подається на поглинання SO_2 .

Кристали сульфiту Ca репульпуються водою в (9) i пiддаються окислюванню повітрям до сульфата Ca в (6). Кристалогiдрати $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ видокремлюються від розчину на центрифuzi (чи вакуум-фiльтри) i висушуються при температурi 120°C (8), в результатi чого втрачають 1,5 молекули H_2O , перетворюючись на *товарний ginc* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

Фiльтрат направляють на репульпацiю кристалiв сульфiту Ca.

Сульфат Na, якщо утворився в результатi окислювання SO_2 , також реагує з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи сульфат Ca↓:



У цiлому схема схожа на схему содово-магнезитового методу, з тiєю рiзницею, що замість MgO бiсульфiт Na нейтралiзується CaO , а кристали не розкладають.

Ступiнь очищення газу від SO_2 за методом Шова Денко досягає 95% i вище.

Апаратурно-технологiчна схема показана на рисунку.

3.2 Очищення газу від сірководню

Сiрководень H_2S . У природi зустрiчається у вулканiчних областях як компонент газiв, у сiрчаних джерелах, з попутними нафтовими газами; виникає при гниттi органiчних сполук (бiлка), у бiогазi. Утворюється при рiзних технологiчних процесах у промисловостi.

Властивостi: $\rho = 997 \text{ кг/м}^3$

$$t_{\text{пл}} = -85,6^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип}} = -60,4^\circ\text{C}$$

розчинність – 0,530 г/100 г H₂O при 0°C

0,398 г/100 г H₂O при 20°C (SO₂-9.5% при 20°C)

Безбарвний газ з неприємним запахом тухлих яєць, горючий. Дуже отруйний. При вдиханні повітря з концентрацією H₂S всього 0,1% настає смерть – параліч центрів подиху. ГДК-0,008 мг/м³

Способи очищення можна розділити на 3 основні групи:

1. Абсорбція розчинами лужних солей.
2. Рідинні окисні процеси.
3. Очищення розчином етанол-амінів.

Крім цього існує очищення розчинами *аміаку*, водою, процес Стретфорда.

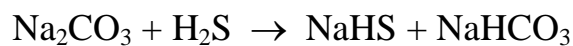
3.2.1. Абсорбція H₂S розчинами лужних солей

Содовий метод (Сіборд-процес). Перший промисловий спосіб вилучення H₂S з газу, розроблений фірмою «Копперс» ще у 1920 р.

Був призначений для очистки газів, які виділяються при піролізі вуглеводневої сировини: кам'яного та бурого вугілля, горючих сланців тощо. В той час були спроби використати ці гази в побуті, оскільки природний газ був тоді майже невідомий, а для цього необхідно було газ очистити від сірководню.

Очистка ґрунтується на абсорбції H₂S розведеним розчином карбонату Na (соди) з наступною регенерацією цього розчину нагріванням.

Процес іде за реакцією:



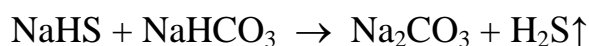
При вловлюванні реакція йде зліва направо, при регенерації насиченого поглинального розчину – зправа наліво; при цьому сірководень виділяється в концентрованому вигляді, а бікарбонат переходить в карбонат, тобто розчин відновлює свої поглинальні властивості.

Оскільки в той час сірководень не був об'єктом утилізації, а поняття охорони середовища, втім – атмосфери, не існувало, то при регенерації розчин продмухували повітрям з метою звільнення апаратури від H_2S .

На початку 30-х років, коли сірководень почав розглядатися як сировина для виробу сірчаної кислоти, були запропоновані *вакуум–карбонатні* методи очистки, які не втратили значення і сьогодні.

На практиці застосовують вакуум–содовий і вакуум–поташний методи. Хімічне і технологічне оформлення тих методів однакові. Різниця між ними ґрунтується на різній розчинності солей натрію та калію, в звідси – на різній концентрації погинальних розчинів: розчин соди застосовують у вигляді 5% розчину, а поташа – в 15%. З цієї причини 1 л содового розчину може вловити 3..5 г H_2S , а поташного – 12...15 г. Велика погинальна спроможність розчину поташа дозволяє зменшити його кількість, що має суттєві економічні переваги. Однак, через високу вартість поташа розповсюдження дістали вакуум–содові методи.

Застосування вакууму при регенерації, хоч і ускладнює схему, є необхідним. Основна реакція регенерації – реакція між гідросульфідом і бікарбонатом натрію:



Сірководень відсмоктується разом з парою води, що за принципом Ле–Шател'є, зрушує реакцію вправо і вона проходить до кінця.

Як видно з реакції розклад гідросульфиду та виділення H_2S *йде лише до тих пір, доки в розчині присутній бікарбонат*, а він, нажаль, при нагріванні може також розкладатися за реакцією:



Причому, розклад його йде тим інтенсивніше, чим вища температура. А при відсутності бікарбонату гідросульфід розкладається за реакцією:



Згідно з реакцією, в розчині остається 50% сірки, що значно погіршує як процес очистки, так і його рентабельність. Тому бікарбонат необхідно охороняти від розкладу, щоб зберегти для реакції з гідросульфідом.

Оскільки швидке виділення H_2S з розчину може бути досягнене тільки при кипінні, то для суміщення умов низької температури і кипіння розчину процес ведуть під вакуумом.

3.2.2 Рідинні окислювальні процеси

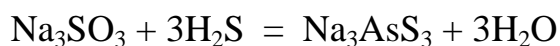
Одним з цих процесів є „Тайлокс”, розроблений фірмою „Копперс”. В колишньому Радянському Союзі цей метод мав назву „миш’яково-содового”. В його основі лежать реакції між атомами As та S.

Оскільки білий миш’як (As_2O_3) у воді не розчиняється, його розчиняють у розчині соди:

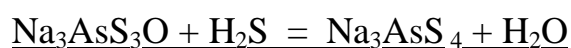
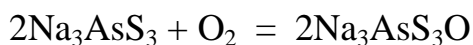


Процес протікає при перемішуванні на протязі 2-3 годин при температурі 90–95°C.

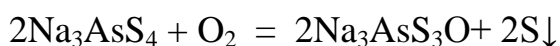
„Дозрівання” розчину настає при його контакті з H_2S :



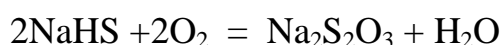
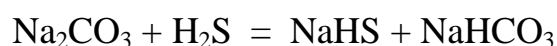
Отримана тіомиш’яковісто-натрієва сіль після продмухування розчину повітрям перетворюється в оксітіомиш’яково-натрієву сіль, розчин якої і є абсорбентом:



При регенерації відтворюється реагент і виділяється елементарна сірка:



Поруч з основними проходять небажані побіжні реакції:



Утворення гіпосульфїту ускладнює процес очистки, оскїльки його треба вилучати.

Розчин зі скрубера (1) через підігрївач (2) подається в нижню частину регенератора (3), що являє собою цилїндр висотою 40...42м з розширеною частиною наверху. Сюди ж компресором (4) подається стиснене повітря через перфоратор.

Елементарна сірка, що утворилася при регенерації, налипає на бульбашки повітря, які її виносять на верх регенератора. В верхній розширеній його частині (5) сірка відділяється від розчину у вигляді сірчаної піни, яка поступає в пінозбірник (6), де „гаситься”. Суспензія сірки, що утворилася в результаті „гасіння”, стїкає на вакуумфільтр (7), сірчана паста з якого поступає в бункер (8), а фільтрат повертається в процес через циркуляційний збірник (12).

Звільнений від піни поглинальний розчин з верхньої частини регенератора самопливом стїкає на верх скрубера.

Цїнність сірки, що утворилася, зумовлена її високою дисперсністю: розмір часток сірки не перевищує 5 мкм, в той час, як розмір часток меленої сірки становить не менше 150–200 мкм.

Висока дисперсність сірки робить її незамінним засобом для боротьби зі шкїдниками сїльського господарства, особливо для захисту виноградників.

З цієї причини сірчану пасту з бункера (8) скеровують у сушарку (9). Висушену порошкоподібну сірку затарюють у мішки та відправляють споживачеві під назвою „колоїдна сірка”.

В разі відсутності попиту на колоїдну сірку, сірчана паста поступає в автоклав (10), який обігрївається глухою парою. Розплавлена сірка поступає в бак барабанного охолоджувача–кристалїзатора (11), з поверхні якого зрїзається у вигляді стружки, що відправляється на технічні потреби.

3.2.3. Очищення розчином етанол–амінів

Процес вилучення кислих газів (H_2S , CO_2 , SO_2) з використанням *алканол–амінів* в якості абсорбентів уперше застосований у 1930 році.

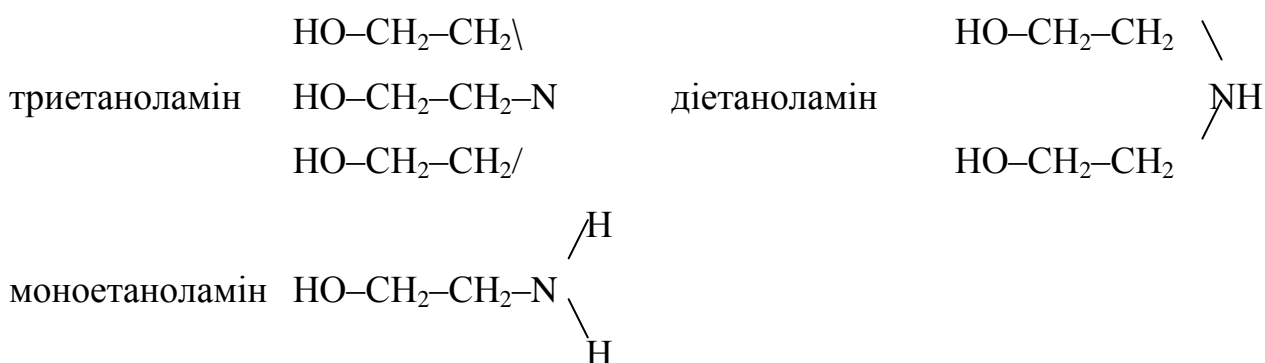
На ранніх уставах застосовували *триетаноламін* (TEA), який першим почали виробляти в промисловому масштабі.

По мірі появи на ринку інших алканоламінів (діетаноламін (DEA) та моноетаноламіна (MEA)), їх також почали використовувати для вилучення кислих газів.

Три– та діетаноламін були витиснені моноетаноламіном через їх низьку поглинальну ємність, низьку реакційну здібність і незадовільну стабільність у порівнянні з моноетаноламіном.

Всі вони є похідними етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та амоніаку (NH_3).

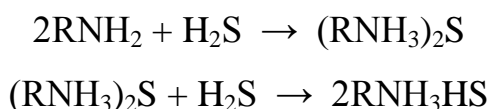
За напівструктурними формулами вони мають такий вигляд:



Відносно моноетаноламіну в реакціях за його участю етанолову групу позначають літерою R. Тоді його формула приймає вид:



При поглинанні H_2S протікають реакції:



Продукт реакції є сполукою нестійкою. Тому при звичайних умовах реакція йде зліва направо. При підвищеній температурі, навпаки –зправо

наліво. На цих властивостях ґрунтуються процеси сорбції та десорбції сірководню. Поглинання ведеться 15% розчином МЕА.

Принципова схема процесу очистки наведена на рисунку.

Насичений розчин з низу абсорбера (1) поступає в теплообмінник (4), де підігрівається регенованим розчином, що стікає з відпарної колони (2), який за рахунок цього охолоджується. Підігрітий розчин подається на верх колони. Регенований розчин після часткового охолодження в (4) подається на другий теплообмінник (5), де охолоджується водою та поступає на верх абсорбера (1) для абсорбції H_2S .

Частина розчину з відпарної колони скеровується в підігрівач (6), що обігрівається парою, де *перегрівається* до температури 115–120°C, та повертається знову в колону. В колоні за рахунок високої температури протікає дисоціація продукта реакції з виділенням H_2S і пари води. Ця суміш скеровується в холодильник–конденсатор (7), охолоджуваний водою, де пара води конденсується. Газорідинна суміш поступає в сепаратор (3), де розділяється на сірководень і конденсат. Сірководень відсмоктується на переробку, а конденсат повертається на верх колони – вище вводу насиченого розчину – для запобігання випару моноетаноламіну, що підтримує його концентрацію в розчині.

Переробка сірководню

Його переробляють головним чином на сірчану кислоту. Першим етапом переробки є спалювання, при якому утворюються діоксид сірки та вода. Двоокис сірки переробляють у сірчану кислоту відомим способом.

Сірководень можна переробити на елементарну сірку.

3.3. Очищення газів від галогенів і їх похідних

В деяких галузях промисловості є технологічні процеси, в яких переробляється сировина або застосовують домішки, котрі містять сполуки, до складу яких входять *хлор* і *фтор*, чи використовуються вони самі.

Іноді специфіка процесу така, що в ньому в результаті різних хімічних взаємодій утворюються хлорид або фторид водню (HCl, HF).

З цієї причини газ, що супроводжує процес, забруднені всіма цими речовинами.

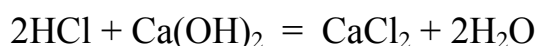
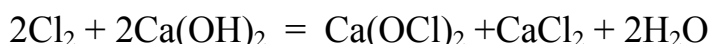
Такі газ, виділяються, наприклад, на титано–магнієвому комбінаті при хлоруванні шлаку та електролізі хлориду магнію. При отриманні металічного алюмінію електролізом та виготовленні скла газ, забруднені фтором і фторидом водню.

Хлор. Газ жовтуватого–зеленуватого кольору, вдвічі важчий за повітря, погано розчинний у воді. Хімічно активний, сильний окислювач, дуже отруйний. При попаданні в легені викликає їх набряк, аж до летального ісходу. З цієї причини в першу світову війну використовувався в бойових діях.

Фтор. У звичайних умовах газ, надзвичайно хімічно активний, взаємодіє навіть зі склом. Тому раніше його тримали в свинцевих ємностях, а зараз – у пластмасових.

Хлорид і фторид водню – легкокорозивні у воді, утворюють відповідні кислоти, також хімічно активні.

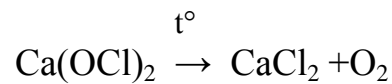
Зі всіх можливих способів знешкодження цих речовин у газах найбільше поширення дістав вапняний метод, при якому газ промивають розчином вапна, так званим вапняним молоком. При цьому йдуть реакції:



Гіпохлорид кальцію – $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ – розчинна сполука, легко розкладається з вивільненням атомарного кисню, сильний окислювач. Тому скид його у водоймища недопустимий. За певних технологічних умов може зберігатися у

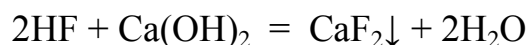
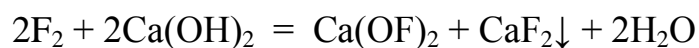
вигляді так званого „хлорового вапна”, яке може бути товарним продуктом і використовуватися в якості відбілювача та для дезінфекції в санітарно–гігієнічних цілях.

При відсутності попиту на хлорове вапно, його розкладають при нагріванні:

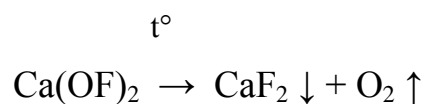


Хлорид кальцію є сполукою дуже розчинною, тому це спричиняє надзвичайно великі труднощі при його вилученні з розчину з метою регенерації. В той же час скид розчину у водойми також недопустимий через значний вміст солі CaCl_2 .

Знешкодження сполук фтору йде за реакцією:



Гіпофторид кальцію – Ca(OF)_2 – має властивості аналогічні гіпохлориду кальцію. При відсутності попиту його також розкладають нагріванням:



Дуже важливою відмінністю очищення газів від сполук фтору в порівнянні зі знешкодженням сполук хлору є те, що CaF_2 є малорозчинним і випадає в осад, в той час як CaCl_2 має майже необмежену розчинність.

Така властивість фториду кальцію зумовлює легкість його відокремлення від поглинального розчину при регенерації останнього з наступною утилізацією.

РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНА ОЧИСТКА ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

4.1 Нейтралізація

Стічні води, які містять мінеральні кислоти або луги, перед їх скиданням у природні водойми або перед використанням у технологічних процесах

піддають нейтралізації. Практично нейтральними вважаються води, які мають рН 6,5-8,5. Для нейтралізації кислотних вод використовують сполуки основного характеру, а лужних - кислотного.

Нейтралізацію стічних вод проводять одним із способів:

- змішуванням кислотних і основних стічних вод;
- додаванням реагентів;
- фільтруванням кислотних вод через нейтралізуючі матеріали;
- абсорбцією кислотних газів лужними водами або аміаку кислотними водами.

При виборі способу нейтралізації залізовмісних кислих стоків слід керуватися наступними вимогами:

- обраний спосіб нейтралізації повинен забезпечити достатню стабільність очищених стоків, щоб при повторному використанні їх не було відкладень в системі оборотного водопостачання;
- реагентний спосіб повинен забезпечувати формування продуктів нейтралізації (осаду), здатних по можливості добре виділятися у відстійниках або освітлювачах і на фільтрах, а також ущільнюватися при його зберіганні;
- прийнятий спосіб повинен бути найбільш економічним для умов даного підприємства.

Напівсуха нейтралізація відпрацьованих розчинів

При нейтралізації відпрацьованих травильних розчинів вапняним тестом або меленої вапном, по-перше, повністю усувається рідка фаза; по-друге, обсяг продуктів нейтралізації скорочується в 2,5-3 рази (в порівнянні з нейтралізацією вапняним молоком); по-третє, вологість одержуваних продуктів нейтралізації (осаду) через дві доби становить тільки 60-65% замість 87-99% у разі застосування вапняного молока і, нарешті, отримана маса не розтікається і зручна для транспортування навалом. Однак при нейтралізації тестом витрата

вапна більше, ніж у випадку застосування вапняного молока, - в середньому на 26%, а при нейтралізації меленої вапном-на 36%.

Напівсуха нейтралізація здійснюється наступним чином. У барабан бетономішалки С - 159 зі змішувальним барабаном ємністю 425 літрів (або інший) і швидкістю обертання 18,2 оборотів в хвилину завантажують деяка кількість вапна і чистої води, після чого барабан бетономішалки обертають протягом 5-7 хвилин. При цьому утворюється вапняне тісто, яке обволікає внутрішню поверхню барабана. Потім в барабан заливають невелику кількість відпрацьованого травильного розчину, який, реагуючи з вапняним тестом, утворює корочку гіпсу, що захищає метал від руйнування кислотою. Після цього завантажують вапно, заливають отработавший розчин і 20-30 хвилин обертають барабан. В результаті утворюється тісто з нейтралізованої маси. Можна чинити і навпаки-залити розчин, потім засипати вапно. Ємність бетономішалки використовується на 85-90%.

Напівсуху нейтралізацію можна з успіхом застосовувати для обробки невеликих кількостей травильних розчинів (наприклад, при витраті кислоти до 200 тонн на рік). Маса після двох-трьохдобового перебування в приміщенні добре захоплюється грейфером, що дозволяє легко доставляти її автотранспортом на загальнозаводську звалище.

Нейтралізація кислих стоків фільтруванням крізь лужні матеріали

Для нейтралізації солянокислих, азотнокислих стічних вод, а також сірчанокислотних стічних вод, що містять не більше 5 г/л H_2SO_4 і не містять солей важких металів, можна застосовувати безперервно діючі фільтри. Установа для нейтралізації кислот фільтруванням через лужні матеріали складається з усереднювальних резервуара і фільтрів, завантажених кусковими крейдою, вапняком, магнетитом, доломітом, мармуром або іншим матеріалом.

Початкова крупність завантажувального матеріалу 3-8 сантиметрів; з плином часу крупність зменшується зважаючи розчинення матеріалу в фільтрованої воді. Фільтруючий матеріал завантажують у фільтр шаром: при

нейтралізації стічних вод, що містять азотну і соляну кислоту, 1-1,5 м; при нейтралізації стічних вод, що містять сірчану кислоту, 1,5-2 м.

Фільтрування води може бути зверху вниз або знизу вгору. Швидкість фільтрування допускається не більше 5м/год, тривалість контакту води з фільтруючою масою - не менше 10 хвилин. Фільтр промивають завжди потоком води знизу вгору.

Швидкість фільтрування через доломіт середньої крупності частинок 4-6 сантиметрів (межі крупності 0,2-13,6 см) рекомендується 0,6-0,9 м/год. Чим більше концентрація кислоти в стічній воді, тим менше повинна бути швидкість фільтрування. При концентрації кислоти до 2% швидкість фільтрування повинна бути зменшена до 0,35 м/ч. При нейтралізації стічних вод, що містять азотну і соляну кислоти, через вапняк швидкість фільтрування можна приймати залежно від концентрації кислоти в нейтралізуемій воді від 0,5 до 1 м/год. Менша швидкість відповідає більшій концентрації.

Нейтралізація кислих стоків реагентами

Основним завданням добавки до кислих железосодержащим стокам реагентів (зазвичай вапна) є забезпечення повної нейтралізації стоків і виділення розчинених у них заліза та інших металів, що досягається підвищенням рН стоків до 8-9.

Нейтралізація кислот вапном полягає у заготівлі, дозуванні і змішуванні вапна з водою і наступному виділенні продуктів нейтралізації (осаду) у відстійнику або освітлювачі, а іноді додатково у фільтрі. Розрахунок процесу нейтралізації зводиться до визначення кількості реагентів, необхідних для нейтралізації. У результаті нейтралізації кислот лугами утворюються солі, частина яких розчиняється у воді. Нерозчинені солі, випадають в осад.

Режим надходження травильних стічних вод на станцію нейтралізації визначається технологічним процесом виробництва.

Для розрахунку станції нейтралізації можна приймати наступні концентрації стоків: у відпрацьованих травильних розчинах вміст сірчаної

кислоти 70 г/л і залізного купоросу 300 г/л; в промивних водах вміст сірчаної кислоти 5 г/л, залізного купоросу 5 г/л; практично зміст зазначених речовин буває набагато більше; у водах від лужних ванн вміст вапна (за CaO) 30 г/л.

Утвориться після нейтралізації вапном залізистих сірчаноокислотних стічних вод суспензія складається в основному з сірчаноокислого кальцію CaSO_4 , гідрату окису і закису заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вуглекислого кальцію CaCO_3 та інших нерозчинних речовин, що містяться в вапна. Ця суспензія дуже рухлива, легко взмучується, а випала в осад дуже повільно ущільнюється і погано віддає воду. У малоконцентровані промивних водах (з кількістю утворюється суспензії $M=1-5 \text{ кг/м}^3$) утворюється більш вологий гідратний осад, який займає об'єм, більший в три рази, вважаючи на сухий осад, в порівнянні з концентрованими відпрацьованих травильних розчинів ($M=40-50 \text{ кг/м}^3$). Навіть після тривалого відстоювання вологість осаду в малоконцентровані стічних водах залишається значно вищим. Тому рекомендується спільна нейтралізація відпрацьованих травильних розчинів і промивних вод; при нейтралізації тільки промивних вод розбавлення їх іншими водами або нейтралізація вапняним молоком з дуже малим вмістом CaO значно погіршують умови по ущільненню і обезводненню гідратного осаду, і тому розбавлення кислих стічних вод у виробничих умовах взагалі допускати не слід, особливо при використанні цих вод в обороті.

4.2 Методи відновлення, окиснення

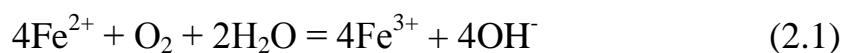
Методи відновного очищення стічних вод застосовують у тих випадках, коли вони містять легко відновлювані речовини. Ці методи широко використовуються для видалення зі стічних вод сполук ртуті, хрому, миш'яку.

У процесі очищення неорганічні сполуки ртуті відновлюють до металевій ртуті з подальшим відділенням її від води відстоюванням, фільтруванням або флотацією. Органічні сполуки ртуті спочатку окисляють з руйнуванням сполук, потім катіони ртуті відновлюють до металевій ртуті. Для відновлення ртуті і її

сполук запропоновано застосувати сульфід заліза, боргидрид натрію, гідросульфід натрію, гидрозин, залізний порошок, сірководень, алюмінієву пудру й ін.

У процесі окислення токсичні забруднення, що містяться в стічних водах, у результаті хімічних реакцій переводяться в менш токсичні з наступним видаленням їх з води. Очищення окислювачами пов'язане з великою витратою реагентів, тому методи окислювання застосовуються в тих випадках, коли речовини, що забруднюють стічні води, недоцільно або не можна вилучити іншими способами. Наприклад, очищення від ціаністих сполук, розчинених сполук миш'яку та ін.

Кисень повітря використовують при очищенні води від заліза для окислення сполук двовалентного заліза в тривалентне з наступним відділенням від води гідроокису заліза. Реакція окислення у водному розчині протікає за схемою:



Окислення проводять при аеруванні повітря через стічну воду у вежах з хордовою насадкою. Гідроокис заліза, що утвориться, відстоюється в контактному резервуарі, а потім його відфільтровують. Використання колон з кусковою насадкою або кільцями Рашига недоцільно, тому що відбувається заростання насадки. Можливий процес спрощеної аерації. У цьому випадку над поверхнею фільтра розприскують воду, що у вигляді крапель падає на поверхню фільтруючого завантаження. При контакті крапель води з повітрям відбувається окислення заліза.

Окислювання піролюзитом проводять фільтрацією стічної води через цей матеріал або в апаратах з мішалкою. Піролюзит є природним матеріалом, що

складається в основному з двоокису марганцю. Він широко використовується для окислювання тривалентного миш'яку в п'ятивалентний:



Підвищення температури сприяє збільшенню ступеня окислення. Оптимальний режим окислення наступний: витрата MnO_2 - чотириразовий в порівнянні зі стехіометричним, кислотність води, температура води 70 - 80 °С.

Окислювання озоном дозволяє одночасно забезпечити знебарвлення води, усунення присмаків і запахів і знезаражування. Озонуванням можна очищати стічні води від фенолів, нафтопродуктів, сірководню, сполук миш'яку, ПАВ, ціанідів, барвників, канцерогенних ароматичних вуглеводнів, пестицидів і ін.

Озон - газ блідо-фіолетового кольору. У природі знаходиться у верхніх шарах атмосфери. При температурі -111,9 °С озон перетворюється в нестійку рідину темно-синього кольору. Чистий озон вибухонебезпечний, тому що при його розкладанні вивільняється значна кількість тепла; дуже токсичний. Максимальна припустима концентрація в повітрі робочої зони дорівнює 0,0001 мг/м³. Знезаражуюча дія озону основана на високій окисній здатності, обумовлене легкістю віддачі ним активного атома кисню ($\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$). Озон окисляє всі метали, крім золота, перетворюючи їх в окисли.

У водному розчині озон дисоціює швидше, ніж у повітрі; дуже швидко дисоціює у слаболужних розчинах. У кислотних розчинах озон виявляє велику стійкість. У чистому сухому повітрі він розкладається дуже повільно. При обробці води озоном відбувається розкладання органічних речовин і знезараження води; бактерії гинуть у кілька тисяч разів швидше, ніж при обробці води хлором. Розчинність озону у воді залежить від рН і вмісту у воді розчинених речовин. Невеликий вміст кислот та нейтральних солей збільшує розчинність озону у воді. Присутність лугів знижує розчинність O_3 .

Дія озону в процесах окислення може відбуватися в трьох різних напрямках: безпосереднє окислення за участю одного атома кисню; приєднання цілої молекули озону до речовини, що окислюється, з утворенням озонідів; каталітичне посилення впливу кисню, присутнього в озонованому повітрі [8].

Озон подають у стічну воду у вигляді озоно-повітряної або озоно-кисневої суміші. Концентрація озону у суміші - близько 3%. Для посилення процесу окислення суміш диспергують у стічній воді на дрібні пухирці газу. Озонування являє собою процес абсорбції, супроводжуваний хімічною реакцією в рідкій фазі. Витрата озону, необхідного для окислення забруднень, може бути визначений за рівнянням масообміну:

$$M = \beta'_{ж} \cdot F \Delta j \quad (2.4)$$

де M - витрата озону, що переходить з газової фази в рідку, кг/с;

$\beta'_{ж}$ - коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі при протіканні в ній хімічної реакції, м/с;

F - поверхня контакту фаз, м²;

Δj - рушійна сила процесу, кг/м³.

Озон одержують з кисню повітря під дією електричного розряду в генераторах. Перед подачею повітря або чистого кисню в генератор його попередньо осушують, тому що зі збільшенням вологості повітря вихід озону зменшується. Витрата енергії на виробництво 1 кг озону з атмосферного повітря складає близько 18 кВт·год; з кисню - близько 9 кВт·год.

Для озонування промислових стічних вод використовують апарати різної конструкції. Можуть бути використані також барботажні, насадкові і тарілчасті колони.

Процес очищення значно, скорочується при спільному використанні ультразвуку й озону, ультрафіолетового опромінення й озону. Ультрафіолетове опромінення прискорює окислювання в 102-104 разів. Процес окислення можна

розділити на дві стадії: фотохімічне порушення молекул під дією УФ-опромінення; окислення озоном. На першій стадії утворюються високоактивні у відношенні озону вільні радикали і сполуки з низькою молекулярною масою, які, поглинаючи світло, окисляються швидше, ніж вихідні.

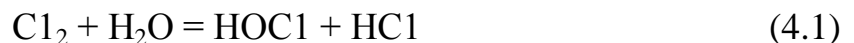
4.2.1 Вибір окислювачів та відновників для очистки стічних вод

Для очистки стічних вод використовують наступні окислювачі: газоподібний і зріджений хлор, діоксид хлору, хлорне вапно, гіпохлорити кальцію і натрію, перманганат калію, біхромат калію, перекис водню, кисень повітря, пероксосірчані кислоти, озон, піролюзит та ін.

Здатність речовин проводити окислювання визначається величиною окисного потенціалу. З усіх відомих у природі окислювачів перше місце займає фтор, що, однак, через високу агресивність не може бути використаний на практиці. Для інших речовин величина окисного потенціалу дорівнює: для озон - 2,07; для хлору - 0,94; для перекису водню - 0,68; для перманганату калію - 0,59.

4.2.2 Очистка стічних вод від ціанідів

Хлор і речовини, що містять "активний" хлор, є найбільш розповсюдженими окислювачами. Їх використовують для очищення стічних вод від сірководню, гідросульфідів, метилсірчанних сполук, фенолів, ціанідів та ін. При введенні хлору у воду утворюється хлорноватиста і соляна кислоти:



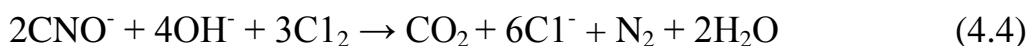
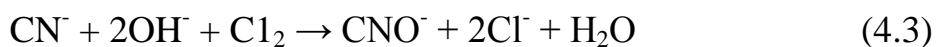
Далі відбувається дисоціація хлорноватистої, кислоти, ступінь якої залежить від рН середовища. При рН > 4 молекулярний хлор практично відсутній:



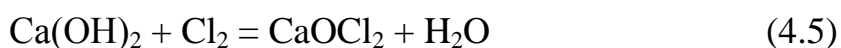
Сума $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$ називається вільним "активним" - хлором. У присутності амонійних сполук у воді утворюється хлорноватиста кислота, хлорамін NH_2Cl і дихлорамін NHCl_2 . Хлор у вигляді хлорамінів називається зв'язаним "активним".

Процес хлорування проводять у хлораторах періодичної і безперервної дії, напірних і вакуумних. Принципова схема очищення вод хлоруванням показана на рис. 4.1. Хлорування проводиться в ємності 4. В інжекторі 3 газоподібний хлор захоплюється стічною водою, що циркулює в системі до тих пір, поки не буде досягнутий заданий ступінь окислювання.

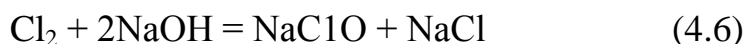
При знешкодженні вод від ціанідів процес проводять у лужному середовищі при $\text{pH} \geq 9$. Даний процес можна відобразити за допомогою таких рівнянь реакцій:



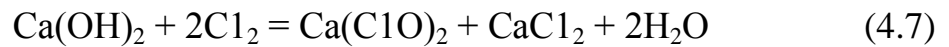
Джерелами "активного" хлору можуть бути також хлорне вапно, гіпохлориди, хлорати, діоксид хлору. Хлорне вапно одержують при взаємодії хлору з гашеним вапном:



Гіпохлорид натрію утвориться при пропусканні газоподібного хлору через розчин лугу:



Гіпохлорид кальцію готують хлоруванням вапняного молока при температурі 25 - 30 °С:



Промисловість випускає двоосновну сіль $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

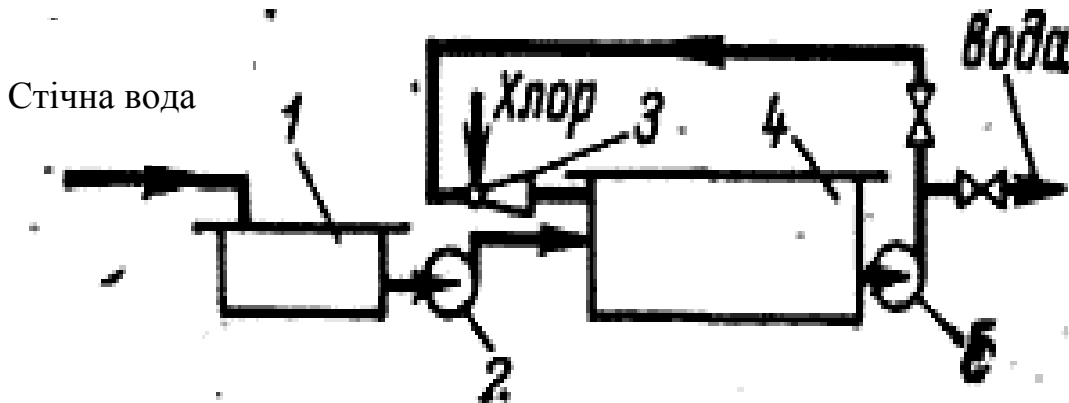
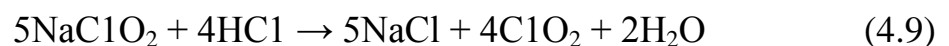
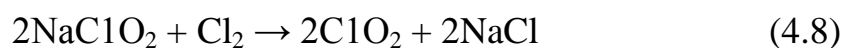
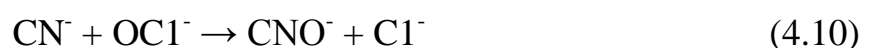


Рисунок 4.1 Схема установки для очищення води хлоруванням: 1 - усереднювач; 2 - насоси; 3 - інжектор; 4 - ємність.

Сильним окислювачем - є хлорат натрію NaClO_2 , що розкладається з виділенням ClO_2 . Диоксид хлору є зеленувато-жовтим отрутним газом з більш інтенсивним запахом, ніж хлор. Для його одержання використовуються наступні реакції:



При окислюванні ціанідів "активним" хлором процес можна проводити в одну ступінь до одержання ціанатів:



Окислювання ціанідів до ціанатів відбувається за рахунок атомарного кисню в момент його виділення з окислювача. Ціанати, що утворилися, легко гідролізуються до карбонатів:



Швидкість гідролізу залежить від рН середовища. При рН 5,3 за добу гідролізується близько 80% ціанатів. У двоступінчастому процесі ціаніди окисляються до N_2 і CO_2 . На першій ступені процес протікає за реакцією (4.11). На другій ступені вводиться додаткова кількість окислювача і реакція протікає за рівнянням:



Під час реакцій рН підтримують у межах 8 - 11. Контроль повноти окислювання роблять по залишковому "активному" хлору, концентрація якого повинна бути не менш 5 - 10 мг/л.

Товарне хлорне вапно містить до 33% "активного" хлору, а гіпохлорит кальцію - до 60%. Потреба реагентів (x_i в кг/добу) для окислювання підраховується по формулі

$$x_1 = \frac{x_{\text{Cl}} w n}{a}$$

де x_{Cl} - витрата "активного" хлору, необхідного для окислювання ціанідів, кг/м³;

w - витрата води, м³/добу;

n- коефіцієнт надлишку реагенту (n = 1,2 - 1,3);

a - вміст "активного" хлору в реагенті, у частках одиниці.

Як окислювач при очищенні стічних вод може бути використаний

перекис водню, що є безбарвною рідиною й у будь-яких співвідношеннях змішується з водою. Процес окислювання варто проводити в ємності при інтенсивному перемішуванні або в барботажному апараті. Перекисом водню легко розкладаються нітрити, нітрили, альдегіди, феноли, сульфати.

Знебарвлення стічних вод, що містять активні барвники, при рН 7 - 10 протікає з високою ефективністю. Присутність каталізаторів (солей FeSO_4 і CuSO_4) прискорює процес знебарвлення в 8 - 10 разів.

Перспективним є окислювання забруднень пероксодисірчаними кислотами: пероксомоносірчаної H_2SO_5 і пероксодисірчаної $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Наприклад, фенол окислюється пероксомоносірчаною кислотою (кислота Каро) при рН 10. Цим методом можливо знизити вміст фенолу до $5 \cdot 10^{-6}$ %. Швидкість окислювання залежить від співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_5/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ і підвищується з ростом температури.

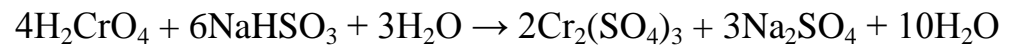
Руйнування ціанідів під дією пероксодисірчаних кислот протікає також дуже швидко. При цьому, у випадку невеликих концентрацій ціанідів (0,01 - 0,05%) у стічній воді, використовують H_2SO_5 , а при високих концентраціях - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Оптимальним умовам відповідає рН 9. У нейтральному середовищі реакція окислювання різко сповільнюється під дією іонів заліза, які утворюють ферроціани, що не піддаються окисленню.

4.2.3 Очистка стічних вод від Cr (VI)

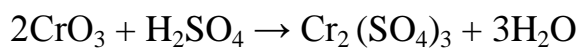
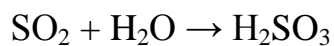
Методи відновного очищення стічних вод застосовують у тих випадках, коли вони містять легко відновлювані речовини. Ці методи широко використовуються для видалення зі стічних вод сполук ртуті, хрому, миш'яку.

Метод очищення стічних вод від речовин, що містять шестивалентний хром, заснований на відновленні його до тривалентного з наступним осадженням у вигляді гідроокису в лужному середовищі. У якості відновників можуть бути використані активне вугілля, сульфат закисного заліза, бісульфат натрію, водень, двоокис сірки, відходи органічних речовин (наприклад,

газетний папір), піритний недогарок та ін. На практиці для відновлення найбільше часто використовують розчини бісульфіту натрію:



Реакція протікає швидко при рН 3 - 4 і надлишку сірчаної кислоти. Відновлення двоокисом сірки відбувається за реакціями

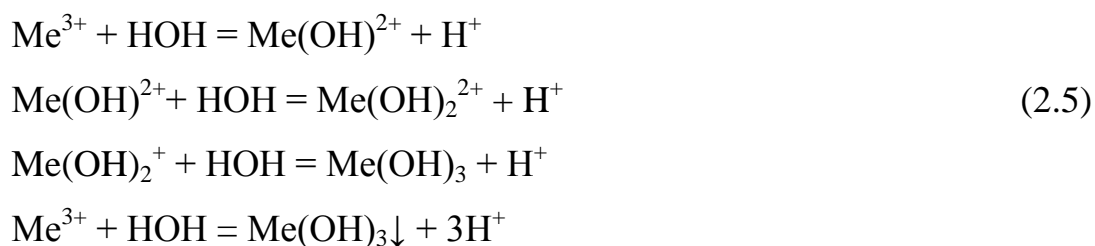


Найбільше швидко вони протікають при рН 2 - 2,5. Цей процес є перспективним, тому що для відновлення можна використовувати гази, що містять SO_2 . Відновлення можна провести в колонному апараті. Це дозволяє забезпечити очищення не тільки стічних вод від токсичних сполук хрому, але і газів, що утворюються, від SO_2 .

4.3 Метод осадження

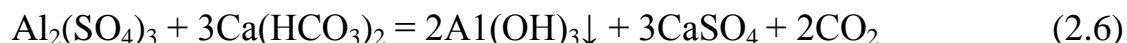
Коагуляція - це процес укрупнення дисперсних, часточок у результаті їх взаємодії й об'єднання в агрегати. В очищенні стічних вод її застосовують для прискорення процесу осадження тонкодисперсних домішок і емульгованих речовин. Коагуляція може відбуватися самочинно, під впливом хімічних і фізичних процесів. Однак у процесах очищення стічних вод коагуляція відбувається під впливом спеціальних речовин, що додаються до них – коагулянтів [9]. Коагулянти у воді утворюють пластівці гідратів окисів металів, що швидко осідають під дією сили тяжіння. Пластівці володіють здатністю уловлювати колоїдні і зважені частки й агрегувати їх. Тому що колоїдні часточки мають слабкий негативний заряд, а пластівці коагулянтів слабкий

позитивний заряд, то між ними виникає взаємне тяжіння. Процес гідролізу коагулянтів і утворення пластівців відбувається на наступних стадіях:



Як коагулянти звичайно використовують солі алюмінію, заліза або їх суміші. Вибір коагулянту залежить від його складу, фізико-хімічних властивостей і вартості.

Як коагулянти використовуються наступні солі алюмінію: сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; алюмінат натрію NaAlO_2 , оксихлорид алюмінію $\text{Al}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$; квасці - алюмокалієві $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і аміачні $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. З цих сполук найбільш розповсюджений сульфат алюмінію, що ефективний в інтервалі значень рН 5 - 7,5. Він добре розчиняється у воді і має відносно низьку вартість. Його застосовують у сухому вигляді або в вигляді 50% -ного розчину. При коагулюванні сульфату алюмінію він взаємодіє з гідрокарбонатами, що містяться у воді:



Алюмінат натрію застосовують у сухому вигляді або у вигляді 45% розчину. Він є лужним реагентом, при рН 9,3 - 9,8 утворюються швидкоосаджувані пластівці. Для нейтралізації надлишкової лужності можна використовувати кислоти або димові гази, що містять CO_2 :

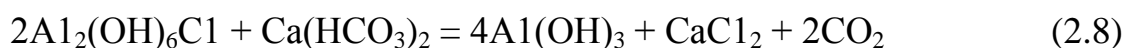


У більшості випадків використовують суміш $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у співвідношенні (10:1) — (20:1):

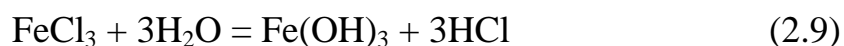


Спільне вживання цих солей дає можливість підвищити ефект освітлення, збільшити щільність і швидкість осадження пластівців, розширити оптимальну область рН середовища.

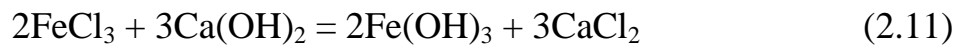
Оксихлорид алюмінію має меншу кислотність і тому придатний для очищення слабколужних вод; через високий вміст у ньому водорозчинного алюмінію прискорюється утворення пластівців й осадження коагулюючої суспензії, наприклад за реакцією:



Із солей заліза як коагулянти використовують сульфати заліза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а також хлорне залізо FeCl_3 . Найбільше освітлення відбувається при використанні солей тривалентного заліза. Хлорне залізо застосовують у сухому вигляді або у вигляді 10-15%-них розчинів. Сульфати використовують у вигляді порошків. Доза коагулянту залежить від рН стічних вод. Для Fe^{3+} рН дорівнює 6 - 9, а для Fe^{2+} рН 9,5 і вище. Для підлужнення стічних вод використовують NaOH і $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Утворення пластівців протікає за реакціями:



При підлужненні



Солі заліза, як коагулянти, мають ряд переваг перед солями алюмінію: кращу дію виявляють при низьких температурах води; більш широка область оптимальних значень рН середовища; велика міцність і гідравлічна крупність пластівців; можливість використовувати для вод з більш широким діапазоном сольового складу; здатність усувати шкідливі запахи і присмаки, обумовлені присутністю сірководню. Однак є і недоліки: утворення при реакції катіонів заліза з деякими органічними сполуками сильно забарвлених розчинних комплексів; сильні кислотні властивості підсилюють корозію апаратури; менш розвинена поверхня пластівців [9].

При використанні сумішей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і FeCl_3 у співвідношеннях від 1:1 до 1:2 досягається кращий результат коагулювання, ніж при роздільному використанні реагентів. Відбувається прискорення осадження пластівців. Крім названих коагулянтів для обробки стічних вод можуть бути використані різні глини, алюмінійвмісні відходи виробництва, травлячі розчини, пасти, суміші, шлаки, що містять кремнекислоту.

Швидкість коагуляції залежить від концентрації електроліту. При низьких концентраціях електроліту ефективність зіткнень часток, тобто відношення кількості зіткнень, що закінчилися злипанням, до загальної кількості зіткнень, близька до нуля ($\psi=0$). По мірі зростання концентрації швидкість коагуляції збільшується, але не всі зіткнення ефективні - таку коагуляцію називають, повільною. При $\psi = 1$ настає швидка коагуляція, при якій всі зіткнення часточок закінчуються утворенням агрегатів.

У полідисперсних системах коагуляція відбувається швидше, ніж у монодисперсних, тому що великі частки при осіданні захоплюють за собою більш дрібні. Форма часточок також впливає на швидкість коагуляції; Наприклад, подовжені частки коагулюють швидше, ніж кулясті.

Розмір пластівців (у межах 0,5 - 3 мм) визначається співвідношенням між молекулярними силами, що утримують часточки разом, і гідродинамічними силами відриву, які намагаються зруйнувати агрегати [7].

Міцність пластівців залежить від гранулометричного складу часточок, що утворюються, і пластичності. Агломерати часточок неоднорідних за розміром міцніші, ніж однорідні. Унаслідок виділення газів з води, а також у результаті аерації і флотації відбувається газонасичення пластівців, що супроводжується зменшенням об'ємної маси пластівців і зменшенням швидкості осадження.

Флокуляція - це процес агрегації зважених часток при додаванні в стічну воду високомолекулярних сполук, названих флокулянтами. На відміну від коагуляції при флокуляції агрегація відбувається не тільки при безпосередньому контакті часточок, але й у результаті взаємодії молекул адсорбованого на часточках флокулянта.

Флокуляцію проводять для інтенсифікації процесу утворення пластівців гідроокисів алюмінію і заліза з метою підвищення швидкості їх осадження. Використання флокулянтів дозволяє знизити дози коагулянтів, зменшити тривалість процесу коагулювання і підвищити швидкість осадження утворених пластівців.

Для очищення стічних вод використовують природні і синтетичні флокулянти. До природних флокулянтів відносяться крохмаль, декстрин, ефіри, целюлози, ін. Активна кремінна кислота є найбільш розповсюдженим неорганічним флокулянтом. Із синтетичних органічних флокулянтів найбільше застосування в нашій країні одержав поліакриламід технічний (ПАА) і гідролізований (ГПАА). Технічний ПАА одержують при взаємодії акрилонітрилу із сірчаною кислотою з наступною полімеризацією акриламиду. Гідралізований поліакриламід одержують омиленням технічного ПАА лугом.

При виборі складу і дози флокулянта, враховують властивості його макромолекул і природу диспергированих часточок. Оптимальна доза ПАА для очищення промислових стічних вод коливається в межах 0,4 - 1 г/м³. ПАА діє в

широкому діапазоні рН середовища. Однак швидкість осадження сфлокуюваних пластівців при рН 9 зменшується [7].

Механізм дії флокулянтів оснований на наступних явищах: адсорбції молекул флокулянта на поверхні колоїдних частоток; ретикуляції (утворення сітчастої структури) молекул флокулянта; злипанні колоїдних часточок за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

Процес очищення стічних вод коагуляцією і флокуляцією складається з наступних стадій: дозування і змішування реагентів зі стічною водою; утворення пластівців та їх осадження (рис. 2.1).

Для змішання коагулянтів і флокулянтів з водою застосовують гідравлічні і механічні змішувачі. У гідравлічних змішувачах змішання відбувається внаслідок зміни напрямку руху і швидкості потоку води. У механічних змішувачах - апаратах з мішалками процес перемішування повинен бути рівномірним і повільним, щоб часточки при зближенні утворювали пластівці, які не руйнувалися б при обертанні мішалки [23].

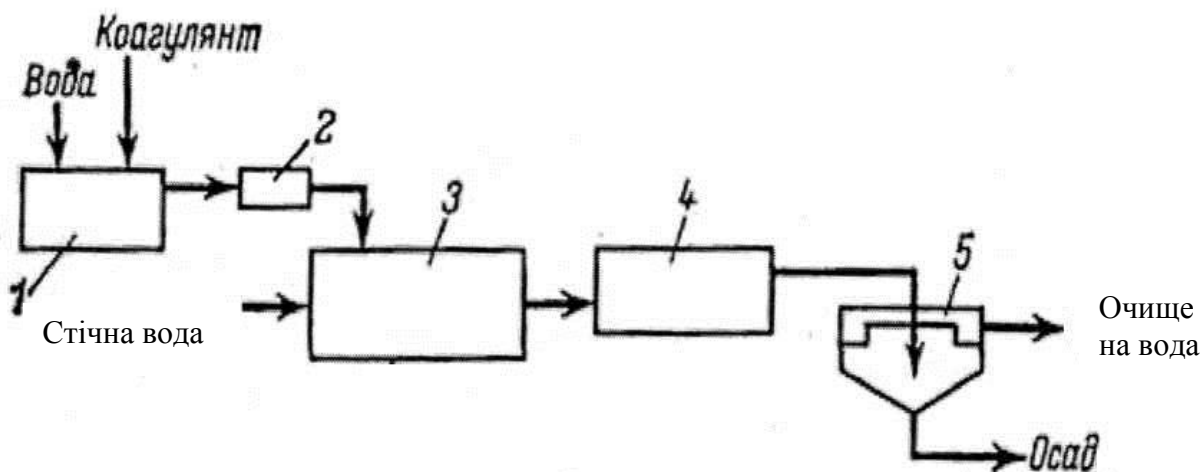


Рисунок 2.1 - Схема установки для очищення вод коагуляцією: 1 - ємність для приготування розчинів; 2 - дозатор; 3 - змішувач; 4 - камера для утворення пластівців; 5 - відстійник.

Після змішання стічних вод з реагентами вода направляєється в камери. Вони служать для утворення пластівців коагулянтів. Використовують камери

вихрові, з механічними мішалками, з перегородками. Утворення пластівців у камерах протікає повільно - за 10-30 хв.

Камера являє собою резервуар, розділений перегородками на ряд послідовно прохідних водою коридорів. Швидкість води в коридорах приймають 0,2 - 0,3 м/с (рис. 2.2).

Стічна вода, змішана з коагулянтном по трубі надходить у повітроділювач 4, де відокремлюється повітря. Потім вода рухається по центральній трубі 5 до розподільних труб 6, що закінчуються соплами для розподілу й обертання води в кільцевій зоні, куди вводиться флокулянт. Пластівці коагулянту утворюються в кільцевій зоні. Зважені частки з пластівцями осідають на дно і видаляються з апарату. Освітлена вода через отвір 3 попадає в жолоб 2, з якого віддаляється.

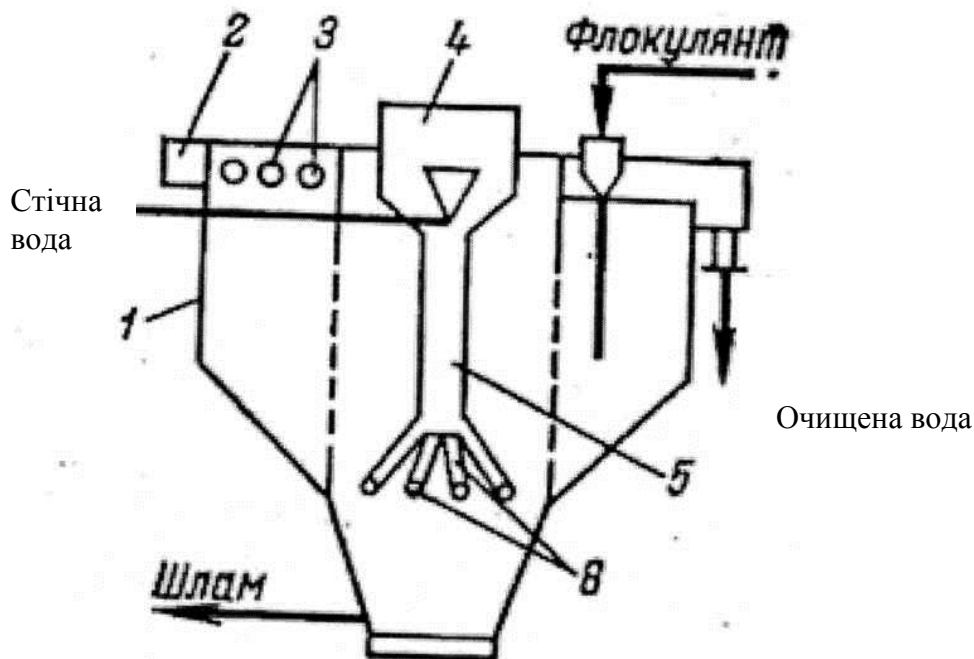


Рисунок 2.2- Коагулятор-освітлювач: 1 - корпус; 2 - жолоб; 3 - отвір для видалення води; 4 - повітроділювач; 5 - центральна труба; 6 - розподільні труби.

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНІ РОБОТИ

5.1 Фазова рівновага. Застосування закону Генрі

Розчинність газів у рідинах залежить від властивостей абсорбента та абсорбтиву, від температури і парціального тиску газового компонента над розчином і характеризується законом Генрі.

Задача 1

Рідка суміш містить 58,8% (мол.) толуола та 41,2% (мол.) чотирьох хлористого вуглецю (ч.х.у). Визначити відносну масову концентрацію толуола \bar{X} ($\frac{\text{кг толуола}}{\text{кг ч.х.у}}$) та його об'ємну масову концентрацію \bar{C}_x (кг/м³).

Задача 2

При температурі 25 °С проведено зіткнення: повітря атмосферного тиску, яке містить 14 % (об.) ацетилену, та води, яка містить розчинений ацетилен в кількості; а) $0,29 \cdot 10^{-3}$ кг на 1 кг води; б) $0,153 \cdot 10^{-3}$ кг на 1 кг води. Визначити: 1) з якої фази в яку буде переходити ацетилен; 2) рушійну силу цього процесу переходу в початковий момент часу (в відносних мольних концентраціях). Атмосферний тиск 765 мм.рт.ст. Рівноважні концентрації ацетилену в газовій та рідкій фазах визначаються законом Генрі. Значення коефіцієнта Генрі при температурі 25 °С становить $E=1,01 \cdot 10^6$ мм. рт. ст.

5.2 Хемосорбція

Задача 3

Розрахувати питому витрату реагенту і рушійну силу процесу в абсорбері для поглинання абсорбтива водою з повітря при $t = 20$ ° С і $P = 760$ мм. рт. ст. від U_n до U_k . Об'ємна витрата інертної частини газової домішки за нормальних умов Q_0 . Початкова концентрація абсорбтива в воді $X_n = 0$. Прийняти витрату

води $L = 1,5 \cdot L_{\min}$; робоча швидкість газу в апараті дорівнює 80% від швидкості захливання. Вихідні дані наведено в таблиці.

Таблиця – Вихідні дані до задачі 2

№	Абсорбтив	$Q_0, \text{ м}^3/\text{с}$	$U_n, \text{ мольн \%}$	$U_k, \text{ мольн. \%}$	Коефіцієнт розподілення, m
1	Пари ацетона	2,0	2,1	0,1	1,68
2	Пари ацетона	1,5	1,9	0,1	1,68
3	Пари ацетона	2,2	2,3	0,15	1,68
4	Пари ацетона	2,5	1,6	0,12	1,68
5	Пари ацетона	2,0	1,6	0,1	1,68
6	Пари етанолу	4,2	1,3	0,04	1,08
7	Пари етанолу	3,8	1,9	0,01	1,08
8	Пари етанолу	2,8	1,3	0,01	1,08
9	Пари етанолу	3,5	0,95	0,02	1,08
10	Пари етанолу	4,0	0,6	0,03	1,08

5.3 Розрахунок абсорберів

Розрахунок ефективності очистки газів від двоокису сірки в скрубєрі з рухомою кульковою насадкою з гумових кульок проводять за наступною схемою:

1. Витрата газу за робочих умов Q_t :

$$Q_t = Q_0 \frac{(273 + t_2)101.3}{273(B_a \pm P_2)}, \quad (64)$$

де Q_t – об’ємна витрата газу за н.у., $\text{м}^3/\text{год}$;

t_2 – температура газу, $^{\circ}\text{C}$;

B_a – барометричний тиск, кПа ;

P_2 – тиск в апараті, кПа .

Тоді посекундна витрата, м³/с:

$$Q_c = \frac{Q_t}{3600}, \quad (65)$$

2. Визначають теоретичний діаметр скрубера D_T :

$$D_T = 1,13 \sqrt{\frac{Q_c}{W_2}}, \quad \text{м},$$

де W_2 – швидкість газу в вільному перерізі скрубера, характерна для даного типу апарата.

3. Розраховуємо кількість скруберів, n :

$$n = \left(\frac{D_T}{d_{cm}} \right)^2, \quad \text{шт.}, \quad (66)$$

де d_{cm} – стандартний діаметр скрубера, найближчого до теоретичного D_T , м.

Приймаємо діаметри стандартних скруберів, d , м: 1,0; 1,4; 2,0; 2,8; 4,0.

4. Визначаємо фактичну швидкість газу в апараті, W_ϕ :

$$W_\phi = 1,27 \frac{Q_c}{n d_{cm}^2}, \quad \text{м/с} \quad (67)$$

Ця швидкість є робочою для подальших розрахунків.

У випадку коли $W_\phi < 6$ м/с або > 10 м/с більш ніж на 10%, змінюють число скруберів n або їх діаметр d , виходячи з загального виразу:

$$Q_t = W_\phi \cdot f \cdot n, \quad (68)$$

де f - площа скрубера, м².

5. Ефективність очистки розраховуємо за формулою:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{K_F f}{Q_t}\right), \quad (69)$$

Якщо врахувати, що $Q = fW_\phi$, то цю формулу можна подати у виді:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{K_F}{W_\phi}\right), \quad (70)$$

де K_F —коефіцієнт масопередачі, м/год;

W_ϕ – швидкість газу в апараті, м/год.

Коефіцієнт масопередачі розраховують за напівемпіричними формулами, отриманими в залежності від метода очистки та газоочисного апарата.

При очистці в скрубєрі з рухомою насадкою з гумових кульок отримані наступні вирази :

Для вапнякового метода:

$$\text{при } \text{pH} \approx 4 \quad K_{o_2} = 0,855 \cdot W_\phi^{1,5} \cdot q^{0,6} \cdot H_{cm}^{0,5}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{мм.рт.ст}); \quad (71a)$$

$$\text{при } \text{pH} > 4 \quad K_{o_2} = 48,8 \cdot 10^{-5} \cdot W_\phi^{1,3} \cdot q^{0,6} \cdot H_{cm}^{2,82} \quad (71б)$$

Для магнезитового метода

$$K_{o_2} = 0,175 \cdot W_\phi^{1,3} \cdot q^{0,5} \cdot H_{cm}^{0,6}, \quad (72)$$

Для содового метода (з концентрацією соди $\approx 4\%$ мас.)

$$K_{o_2} = 0,213 W_\phi^{1,5} q^{0,5} H_{cm}^{0,6}, \quad (73)$$

де q – щільність зрошення, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$, $q = 3,6 W_\phi m = 3,6 \cdot 8,39 \cdot 2,0 = 60,41$,
 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$
 m – питоме зрошення, л рід/ м^3 газу,

$H_{ст}$ – статична висота насадки, мм, 100мм.

Для узгодження розмірностей при коефіцієнтах масопередачі слугує вираз:

$$K_F = 0,97(273+t)K_{o_2}, м/год, \quad (74)$$

6. За заданою концентрацією SO_2 в газі та його витратою, відомим способом визначають масу діоксида сірки, яка поступає на вловлення, кг/год.
7. Виходячи з розрахованої ефективності вловлювання, знаходять кількість поглинутого SO_2 .
8. Визначаємо необхідність у реагенті, кг/год та кг/зміну.
9. Грунтуючись на реакції поглинання, визначають кількість отриманого після фільтрації продукту з урахуванням кристалізаційної води та вологості 40%, кг/зміну (при фільтрації на вакуум фільтрі).
10. В разі содового методу очистки замість твердого продукту визначають ємність бака, $м^3$, необхідну для забезпечення розчином роботи устаткування за одну зміну. При цьому враховують задані концентрацію та густину розчину.

Задача 4

Визначити добову витрату в кальцинованій соді, яка містить 95 % активної речовини Na_2CO_3 , що необхідна для очистки газу від SO_2 . Витрата газу Q , 10^3 $м^3$ /год., концентрація SO_2 в газі C , % об, ефективність очистки η , %, режим роботи апарата – безперервний.

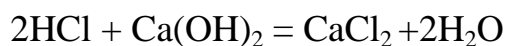
Таблиця – Вихідні дані до задачі 4

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	7	9	10
Q , 10^3 $м^3$ /год.	10	20	20	50	60	70	80	90	100	120
C % об	0,0	0,15	0,2	0,2	0,1	0,3	0,25	0,2	0,15	0,18
η , %	99	96,2	98,8	97,9	93,5	92,9	90,9	99,0	94	95
№ п/п	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Q , 10^3 $м^3$ /год.	200	220	230	240	50	80	100	110	120	40
C , % об	0,4	0,15	0,2	0,23	0,45	0,26	0,35	0,18	0,5	0,1
η , %	91	94	97	99	98	95,6	93,9	99,1	94,8	99,2

Задача 5

Технічне негашене вапно є сировиною для приготування вапнякового молока - розчину та суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При очистці газових викидів від хлориду водню, HCl , реакція проходить за рівнянням:



Визначити чи вистачить 10 т технічного негашеного вапна для очистки газу від HCl на протязі доби, якщо вона містить M % баласту? Ефективність очистки 98,5 %.

Витрату газу та концентрацію взяти за аналогією з задачею N1.

Якщо вапна не вистачить, то який реальний час роботи устаткування?

Хід розв'язання за аналогією до задачі № 1.

Таблиця – Вихідні дані до задачі 5

№ вар.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M, %	25	20	23	28	15	20	25	22	18	15
M, %	17	12	10	15	20	18	22	17	20	21

Задача 6

Процес нейтралізації газу від SO_2 безперервний. Зрошення апарата при повній рециркуляції. Зрошувальна рідина – розчин соди, Na_2CO_3 – 4 % мас., щільність 1080 кг/м^3 .

Витрата газу Q , $10^3 \text{ м}^3/\text{год}$. На який строк τ (година, доба) роботи апарату вистачить розчина у резервуарі об'ємом V , м^3 при ефективності 99 %.

Таблиця – Вихідні дані до задачі 5

№ вар.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q, 10 ³ м ³ /год.	10	20	30	40	50	60	80	110	120	160
V, м ³	50	100	200	150	80	300	300	300	100	150
C, % об	0,3	0,1	0,2	0,15	0,26	0,25	0,34	0,18	0,25	0,11
№ вар.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Q, 10 ³ м ³ /год.	220	240	260	280	310	300	90	120	150	190
V, м ³	150	120	89	140	200	250	320	400	170	230
C, % об	0,15	0,23	0,08	0,22	0,28	0,35	0,25	0,5	0,27	0,32

Задача 7

Розрахувати ефективність очистки газів від двоокису сірки в скрубєрі з рухомою кульковою насадкою з гумових кульок за умов, наведених у таблиці з вихідними даними. Визначити кількість отриманого продукту та необхідний об'єм бака для поглинальної рідини. Вихідні дані наведено у таблиці.

Приклад розрахунку

Розрахувати ефективність очистки газів від двоокису сірки в скрубєрі з рухомою кульковою насадкою з гумових кульок за наступних умов: витрата за н.у. - 50000 м³/год, температура – 250 °С, швидкість - 7 м/с, питоме зрошення - 2,0 л/м³, концентрація соди - 4 % маси, вміст двоокису сірки в газі - 0,17 % об'ємні, статична висота насадки – 100 мм сировини, барометричний тиск 100 кПа, тиск газів в апараті – (+2) кПа. Визначити кількість отриманого продукту та необхідний об'єм бака для поглинальної рідини.

Витрата газу за робочих умов Q_i :

$$Q_i = 50000 \frac{(273 + 250)101.3}{273(100 + 2)} = 95130 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Посекундна витрата:

$$Q_c = \frac{Q_i}{3600} = 26,43 \text{ м}^3 / \text{с}, \text{ м}^3 / \text{с}$$

Таблиця - Вихідні дані до задачі 7

№ п/п	Метод	Витрата за н.у., $\times 10^3$ м ³ /год	t, °C	W, м/с	m, л/м ³	pH	Нст, мм	Ва, кПа	Рг, кПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	ВАПНЯКОВИЙ	30	100	6	2.0	4	50	96	-2.0
2		50	150	7	2.5	5	50	98	-1.5
3		100	200	8	3.0	6	100	100	0.0
4		200	250	9	2.5	7	200	104	+1.0
5		30	250	7	2.5	8	100	104	+2.0
6		50	200	7	2.5	4	50	100	-2.0
7		100	150	9	3.0	6	200	98	-1.5
8		200	100	8	2.5	4	150	96	-2.0
9	СОДОВИЙ	30	150	7	2,5	4% мас.	50	98	-2,0
10		150	200	6	3,0		100	100	-2,0
11		100	250	7	2,0		150	104	-1,5
12		200	100	7	2,5		200	96	-1,5
13		20	200	6	3,0		50	98	+1
14		80	230	7	2,0		200	100	+2
15		100	100	10	2,5		150	104	+2
16		200	150	8	3,0		200	104	-1,5
17		25	150	7	2,5		150	96	+1,0
18	МАГНЕЗИТОВИЙ	50	100	6	3,0		100	96	0,0
19		100	300	8	1,5		100	98	0,0
20		200	300	9	2,0		150	100	-1,5
21		30	200	6	3,0		100	104	-1,0
22		50	250	8	3,5		50	100	-1,5
23		100	200	7	3,0		200	98	+2,0
24		200	150	9	3,2		200	96	+1,0
25		30	100	7	2,0		50	100	-1,5

Визначають теоретичний діаметр скрубера D_T :

$$D_T = 1,13 \sqrt{\frac{Q_c}{W_2}} = 1,13 \sqrt{\frac{26,43}{7}} = 2,2 \text{ м,}$$

Розраховуємо кількість скруберів, n:

$$n = \left(\frac{D_T}{d_{cm}} \right)^2 = \left(\frac{2,2}{2} \right)^2 = 1,21 \approx 1, \text{ шт.,}$$

Визначаємо фактичну швидкість газу в апараті, W_{ϕ} :

$$W_{\phi} = 1,27 \frac{Q_c}{nd_{cm}^2} = 1,27 \frac{26,43}{1 \cdot 2^2} = 8,39, \quad \text{м/с}.$$

Ця швидкість є робочою для подальших розрахунків.

При очистці в скруббері з рухомою насадкою з гумових кульок отримані наступні вирази :

Для содового метода(з концентрацією соди $\approx 4\%$ мас.)

$$K_{oz} = 0,213 W_{\phi}^{1,5} q^{0,5} H_{cm}^{0,6}, \quad \text{де}$$

$$q - \text{щільність зрошення, м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}, \quad q = 3,6 W_{\phi} m = 3,6 \cdot 8,39 \cdot 2,0 = 60,41, \\ \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$$

m – питоме зрошення, л рід/м³ газу,

H_{cm} – статична висота насадки, мм, 100мм.

$$K_{oz} = 0,213 W_{\phi}^{1,5} q^{0,5} H_{cm}^{0,6} = 0,213 \cdot 8,39^{1,5} \cdot 60,41^{0,5} \cdot 100^{0,6} = 637,64 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{Г} \cdot \text{мм} \cdot \text{рт.ст.}$$

Для узгодження розмірностей при коефіцієнтах масопередачі слугує вираз (74):

$$K_F = 0,97(273 + 250)637,64 = 323481,15 \text{ м/год}$$

Тоді:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{K_F}{W_{\phi}}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{323481,15}{3600 \cdot 8,39}\right) = 0,99998$$

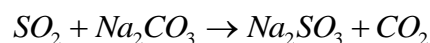
За заданою концентрацією SO₂ в газі та його витратою, відомим способом визначають масу діоксида сірки, яка поступає на вловлення, кг/год. Визначаємо об'єм SO₂:

$$1000 \text{ л/м}^3 - 100\%$$

$$\alpha_1 - 0,17\%$$

$$V_{SO_2} = \alpha_1 = \frac{1000 \cdot 0,17}{100} = 1,7 \text{ л/м}^3$$

Визначаємо масу двоокису сірки:



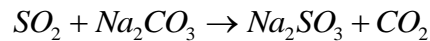
$$C_{SO_2} = \alpha_2 = \frac{64 \cdot 1,7}{22,4} = 4,86 \text{ Г/м}^3$$

$$G_{SO_2} = Q \cdot C_{SO_2} = 50000 \cdot 4,86 = 243000 \text{ Г/год} = 243 \text{ кг/год}$$

Розраховуємо кількість SO_2

Виходячи з розрахованої ефективності вловлювання, знаходять кількість поглинутого SO_2 , Na_2CO_3 , необхідного для вловлювання даної кількості SO_2 , беремо до уваги, що 1кмоль SO_2 поглинається 1 кмоль CO_3

$$G^{yt}_{SO_2} = Q \cdot G_{SO_2} = 243 \cdot 0.99998 = 242.995 \text{ кг/год}$$



64кг – 106кг

$$242,995 \quad - \quad \alpha_3$$

$$C_{Na_2SO_2} = \alpha_3 = \frac{242.995 \cdot 106}{22.4} = 1149.89 \text{ кг/год}$$

За зміну необхідність у карбонаті складе:

$$G^{змінa}_{Na_2SO_2} = \alpha_3 \cdot 8 = 1149.89 \cdot 8 = 9199,12 \text{ кг/зміну}$$

Визначаємо необхідність у технічній соді:

$$G^{змінa}_{содa} = \frac{G_{Na_2CO_3}}{0.92} = \frac{9199.12}{0.92} = 9999.04 \text{ кг/зміну}$$

Розраховуємо масу розчину, що містить 5%соди:

$$9999,04 \cdot 5\%$$

$$\alpha_4 - 100\%$$

$$Cp - ну = \alpha_4 = \frac{9999,04 \cdot 100}{5} = 199980,87 \text{ кг}$$

В разі содового методу очистки замість твердого продукту визначають ємність бака, m^3 , необхідну для забезпечення розчином роботи устави за одну зміну

$$V = \frac{G_{p-ну}}{\rho_{p-ну}} = \frac{199980,87}{1250} = 159,98, m^3. \text{ Приймаємо } V=160 m^3$$

Розраховуємо розміри баку:

$$V = h \cdot f,$$

$$f = 0.785 \cdot d^2$$

Задано $h/d = n = 0.75$

$$V = h \cdot f = 0.785d^2 \cdot 0.75d = 0.58875d^3,$$

Звідси:

$$d = \sqrt[3]{\frac{V}{0.58875}} = 6.48 \text{ м. Приймаємо } d=6.5 \text{ м, тоді } h=4.875 \text{ м}=4,9 \text{ м}$$

Визначаємо висоту бака з 5% запасом $H=5,1 \text{ м}$ Приймаємо 5 м

5.4 Розрахунок устаткування, що застосовується при нейтралізації

промислових стічних вод

Освітлювачі зі зваженим осадом

Розрахунок освітлювачей робиться за даними технологічних досліджень.

При їхній відсутності параметри можна приймати по табл.5.1.

Таблиця 5.1 - Параметри для розрахунку освітлювача зі зваженим осадом

$C_{п},$ г/м ³	$v,$ мм/с	Концентрація шламу, г/м ³ , при часі ущільнення, год			Коеф. розподілу води, k
		4	6	8	
100-400	0,6-1	21500	24000	25000	0,8-0,7
400-1000	0,8-1,1	25000	27000	29000	0,7-0,65
1000-2500	1-1,2	31000	33000	35000	0,64-0,6

Площа зони освітлення, м²:

$$F_{\text{осв}} = q \cdot k / 3,6v, \quad (4.28)$$

де q - витрата води, м³/год;

k - коефіцієнт розподілу води між зонами освітлення і відділення осаду;

v - розрахункова швидкість висхідного потоку в зоні освітлення, мм/с.

Площа зони відділення осаду, м²:

$$F_{\text{отд}} = q (1 - k) / 3,6v. \quad (4.29)$$

Загальна площа освітлювача, м²:

$$F = F_{\text{осв}} + F_{\text{отд}}. \quad (4.30)$$

Кількість освітлювачів:

$$N = F / F_1, \quad (4.31)$$

де F_1 - площа одного освітлювача, не більш 100...150 м².

При кількості освітлювачів менше шести передбачають один резервний.

Розміри освітлювача в плані вибираються конструктивно.

Обсяг зони накопичення осаду, м³:

$$W_{м.} = \frac{t_H q (C_n - C_K)}{N C_{\dot{u}o}}, \quad (4.27)$$

де t - час накопичення осаду, не менш бгод при відсутності згущувачів, і 2...3 години при наявності згущувачів;

C_H , C_K , $C_{\text{ш}}$ - відповідно початкова, кінцева концентрації суспензії і концентрація шламу, табл. 5.1.

Висота шаруючи зваженого осаду h_2 від 2 до 2,5 м. Низ вікон, що приймають осад, розташовують на 1...1,5 м вище переходу похилих стінок зони зваженого осаду освітлювача у вертикальні. Кут між похилими стінками нижньої частини зони зваженого осаду приймають 60...70°. Відстань між збірними лотками чи трубами в зоні освітлення не більш 3м. Загальна висота освітлювача, м:

$$H_{\text{осв}} = h_1 + h_2 + h_3, \quad (4.28)$$

де h_1 - висота шару, де спостерігається перевищення розрахункової швидкості висхідного потоку, 0,5...1 м;

h_3 - висота зони освітлення, 2...2,5 м.

Площа вікон, що приймають осад, в одному освітлювачі, м²:

$$F_{\text{ок}} = q (1 - k) / (N v_{\text{ок}}), \quad (4.29)$$

де v_{OK} - швидкість води в вікнах, що приймають осад, 0,01...0,015 м/с.

Загальна довжина вікон з кожної сторони, м:

$$l_{OK} = F_{OK} / 2h_{OK}, \quad (4.30)$$

де h_{OK} - висота вікон, 0,3...0,5 м.

Збір проясненої води з осадеуцілювача здійснюється затопленими дірчастими трубами, розташованими не менш чим на 1,5 м вище верха вікон, що приймають осад. Діаметр труб для відводу проясненої води повинний забезпечувати швидкість руху води в них не більш 0,5 м/с, швидкість входу в отвори не менш 1,5 м/с, діаметр отворів 15...20 мм. Розподіл води здійснюється дірчастими трубами. Швидкість руху води в трубах 0,5...0,6 м/с, швидкість виходу води з отворів 1,5...2 м/с, діаметр отворів не менш 25 мм.

Втрати напору, м, у перфорованих розподільних і збірних трубах і жолобах для відводу води й осаду визначають по формулі:

$$h = \zeta \cdot v^2 / 2g. \quad (4.31)$$

Коефіцієнт гідравлічного опору:

- для розподільної труби з отворами:

$$\zeta = 1 + 2,2/k_{\Pi}^2; \quad (4.32)$$

- для збірної труби:

$$\zeta = 3,3 / k_{\Pi}^{1,8}; \quad (4.33)$$

- для збірного жолоба,

$$\zeta = 3 + 3,2/k_{\Pi}^{1,7}, \quad (4.34)$$

де k_{Π} - коефіцієнт перфорації - відношення сумарної площі отворів до площі поперечного перерізу чи труби жолоби.

Втрати напору в шарі зваженого осаду 0,01...0,02 м.вод.ст. на 1 м його висоти.

Задача 8

Розрахувати геометричні розміри та коефіцієнт гідравлічного опору освітлювача зі зваженим осадом за умов, наведених у таблиці з вихідними даними.

Таблиця – Вихідні дані до задачі 8

№ п/п	Витрата води, м ³ /добу	Коеф. розподілу води, k	Швидкість висхідного потоку, v, мм/с	Початкова концентрації суспензії, C _п , г/м ³	Ступінь освітлювання, η, долі
1	2	3	4	5	6
1	150000	0,74	0,72	240	0,75
2	325000	0,7	0,9	726	0,88
3	1000000				0,93
4	625630				0,79
5	750000				0,77
6	240000				0,91
7	258000				0,86
8	360000				0,79
9	500000	0,68	1,0	900	0,83
10	180000				0,90

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тимонин, А.С. Основы конструирования и расчеты химико-технологического и природоохранного оборудования [Текст]: справочник / А.С. Тимонин. –Калуга: Изд. Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 1. – 852 с.; Т. 2. – 1028 с.; Т. 3. – 968 с.
2. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст]: пособие по проектированию / под ред. Ю.И. Дытнерского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1991. – 496 с.
3. Теоретичні основи та техніка захисту повітряного басейну [Текст] : метод. вказівки до виконання курсового проекту та лабораторних робіт для студ. ЗДІА напряму 6.040106 "Екологія, охорона навкол. середовища та збалансоване природокористування" / Г. Б. Кожемякін, К. В. Белоконь ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2011. - 115 с.
4. Теоретичні основи та техніка захисту водного басейну [Текст] : метод. вказівки до виконання курсового проекту та лабораторних робіт для студ. ЗДІА напряму 6.040106 "Екологія, охорона навкол. середовища та збалансоване природокористування" / Г. Б. Кожемякін, К. В. Белоконь ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2011. - 95 с.
5. Химические методы очистки газов: Методические указания к лабораторному практикуму [Текст] : Для студ. ЗГИА спец. МЧМ специализации "ОТиЭМП" днев. формы обучения / Ю. С. Павлюк ; ЗГИА. - Запорожье : ЗГИА, 2004. - 20 с.
6. Хімічні методи очистки газів [Текст] : Для студ. ЗДІА спец. 7.090401 спеціалізації "Екологічний аудит та охорона навколишнього середовища" всіх форм навчання : конспект лекцій / Ю. С. Павлюк ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2005. - 99 с.
7. Химические методы очистки газов: Методические указания к практическим занятиям [Текст] : Для студ. ЗГИА спец. МЧМ,

- специализации "ОТ и ЭМП" днев. формы обучения / Ю.С. Павлюк ; ЗГИА. - Запорожье : ЗГИА, 2003.
8. Амелин, А.Г. Производство серной кислоты [Текст]: учебник / А. Г. Амелин, Е. В. Яшке. – М. : Высшая шк., 1974. – 220 с. , Яшке Е.В. Производство серной кислоты [Текст]: учебник для проф.-техн. учеб. заведений / А. Г. Амелин, Е.В. Яшке. – М. : Высшая шк., 1974. – 220 с.
 9. Яковлев, С.В. Очистка производственных сточных вод [Текст]: / С.В. Яковлев. - М.: Стройиздат, 1985. - 330 с.
 10. Яковлев, С.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий [Текст]: / С.В. Яковлев. - М.: Стройиздат, 1990. - 505 с.
 11. Рамм, В.М. Абсорбция газов [Текст] / В.М. Рамм. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Химия, 1976. - 655 с.